

циты (в том числе их биотитсодержащие разности) характеризуются повышенными содержаниями массивного ксеноморфного в нерудных прослоях пирита; в) в силикатно-магнетитовых кварцитах преобладающим морфогенетическим типом является ксеноморфный пирит в рудных прослоях; г) магнетитовые железистые кварциты отличаются повышенным содержанием пирита ксеноморфного пирита. В целом среди выделенных морфогенетических типов сульфидов преобладают ксеноморфные пириты и халькопириты, а так же пирротины в виде сростков с магнетитом.

Особый интерес представляют вросстки сульфидов в магнетите, поскольку этот минерал является главным в технологии получения концентрата. Во всех разновидностях кварцитов ведущим сульфидом является пирит различных кристалломорфологических типов.

Выполненные исследования состава сульфидных включений в главном продукте концентрата-магнетите Стойленского и Лебединского месторождений позволили выявить следующие особенности: 1) среди сульфидов преобладает пирит и пирротин; 2) широкое развитие этих сульфидов требует выбора в пределах действующих рудников железистых кварцитов с минимальным содержанием сульфидов, а с другой стороны организовать складирование сульфидсодержащих пород и руд в качестве одного из источников Au и Pt.

Литература

1. Голышкин Н.И., Кононов Н.Д., Орлов В.П. и др. Железные руды КМА / Под ред. В.П. Орлова, И.А. Шевырева, Н.А. Соколова. // М.: ЗАО «Геоинформмарк» 2001 – С. 616.

2. Чернышов Н.М. Платиноносные формации Курско-Воронежского региона. - Воронеж: Изд-во Воронежского ун-та, 2004. – 448 с.

3. Чернышов Н.М., Коробкина Т.П. Особенности распределения и формы концентрирования платиноидов и золота в железистых кварцитах Лебединского месторождения КМА // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. Геол. – 2005. - № 1. С. 140-152.

4. Чернышов Н.М., Кузнецов В.С., Резникова О.Г. О золотоносности пород и руд Стойленского месторождения // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. Геол. – 2009. № 1. – (в печати)

От стабильной водной дисперсии графеновых фрагментов к вариации текстурных характеристик шунгитового углерода

Рожкова Н.Н.

Учреждение РАН Институт геологии Карельского научного центра РАН,
г. Петрозаводск, e-mail: rozhkova@krc.karelia.ru

Введение

Высокоразвитая поверхность наночастиц углерода (НЧ) определяет их высокую активность и большие скорости в обменных реакциях массо- и теплопереноса по сравнению с микро- и макро- частицами. Однако более активные НЧ легко агрегируют уже на стадии формирования. С этой проблемой пришлось столкнуться при разработке углеродных материалов нового поколения, к которым относятся фуллереноподобные НЧ, нанотрубки, луковичные НЧ и наноалмазы, а также НЧ углерода шунгитов [1,2]. Поэтому для эффективного использования наноуглерода необходимо определить условия стабилизации НЧ в различных средах. Решение фундаментальных и прикладных задач агрегации и стабилизации НЧ в воде, водорастворимых полимерах и биополимерах особенно важно в связи с перспективами биомедицинского применения НЧ. Эти задачи включают изучение физической природы сил дальнего и парного взаимодействия между высокомолекулярными составляющими, включая фуллерены, их кластеры, также как основные (минимальные) структурные элементы шунгитового углерода (ШУ). Эти силы ответственны за термодинамическую и/или кинетическую устойчивость водных дисперсий НЧ углерода, и могут изменяться при изменении состава дисперсионной среды, добавки ПАВ или ионов электролитов, а также при изменении термобарических условий и диэлектрических свойств среды [3,4].

НЧ углерода играют важную роль в биологических и геохимических процессах, влияют на экологическую обстановку, являясь строительным материалом почв и базовым элементом органических отходов. Несмотря на высокую активность НЧ, которая проявляется даже при микроколичествах, идентифицировать присутствие некристаллического углерода в воде существующие методы не позволяют [5].

Во многих потенциальных применениях НЧ углерода изучают в форме водных дисперсий. Однако для большинства синтетических НЧ (фуллеренов, фуллеренсодержащей сажи, нанотрубок, наноалмазов) устойчивые дисперсии могут быть получены только при модифицировании НЧ, например с помощью поверхностных кислородсодержащих групп [2,7].

Сравнительный анализ НЧ углерода шунгитов, фуллеренов и наноалмазов в устойчивых водных дисперсиях показал их морфологическое подобие [8]. Это позволило контролировать агрегацию кластеров ШУ и определить его минимальный структурный фрагмент.

Наноразмерные элементы ШУ достаточно подвижны в различных по природе средах. Этим определяется плохая воспроизводимость свойств порошка шунгитов с частицами микронных размеров, а также нестабильность свойств композиционных материалов, в которые вводился порошкообразный шунгитовый наполнитель. НЧ могут высвободиться с различных уровней в зависимости от условий переработки шунгитсодержащего материала [9].

Наибольший интерес представляет изучение подвижности минимального структурного фрагмента (менее 1 нм) ШУ и анализ свойств агрегатов, образующихся при структурировании этих фрагментов в различных условиях, прежде всего в воде, что позволит моделировать формирование ШУ в природе и управлять его свойствами во вновь создаваемых материалах.

Объекты и методы

Структурные и текстурные характеристики ШУ исследовали в серии экспериментов на высокоуглеродистых шунгитовых породах (шунгитах I разновидности) месторождений Шуньга, Максово, Нигозеро, Чеболакша [10].

Водные дисперсии получали из порошка (частицы < 40 мкм) шунгита I разновидности (Шуньга) при ультразвуковой обработке [11]. Концентрация НЧ углерода в дисперсии после фильтрации и центрифугирования составляла 0.1 мг/мл. Средний размер частиц в устойчивой водной дисперсии по данным динамического светорассеяния составлял 50 нм [12].

Высушенная дисперсия была проанализирована с помощью просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции. Размер частиц ШУ составил 10-100 нм [13].

Морфологию пленок, полученных при высушивании водных дисперсий шунгитового наноуглерода, изучали с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), используя в качестве подложки пиролитический графит [14].

ЯМР ^{13}C и ^1H высокого разрешения в твердом теле были применены к исходным порошкам и высушенным дисперсиям ШУ. Были использованы данные по моделированию спектров фуллеренолов и экспериментальные результаты, полученные на наноалмазах. Масса основных структурных элементов, образующих дисперсии была определена с помощью время пролетного массспектрометра MALDI-TOF [15].

Методы малоуглового рентгеновского (МУРР) и нейтронного рассеяния (МУНР) позволили охарактеризовать изменение структурных параметров ШУ в диапазоне углов 0.5-10 $^\circ$ при различных воздействиях на углерод (МУРР) [10] и подтвердить двухуровневую структурную иерархию с минимальными (основными) структурообразующими фрагментами < 1 нм (МУНР) благодаря методу контрастирования. Этот же прием позволил подробно описать пористую структуру высокоуглеродистых шунгитов [16].

Адсорбционные методы были использованы для характеристики текстуры исходных шунгитов разновидности и высушенных водных дисперсий. Эти работы были проведены на химическом факультете МГУ [17].

Результаты

Реструктурирование-модифицирование наноструктурных элементов ШУ наблюдается при различных внешних воздействиях, что свидетельствует о метастабильности структуры. Например,

при термообработке и измельчении шунгитов образуются полиэдрические частицы размером десятки нанометров в результате слияния многослойных глобул 6-10 нм, имеющих внутреннюю пору [8].

Предложена модель двухуровневой структурной организации ШУ [10, 16]. Агрегаты размером десятки-сотни нм описаны с помощью АСМ и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭВМР) – в диапазоне размеров от единиц до десятков нм, состоят из фрагментов менее 1 нм. Структурная иерархия ШУ показана на схеме рис. 1.

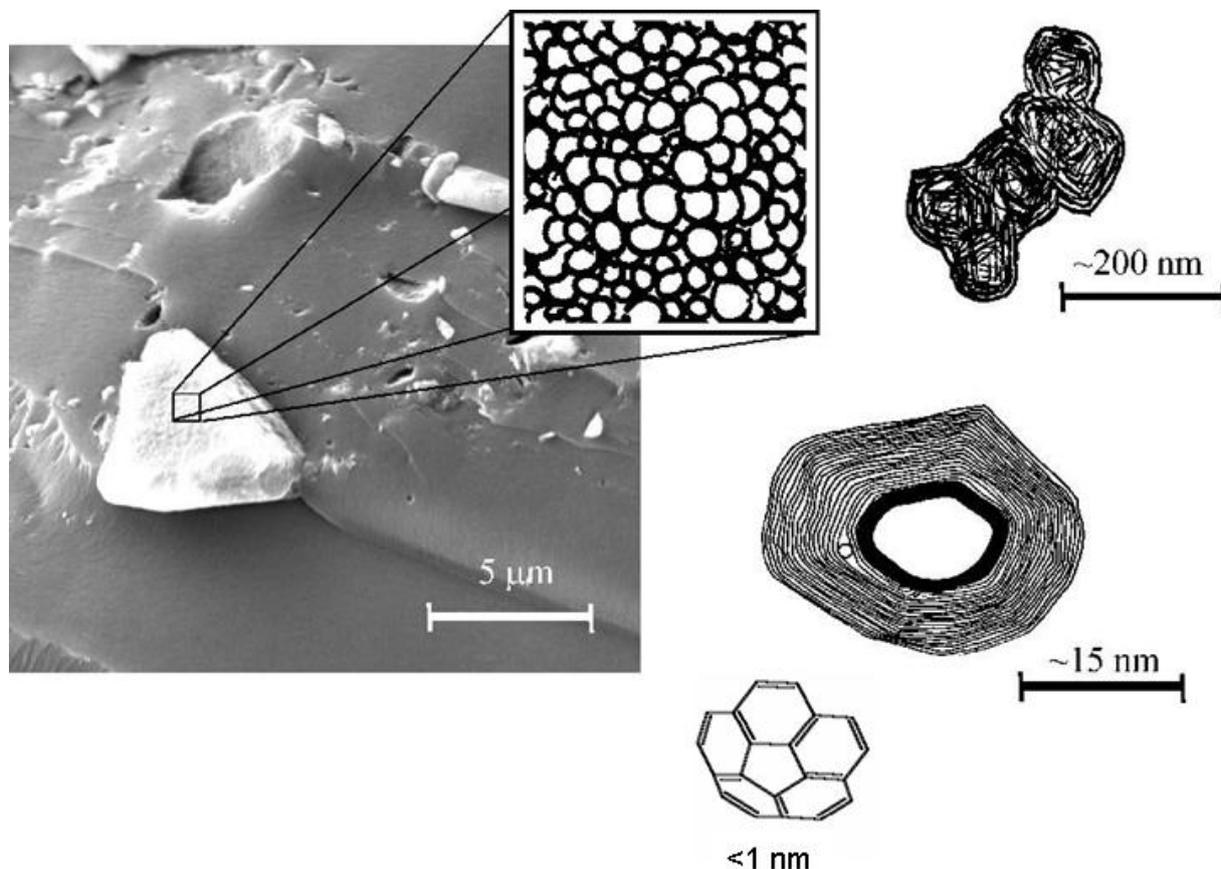


Рис. 1. Схематическое изображение двухуровневой агрегации наночастиц шунгитового углерода.

Спектр ЯМР ^{13}C высокого разрешения ШУ существенно изменяется при переводе наночастиц в воду. Наблюдается смещение основного пика в высокопольную часть спектра (при 116 ppm). Сравнение полученных различных углеродных структур с переходными sp^2 и sp^3 формами гибридизации позволяет сделать вывод относительно базовой структуры ШУ как изогнутой графеновой плоскости, напоминающей «чашку» (см. схему на рис. 1) [2].

Используя экранирующее влияние протона на углеродное ядро, метод кросс-поляризации позволил оценить расстояние между атомом углеродом наночастицы и атомом водорода, которое составило ~ 0.8 нм.

Спектр ЯМР ^1H , полученный от образца ШУ, высушенного из водной дисперсии, состоящий из двух узких пиков 0.40 и 3.16 ppm, характеризует обменное взаимодействие молекул воды с ШУ: с образованием комплексов (0.40 ppm) и адсорбированной воды (3.16 ppm).

Масс-спектр водной дисперсии ШУ имеет максимум интенсивности при ~ 284 m/z, что соответствует массе основного элемента в дисперсии, практически совпадает с данными, полученными при лазерной абляции исходного шунгита (Шунига) [15].

Дипольный момент, определенный на разбавленных растворах наночастиц ШУ в толуоле и бензоле составляет $\sim 6.5\text{D}$. Высокое значение дипольного момента позволяет объяснить активность и структурирующую способность ШУ в различных средах [18].

Формирование сетки наноразмерных агрегатов при осаждении из водной дисперсии ШУ исследовали с помощью МУРР и АСМ. Рост интенсивности сигнала, соответствующего размерности рассеивателя ~ 0.5 нм (при $2\theta_{Вг}=17\theta$), а также уменьшение фрактальной размерности с 2.2 для исходного до 1.8 после обработки водяным паром, получены с помощью МУРР. Кластеры двух размеров преобладают в пленке, осажденной из водной дисперсии (4.7 нм, 7.7 нм) и > 30 нм по данным МУРР и АСМ. Эти размеры совпадают с размерами глобул и их агрегатов ранее полученные для исходного шунгита [14]. См. рис.2.

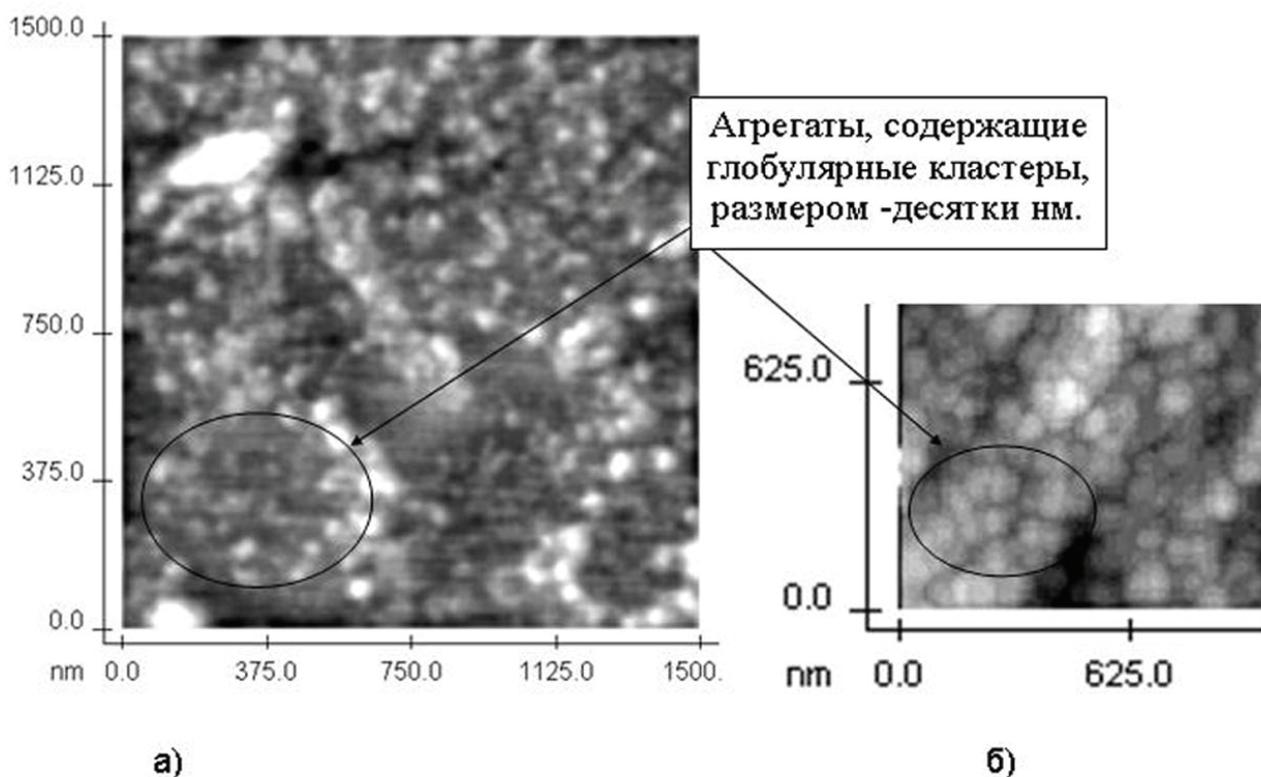


Рис. 2. АСМ изображение: (а) водной дисперсии наночастиц шунгитового углерода, осажденных на графитовой подложке, (б) скола исходного шунгита (Шуньга).

Несмотря на различие величин удельной поверхности и пористости шунгитов различных месторождений, средний диаметр пор всех образцов имеет близкие значения 5-7 нм (табл.1). Эти значения коррелируют со стадией агрегации наночастиц при высушивании устойчивой водной дисперсии, охарактеризованной с помощью МУРР.

Адсорбционные характеристики природных шунгитов в сравнении с шунгитовым углеродом, осажденным из устойчивой водной дисперсии

Образцы шунгита	Удельная поверхность, m^2/g^*	Объем пор, cm^3/g	Средний размер пор, нм	Размер пор, нм ДР**
Шунгит (Шуньга)	25.9	0.03	2.6	2.6
Шунгит (Чеболакша)	19.7	0.07	3.0	2.9
Шунгит (Нигозеро)	325.0	0.44	2.5	3.1
ШУ после водной дисперсии	325.4	0.45		

* Метод БЭТ; **ДР – по Дубинину-Радушкевичу.

Текстурные особенности Нигозерского шунгита полностью воспроизводятся при высушивании устойчивой водной дисперсии наночастиц шунгитового углерода (табл.).

Выводы

Непланарный графеновый фрагмент (<1 нм) – минимальный структурный элемент углерода шунгитов, благодаря своему размеру и кривизне поверхности обладает достаточной полярностью для образования комплексов с водой, что позволяет стабилизировать в воде подвижные нанокластеры.

Перевод ШУ в форму стабильной водной дисперсии – один из видов его активации. В тоже время, он позволяет консервировать наночастицы, т.е. сохранить важные свойства ШУ, например, пористость и адсорбционные свойства. Адсорбционные свойства порошка, полученного при высушивании водной дисперсии ШУ (Шунга), изменяются до показателей, характеризующих текстуру шунгита (Нигозеро), сформировавшегося в результате гидротермального преобразования углерода.

Работа поддержана грантами ОНЗ РАН-5 и SI Visby project 00996/2008.

Литература

1. *Osawa E.*, Monodisperse single nanodiamond particulates//Pure & Appl. Chem.2008. V.80. P.1365-1379.
2. *Рожкова Н.Н., Грибанов А.В.* К вопросу об основном структурном элементе шунгитового углерода // Минералогия, петрология и минерагения докембрийских отложений Карелии. Петрозаводск 2007. С. 6-89.
3. *Deguchi S., Allargova R.G., Tsujii K.*, Stable Dispersions of Fullerenes, C60 and C70 in Water. Preparation and Characterization. Langmuir. 2001. V.17.P. 6013-6017.
4. *Топоров Г.Н., Семенов В, Елисеева Р.А., Хачатурьян Т.К., Татаренко В.А.* Получение коллоидно-графитовых препаратов без стабилизирующих добавок // Коллоидный журнал.1978. Т. 40, № 3.С. 575-577.
5. *Prilutski Yu., Durov S., Yashchuk V.* Theoretical Predictions and Experimental Studies of Self-Organized C60 Nanoparticles in Water Solution and on the Support, Eur. Phys.J. D. 1999.P. 341-348.
6. *Ozawa M., Inakuma M., Takahashi M., Kataoka F., Kruger A., Osawa E.* Preparation and Behavior of Brownish, Clear Nanodiamond Colloids Adv.Mater. 2007.V 19.P.1201-1206.
7. *Osswald S., Yushin G., Mochalin V., Kucheyev S.O., Gogotsi Y.* Control of sp²/sp³ Carbon Ratio and Surface Chemistry of Nanodiamond Powders by Selective Oxidation in Air, //J.Am.Chem. Soc. 2006. V.128. P.11635-11642
8. *Zaidenberg A.Z., Rozhkova N.N., Kovalevski V.V., Lorents D.C., Chevallier J.* Physical chemical model of fullerene-like shungite carbon// Mol. Mat. 1996. V.8. P. 107-110.
9. *Rozhkova N.N.* Role Fullerene-like structures in the reactivity of Shungite carbon as used in New Materials with advanced properties. E. Osawa (Ed)/Perspectives of Fullerene Nanotechnology, Kluwer Academic Pub. Dordrecht, 2002.P.237-251.
10. *Рожкова Н.Н., Голубев Е.А., Сиклицкий В.И., Байдакова М.В.* Структурная организация шунгитового углерода./ Ред. П.А. Витязь и др. Сб. Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Мн.: ИТМО БАН. 2005. с.100-107.
11. *Рожкова Н.Н., Андриевский Г.В.* Фуллерены в шунгитовом углероде.//Сб. научных трудов Ред. В.А. Пилипенко, Н.А. Поклонский, Минск:БГУ, 2000. С.63-68.
12. *Rozhkova N.N., Emel'yanova G.I., Gorlenko L.E., Lunin V.V.* Stabilization conditions of carbon nanoclusters in water//Karbo, 2007.V.111.P.7330-7334.
13. *Рожков С.П., Ковалевский В.В., Рожкова Н.Н.* Фуллеренсодержащие фазы, получаемые из водных дисперсий наночастиц углерода. //Журн. физ. химии. 2007. т. 81, № 5, с.1-8.
14. *Голубев Е.А., Рожкова Н.Н., Филиппов В.Н.* АСМ-исследование агрегатов углеродных наночастиц из водных коллоидных растворов шунгитов и фуллеренов // Поверхность, 2007. № 10. С. 47-52.
15. *Rozhkova N.N., Griбанov A.V., Khodorkovskii M.A.* Water mediated modification of structure and physical chemical properties of nanocarbons//Diamond and related materials. 2007.V.16.P. 2104-2108.
16. *Avdeev M.V., Tropin T.V., Aksenov V.L., Rosta L., Garamus V., Rozhkova N.N., Pore structures in shungites as revealed by small-angle neutron scattering.// Carbon. 2006. V.44. P.954-961.*
17. *Рожкова Н.Н., Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Лунин В.И.* Шунгитовый углерод и его модифицирование//Рос.Хим.Ж.2004, т. XLVIII, № 5. С. 107-115.
18. *Gladchenko S.V., Rozhkova N.N., Tupolev A.G., Malinovskaya V.P., Khairyllin A.R., Griбанov A.V.* Dipole Moment of Fullerene and basic Structural Unit of Shungite Carbon//Abstracts 6-th International Symposium "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems". St.Petersburg, 2008, 28.