

СРАВНИТЕЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ АТОМОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГРАФИТОВЫХ СЛАНЦАХ

Теоретический подход, основанный на квантовой механике, применен к рассмотрению процессов диффузии атомов благородных металлов (платины, палладия и золота) и их накопления в графите. Показано, что атомы платины и палладия могут легко мигрировать по графиту. Они могут закрепляться на структурных дефектах и накапливаться, притягиваясь друг к другу, формируя плоские кластеры. Атомы золота не проникают внутрь слоев графита, а связываются на краях разломов графита, формируя трехмерные частицы.

Ключевые слова: благородные металлы, графит, сланцы, наночастицы, накопление, моделирование.

Введение

В последние годы на юге Дальнего Востока России обнаружен новый тип золото-платиноидной минерализации, приуроченный к графитизированным породам позднекембрийского-раннепалеозойского возраста, имеющим большую площадную распространенность в Приморском и Хабаровском краях.

Указанные породы содержат до 20% и более углерода в виде графита, сульфиды в них практически отсутствуют. Этим они значительно отличаются от сходных и хорошо изученных черносланцевых месторождений (Мурунтау, Наталка, Сухой Лог и др.), содержащих углерод в виде органических соединений и включающих благородные металлы в самородной форме в ассоциации с сульфидами и кварцем.

Методом окислительного фторирования с последующим анализом на ИСП-АЭС определен широкий спектр благородных металлов в рудах изученных объектов: Au-0.021-3.57, Ag-0.2-4.41, Pt-0.04-3.56, Pd-0.02-0.55, Ir-0.002-0.055, Os-0.011-0.09, Ru-0.007-0.2, Rh-0.001-0.74 г/т. Физические методы анализа - ионная масс-спектрометрия и нейтронно-активационный анализ, не требующие химподготовки, показали в тех же пробах более высокие концентрации: Au до 17.8, Pt до 18.55, Pd до 6.67 г/т. Эта разница отражает существенные потери благородных металлов притермоокислительном разложении графитсодержащих проб в результате эмиссии летучих металлоорганических соединений.

Принципиальная новизна этого типа руд заключается в том, что они содержат значительные количества благородных металлов на уровне промышленного содержания, образующие металлорганические кластеры, входящие в состав графита на наноуровне. Рассеянная атомарно-молекулярная минерализация может формироваться как при метаморфизме осадочных пород обогащенных благородными металлами насыщенными углеродом, так и при графитизации уже сформированных сланцев. Наложение последующих метаморфических процессов приводит к образованию самородных видимых форм золота и платиноидов (Ханчук и др., 2004; 2007; 2010).

Решение проблемы концентрирования благородных

металлов и их извлечения из высокоуглеродистых образований оживит интерес к месторождениям графита, широко распространенным на территории России. В конечном итоге реализация указанных исследований позволит перевести золото-платиноидно-графитоносные руды в разряд потенциально-промышленных источников благородных металлов XXI века. Однако до сих пор нет ясности о самой природе появления золота и платиноидов в углеродных минералах и механизмах его накопления. Данная проблема касается поведения вещества на атомарном и наночастичном уровне, поэтому для ее решения необходимо привлечение аппарата квантовой механики, а именно квантово-механического компьютерного моделирования.

В последние годы появился ряд работ по атомно-массштабному рассмотрению золота, платины и других благородных металлов в контакте с углеродными материалами методами квантовой механики. Однако эти работы преимущественно касаются лишь таких форм углерода как нанотрубки, графены и направлены на решение каталитических задач и задач нанoeлектроники. Природные углеродсодержащие минералы весьма сильно отличаются друг от друга по структуре, что обусловлено как различием в условиях их формирования, так и различным сочетанием примесей и инородных веществ. Однако, поскольку самой устойчивой распространенной формой углерода является графит, то те или иные фрагменты графита входят в структуру всех углеродных минералов. Поэтому в качестве первого приближения естественно рассмотреть поведение благородных металлов в графите.

Проблеме взаимодействия благородных металлов с графитом на квантовом уровне, посвящена недавняя работа (Медков и др.,

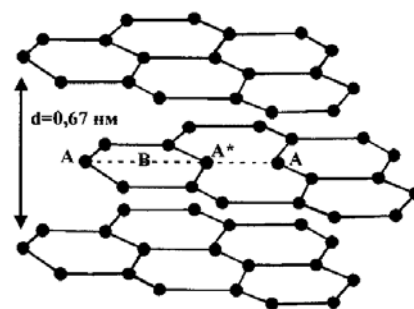


Рис. 1. Расположение атомов углерода в графите. Пунктиром показан путь диффузии атома металла из одной эквивалентной позиции в другую.

2010). В ней методом квантовой химии исследовано взаимодействие модельных кластеров золота, платины и серебра (размером от двух до четырех атомов) с графеновыми фрагментами. В указанной работе не удалось получить надежных количественных данных по энергии взаимодействия благородных металлов с графитом, однако качественно установлено, что механизм взаимодействия металлических кластеров платины с модельными графенами существенно отличается от такового для золота и серебра. В целом, результаты моделирования, проведенного в этой работе, не позволяют утверждать, что в межплоскостных пространствах графита могут содержаться частицы золота и серебра. Что касается платины, то энергия ее взаимодействия оказалась выше, чем у золота и серебра, однако авторы делают вывод о необходимости проведения более точных расчетов для выяснения возможности существования в межслоевом пространстве графита кластеров платины. Именно этой задаче посвящена в основном наша работа.

Метод и детали моделирования

Как известно, графит состоит из сдвинутых относительно друг друга графеновых слоев, находящихся на равновесном расстоянии 0,335 нм так, что слои повторяются через 0,67 нм.

Рассмотрение поведения атомов металлов внутри графита было изучено нами с помощью методов теории функционала электронной плотности (Hohenberg and Kohn, 1964; Kohn and Sham, 1965; Perdew and Wang, 1986) и псевдопотенциала (Cohen and Heine, 1970), реализованных в программном пакете FHI96md (Beckstedte et al., 1977). Для золота и платины Псевдопотенциалы углерода, золота, платины и палладия были вычислены с помощью программного пакета FHI98PP (Fuchs & Scheffler, 1999) и были протестированы на правильное описание их кристаллических решеток и упругих свойств.

Для изучения диффузии атомов металлов и их кластеризации мы использовали суперячейку графита, содержащую три графеновых слоя с 12 гексагоновыми кольцами в каждом. Таким образом, межслойные графитовые пространства с атомами металла в нем отделялось от таких же соседних пространств пустыми межслойными пространствами (Рис. 2).

Энергия связывания атома металла с графитом E_{bind} вычислялась по формуле

$$E_{bind} = E_{tot} - E_{graphite} - E_{atom},$$

где E_{tot} - полная энергия системы, $E_{graphite}$ - энергия графита, E_{atom} - энергия одиночного атома металла. Для изучения диффузии атомов вдоль слоев графита были вычислены их энергии связи в позициях А, В, А* и А, обозначенных на рис. 1, а также в точках между ними, как указано на том же рисунке пунктирной линией.

Поведение платины

Расчеты показали, что энергия связи одиночного атома платины отрицательна во всех точках линии А-В-А*-А, и ее максимальное (по абсолютной величине) значение, достигаемое в точке А, равно 1,82 эВ, что сопоставимо с энергией связи атома Pt (E_{bind} -2,45 эВ) с поверхностью

графена, вычисленной сходным методом (Ishii et al., 2008). Энергетика движения атома Pt по пути А-В-А*-А представлена на рис. 3, из которого видно, что величина энергии активации диффузии атома платины в графите равна 0,20 эВ, что хорошо коррелирует с величиной 0,18 эВ, получено для диффузии платины по поверхности графена (Ishii et al., 2008).

Таким образом, одиночный атом платины может легко перемещаться по межслоевым пространствам бездефектного графита даже при комнатной температуре и примерно с одинаковой вероятностью может находиться в любом его месте. Однако в природных минералах имеется множество дефектов, которые могут играть роль ловушек. Простейшим из таких дефектов является вакансия, т.е. отсутствие в слое графена одного атома углерода. Расчет показывает, что углеродная вакансия действительно захватывает атом платины. Его энергия связи оказывается весьма большой и составляет 7,85 эВ, что превышает энергию когезии металлической платины: экспериментальное значение равно 5,84 эВ (Kittel, 1986), наш расчет дает 6,16 эВ. Энергия связи атома платины с графитом сопоставима даже с энергией когезии графита, расчетная величина которой равна 8,74 эВ (Zavadinsky, 2006), а экспериментальная - 7,37 эВ (Kittel, 1986). Попавший в такую ловушку атом не может мигрировать даже при повышенных температурах: во всяком случае, при тех, при которых графит еще остается стабильным. Такой связанный атом может играть роль центра зародышеобразования для формирования наночастиц платины. Если вблизи атома платины, захваченного вакансионным дефектом, поместить второй атом, то между ними возникает притяжение. Расчет показывает, что энергия связи, приходящаяся на один атом составляет при этом 2,4 эВ, а равновесное расстояние между атомами платины равно 0,26 нм. Для сравнения укажем, что в свободном двухатомном кластере платины межатомное расстояние равно 0,24 нм, а энергия связи 1,65 эВ (Yang et al., 1997). В металлической платине расстояние между соседними атомами равно 0,277 нм, а энергия связи 5,84 эВ (Kittel, 1986).

При добавлении третьего атома (в случае, когда три

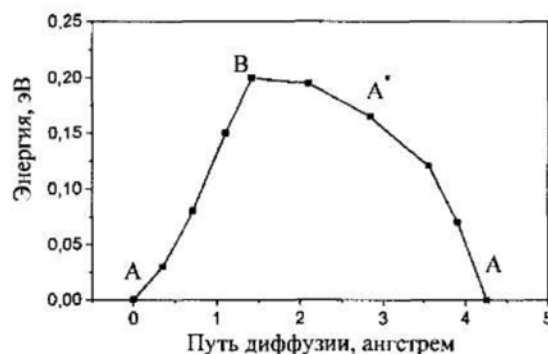


Рис. 3. Энергетика движения атома платины в графите. Буквы соответствуют позициям, обозначенным на рис. 1.

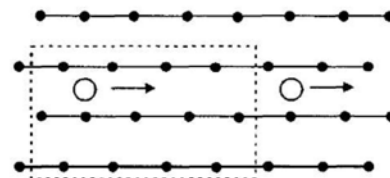


Рис. 2. Схема суперячейки, использованная для моделирования поведения атомов благородного металла в графите. Белый кружок - атом металла.

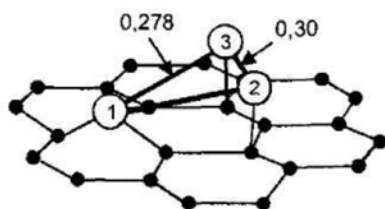


Рис. 4. Схема расположения атомов в трехатомном кластере платины в графите, 1) атом, захваченный углеродной вакансией, 2) и 3) атомы, связанные с закрепленным на вакансии атомом. Показан только один слой графита, расстояния приведены в нанометрах.

ны связей равны 0,278 нм (Yang et al., 1997).

Таким образом, при закреплении одного атома платины на вакансионном дефекте графита вокруг него может формироваться кластер (а затем и наночастица), геометрические и энергетические параметры которого близки к параметрам соответствующего свободного кластера платины. Однако энергия связи, приходящаяся на один атом металла, уменьшается с ростом частицы, поэтому атомам платины оказывается выгоднее поодиночке связываться со всеми дефектами графита. При этом, рост частиц ограничен межслоевым пространством графита и формирование трехмерных микрочастиц платины весьма затруднительно.

Однако в природных графитах в большом количестве имеются и более сложные дефекты, чем одиночные углеродные вакансии. Типичным дефектом является разлом графенового слоя или нескольких слоев (Рис. 5?????), когда атомы металла могут взаимодействовать сразу с несколькими атомами углерода, имеющими ненасыщенные ковалентные связи. Разломы графеновых слоев могут граничить с пустотами (порами) и служить местами возможного формирования микрочастиц металла.

Расчеты показывают, что одиночный атом платины связывается граничным атомом графенового разлома с энергией 5,10 эВ, два атома - с энергией 5,61 эВ (на атом), четыре атома - со средней энергией 5,30 эВ. Во всех этих случаях энергия связи, приходящаяся на атом платины, существенно меньше энергии связи (7,85 эВ) с точечным дефектом вакансионного типа. Т.е. платине выгоднее находиться в межслоевых пространствах графита, нежели накапливаться на краях графитовых разломов.

Поведение золота

В отличие от платины, золото не обладает способностью проникать в межслоевые пространства бездефектного графита. Для помещения туда одного атома золота необходимо затратить энергию 1,87 эВ. (Естественно, при этом нет смысла рассматривать процесс диффузии.) При наличии в графите вакансионного дефекта атом золота может с ним связаться с энергией 2,6 эВ, однако накопление золота вблизи таких дефектов практически невозможно, т.к. для этого атомы золота должны предварительно попасть в бездефектное межслоевое пространство, преодолев барьер высотой 1,87 эВ.

Что касается взаимодействия с краевыми атомами графитовых разломов, то одиночный атом золота связывает-

ся с энергией 3,08 эВ, два атома - с энергией 3,13 эВ (на атом), четыре атома - со средней энергией 3,23 эВ. Во всех этих случаях энергия связи, приходящаяся на атом золота, превышает энергию связи (2,6 эВ) атома золота с точечным дефектом вакансионного типа. Т.е. золоту выгоднее накапливаться на краях графитовых частиц, нежели в межслоевых пространствах. Более того, учитывая, что случай «четыре атома» отвечает конфигурации, в которой четвертый атом золота связан только с атомами А и не имеет прямых Au-C связей, можно заключить, что разрастание металлических частиц золота, закрепленных на краях графитовых частиц выгоднее, чем распределение золота по этим краям в атомарном виде.

Поведение палладия

Случай палладия является промежуточным между случаями платины и золота. Расчетная энергия связи одиночного атома палладия внутри бездефектного графита равна 0,4 эВ, высота диффузионного барьера – 0,38 эВ. С вакансионным дефектом одиночный атом палладия связывается с энергией 5,36 эВ, два атома – с энергией 3,93 эВ (на атом), три атома – 3,75 эВ. С атомами углерода на краях графитовых разломов одиночный атом палладия связывается с энергией 4,4 эВ, два атома – с энергией 3,95 эВ, три атома – с энергией 3,77 эВ. Четвертый атом связывается уже с первыми тремя, образуя металлическую связь. Средняя энергия связи при этом равна 3,1 эВ на атом. Таким образом, палладий, как и платина (в отличие от золота), с большей вероятностью проникает внутрь графита, фиксируясь на его внутренних дефектах в виде одиночных атомов либо малых плоских кластеров, чем образует трехмерные кластеры на краях графитовых разломов.

Влияние кремния

Природные сланцы, как правило, кремний, который может входить в них в различных видах, в том числе и в виде примеси замещения в графите. Наши расчеты показывают, что атом кремния связывается с углеродной вакансией в графите с энергией 8,7 эВ, что практически совпадает с расчетной энергией связи атома углерода (указанной выше) и существенно превосходит энергию связи атома платины, не говоря уже о палладии и тем более золоте. Т.е. свободный кремний может заполнять дефекты графита, не давая атомам благородных металлов аккумулироваться на них. Однако сами атомы кремния, будучи примесями замещения в графите, способны притягивать к себе благородные металлы. В частности, атом платины притягивается к примесному атому кремния с энергией 2,15 эВ, а атом палладия – с энергией 0,58 эВ. Золото же от кремния отталкивается с энергией 2,64 эВ.

Заключение

Квантово-механические расчеты показывают, что атомы платины и палладия могут мигрировать по графиту даже при комнатных температурах. Они могут закрепляться на структурных дефектах и накапливаться, притягиваясь друг к другу, формируя плоские кластеры. Атомы золота не проникают внутрь слоев графита, а связываются на краях разломов графита, формируя трехмерные частицы. Большие величины энергий связи благородных метал-

лов с дефектами графита обуславливают трудности их извлечения из сланцев стандартными методами и требуют поиска новых, нетрадиционных подходов. Учитывая, что примеси кремния в графите понижают энергии связи атомов благородных металлов, добавление кремния в сланцы может оказаться одним из способов решения этой задачи.

Литература

Медков М.А., Ханчук А.И., Войт А.В., Плюснина Л.П., Молчанов В.П., Медведев Е.И. Квантово-химическое исследование взаимодействия кластеров и с фрагментами графенов, моделирующих структуру графита. Доклады РАН. 434, №4. 2010. 518-521.

Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П. Первые данные о золото-платиноидном оруденении в углеродистых породах Ханкайского массива и прогноз крупного месторождения благородных металлов в Приморском крае. Доклады РАН. № 4. 2004. 524-529.

Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П., Медведев Е.И. Благородные металлы в высокоуглеродистых метаморфических породах Ханкайского террейна, Приморье. *Тихоокеанская геология*. 26. 2007. № 1. 70-80.

Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П., Медведев Е.И. Углеродизация и геохимическая специализация графитоносных пород северной части Ханкайского террейна, Приморье. *Геохимия*. 2010. № 2. 115-125.

Ханчук А.И., Диденко А.Н., Рассказов И.Ю., Бердников Н.В., Александрова Т.Н. Графитовые сланцы как перспективный источник благородных металлов на Дальнем Востоке России. *Вестник Дальневосточного отделения РАН*. №3. 2010. 3-12.

Beckstedte M., Kley A., Neugebauer J., Scheffler M. Density functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics. *Comp. Phys. Commun.* 107. 1997. 187-205.

Cohen M.L., Heine V. Pseudopotential theory of cohesion and structure. In: Ehrenreich H., Seitz F., Turnbull D., editors. *Solid State Physics*, New York: Academic Press. 24. 1970. 38-249.

Fuchs M., Scheffler M. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density functional theory. *Comp. Phys. Commun.* 119. 1999. 67-165.

Hohenberg H., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* 136. 1964. B864-B871.

Ishii A., Yamamoto M., Asano H., Fujiwara K. DFT calculation for adatom adsorption on graphene sheet as a prototype of carbon nano tube functionalization. *Journal of Physics: Conference Series*. 100. 2008. 052087-052090.

Kittel C Introduction to Solid State Physics, 6th ed. Wiley, New York, 1986.

Kohn W., Sham J.L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 140. 1965. A1133-A1138.

Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy. *Phys. Rev. B*. 33. 1986. 8800-8802.

Yang S.H., Drabold D.A., Adams J.B., Ordejon P., Glassford K. J *Phys: Condens. Matter*. 9. 1997. L39-L45.

Zavodinsky V.G. Ab initio simulation of diamond epitaxial growth on copper. *Comp. Mater. Set* 36. 2006. 139-142.

V.G. Zavodinsky, E. A. Mikhailenko, A. I. Khanchuk. **Comparative simulation of the noble metal atoms behaviors in graphite shales.**

A theoretical approach based on quantum mechanics is applied to study diffusion processes of the noble metal atoms (platinum, palladium, and gold) and their accumulation in graphite. It is shown that platinum and palladium atoms can easily migrate within graphite. They can link with structure defects and attract each another, forming plate clusters. Gold atoms do not penetrate into graphite layers but link with edges of the graphite breaks, forming three-dimensional particles.

Keywords: noble metals, graphite, shales, nanoparticles, accumulation, simulation.

Виктор Григорьевич Заводинский

д. физ.-мат. н., профессор. Директор Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН. Научные интересы: материаловедение, физика конденсированного состояния, нанотехнологии, моделирование процессов и систем на атомном уровне.

680042 Хабаровский край, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская 153. Тел.: (4212)226-956.

Елена Альбертовна Михайленко

к. физ.-мат. н., научный сотрудник Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН. Научные интересы: материаловедение, физика конденсированного состояния, моделирование процессов и систем на атомном уровне.

680042 Хабаровский край, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153. Тел.: (4212)226-956.

Александр Иванович Ханчук

доктор геолого-минералогических наук, академик РАН, директор Дальневосточного геологического института ДВО РАН. Научные интересы: геология и металлогения Тихоокеанского сегмента Земли, благородные металлы в графитизированных породах.

690022 Приморский край, г. Владивосток, просп. 100 летия Владивостока, д. 159. Тел.: (4232)318-323.