

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ

НАНОМИНЕРАЛОГИЯ

Ультра- и микродисперсное состояние
минерального вещества

Ответственные редакторы:

академик Н. П. Юшкин

чл.-кор. РАН А. М. Асхабов

д-р геол.-минер. наук В. И. Ракин



Санкт-Петербург
«НАУКА»
2005

УДК 549
ББК 26.31
Н25

Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. — СПб.: Наука, 2005. — 581 с, 214 ил.

ISBN 5-02-025043-0

Монография посвящена актуальным проблемам современной минералогии — проблемам микро- и ультрамалого масштаба организации минерального вещества. Рассмотрены структурно-морфологические особенности, конституционная специфика и разнообразие минеральных наноструктур и наноиндивидов. Обсуждаются проблемы и пути развития наноминералогии. Особое внимание уделяется анализу форм существования и кластерной самоорганизации вещества на наноуровне, генезису минеральных микро- и наноструктур. Приведены конкретные результаты изучения микроминералов и минеральных ассоциаций, синтеза ультрадисперсных материалов и исследования их свойств и разработки по совершенствованию методов исследования тонкой неоднородности кристаллических структур.

Книга предназначена для широкого круга исследователей естественнонаучного профиля, специалистов в области наук о Земле.

Рецензенты:

профессор, д-р геол.-минер. наук *Б. А. Голдин*,
д-р геол.-минер. наук *С. К. Кузнецов*

ТП 2005-1-126
ISBN 5-02-025043-0

© Коллектив авторов, 2005
© Издательство «Наука», 2005

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
-----------------------	---

Глава 1. Микро- и нанодисперсное состояние минерального вещества

1.1. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества и проблемы наноминералогии (<i>Н.П. Юшкин</i>)	10
1.2. Кватеронный механизм образования наночастиц и ультрадисперсных материалов (<i>А. М. Асхабов</i>).	61
1.3. Размерные зависимости свойств нанокристаллов (<i>М. Н. Магомедов</i>).	91
1.4. Некристаллические наносистемы (<i>М. И. Самойлович, В. А. Петровский, А. Л. Талис, В. С. Крапошин, М. И. Мионов</i>).	112
1.5. Алмазоподобные структуры нового поколения (<i>М. И. Самойлович, В. А. Петровский, А. Л. Талис</i>).	138
1.6. Адсорбофизические поля микро- и нанодисперсных минеральных систем (<i>О. Б. Котова</i>).	154

Глава 2. Микро- и наноминералы

2.1. Наноминералогия платиноидов и геохимические следствия (<i>А. Б. Макеев</i>).	168
2.2. Цепные схемы катионного изоморфизма в карбонатах как проявление нанометрической неоднородности минералов (<i>В. И. Силаев, О. В. Удоратина</i>).	176
2.3. Микроминералогия природных и искусственных серебряноиндиевых фаз (<i>Б. А. Макеев</i>).	203
2.4. Углеродные нанофазы (<i>Т. Г. Шумилова</i>).	210
2.5. Надмолекулярная микро- и наноструктурная упорядоченность в твердых углеродистых веществах (<i>Е. А. Голубев, О. В. Ковалева</i>).	232
2.6. Микрозолото: проблемы минералогии и технологии обогащения (<i>Б. А. Остащенко, И. Х. Шумилов, Т. П. Майорова</i>)	247

2.7. Визуализация коллоидных наночастиц в синем галите (В. П. Лютоев, Ю. В. Глухое, С. И. Исаенко, Е. А. Голубев) .	253
---	-----

Глава 3. Микроминеральные ассоциации

3.1. Аномальная минерализация месторождений золото-палладиевого типа (микроминералогический аспект) {И. Х. Шумилов, Б. А. Остащенко}	261
3.2. Редкоземельные микросфероиды в жильном кварце архейских комплексов Кольской сверхглубокой скважины (КСГС) (В. П. Лютоев, В. Н. Филиппов).	290
3.3. Нанопленки и примазки на поверхности бразильских алмазов (кимберлитовое поле Жуина, Бразилия) (А. Б. Макеев) .	301
3.4. Микроминеральные фазы в высокоуглеродистых шунгитах Карелии (Е. А. Голубев, В. Н. Филиппов).	337
3.5. Влияние надкристаллической организации на состав и структуру парамагнитных центров в серпентине (В. П. Лютоев).	354

Глава 4. Генезис минеральных микроструктур и механизмы формирования микро неоднородностей

4.1. Механизмы формирования микроминеральных ассоциаций в агатах (В. И. Ракин).	377
4.2. Получение и свойства надмолекулярных структур кремнезема (Д. В. Камашев).	417
4.3. Микроструктура импактных стекол {А. Ю. Лысюк, В. П. Лютоев, В. Н. Филиппов}.	438
4.4. Микроструктурные образования в твердых и мягких тканях зубов человека (В. И. Каткова).	458
4.5. Микро- и наноразмерные бактериальные структуры марганцевых агрегатов (Г. Н. Лысюк).	480

Глава 5. Методы исследования микро- и нанообъектов

5.1. Дифракция рентгеновских лучей на слоистых наноструктурах с частичной корреляцией межслоиных гетерограниц (Я. И. Нестерец, В. И. Пунегов).	504
5.2. Синхротронные исследования атомной диффузии в наноструктурах (В. И. Пунегов).	513
5.3. Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и фазовый контраст {А. П. Петраков, В. А. Бушув}.	523
5.4. Оптические методы в определении размеров микрочастиц (Ф.И.Демин).	534
Заключение	544
Литература	547

ПРЕДИСЛОВИЕ

Понятия «дисперсные (и ультрадисперсные) системы», «дисперсные структуры», «дисперсное состояние вещества» и т. п., исходящие из коллоидной химии и физико-химической механики, приобретают в последнее время общенаучное значение, входя в терминологический арсенал не только естественных, но и технических наук.

От изучения поверхностных явлений, возникающих в двухфазных и многофазных гетерогенных системах на границах раздела фаз, и их физико-химических следствий, что составляет предметную суть коллоидной химии, интерес современной науки распространяется на весь мир дисперсных объектов во всем его многообразии, в единстве и взаимодействии с макромиром. Расширяются и расплываются границы представлений о дисперсных объектах. К ним сегодня относятся не только фазоиндивидуализированные малые и сверхмалые частицы с отчетливыми поверхностными ограничениями, но и внутрифазные структурированные элементы (многоядерные соединения, молекулярные и надмолекулярные группировки, кластеры и т. п.), короткоживущие структурные ансамбли, биологические структуры соответствующих размеров и даже продукты нано- и микроинженерии. Другой современной тенденцией является распространение исследований на все более и более глубокие уровни дисперсности, переход от традиционных объектов околомикронной величины, т. е. микрообъектов, к ультрадисперсным объектам (Микро- и нанодисперсные..., 1999).

Одной из ярких примет науки, техники и технологии конца двадцатого—начала двадцать первого столетия стал настоящий шторм нанометрового дискретного материально-

го пространства, изучение и создание систем и структур нанометровой размерности. Исследования приобрели междисциплинарный характер и смыкаются в общее направление, называемое нанонаукой (nanoscience). В рамках традиционных наук прорабатываются соответствующие разделы — нанохимия, или химия наноструктур, нанобиология, нанотехнология, наноинженерия и другие — со своими объектами исследования (наноразмерные индивиды и структуры), четко определяемыми предметом и методологией исследований, специфическим исследовательским инструментарием. Объем новой информации увеличивается стремительно, число публикаций по нанонаукам в последние годы нарастает чуть ли не по экспоненте. Результаты исследований материального наномира практически мгновенно находят техническое воплощение в создании принципиально новых материалов и новых технических устройств. В электронике, например, произошла настоящая нанотехническая революция. Уровень в один нанометр предполагается будет освоен в промышленном масштабе через 5—10 лет.

Среди естественных наук одним из лидеров проникновения в мир наноструктур и наноиндивидов стала минералогия. Наноразмерные объекты входят в исследовательское поле минералогии начала прошлого века с применения рентгеновских методов для изучения структуры минералов. Элементарная ячейка кристаллической решетки — мельчайший строительный блок минеральных структур — измеряется первыми нанометрами, а в верхних пределах наноуровня вблизи границы с микромиром лежат размеры мельчайших минеральных индивидов — минералов глин, кор выветривания, дисперсных фаз природных коллоидов. Однако представление о наноминеральных структурах формировалось на основе косвенных данных, в основном получаемых различными методами спектроскопии (рентгеновской, оптической, ЭПР, ЯМР, ЯКР и др.).

Ситуация резко изменилась в последней четверти XX в., когда появление высокоразрешающей электронной микроскопии открыло возможность прямого наблюдения нанообъектов, а существенный рывок в их изучении обеспечил внедрение в исследовательскую практику относительно простых и дешевых методов туннельной сканирующей и атомно-силовой микроскопии, получивших массовое распространение, а также значительное повышение разрешающей спо-

способности растровой электронной микроскопии. Подобные перспективы открывались в химии, физике твердого тела и в результате тесного взаимодействия минералогии с другими материаловедческими дисциплинами освоения их достижений стала вырисовываться принципиально новая концепция нанодисперсного состояния минерального вещества, быстро сформировавшаяся в новое научное направление — наноминералогия.

Значительную роль в ее становлении и развитии сыграли российские минералоги, в том числе и авторский коллектив предлагаемой монографии. Наноминералогия во вступительном слове на Годичном общем собрании Российской академии наук в марте 1998 г. президент РАН Ю. С. Осипов назвал в качестве одного из важнейших достижений российской науки.

«Оформилось новое научное направление — наноминералогия: изучение особых свойств ультрадисперсных минеральных выделений и минералов со структурой кластеров. В итоге разработаны новые методы извлечения и освоения золота и платиноидов, алмазов, созданы новые матричные материалы для захоронения радионуклеидов» (Осипов, 1998).

В числе пяти академических институтов, где формировалось это новое направление (ИГЕМ, ИПКОН, ИЭМ, АмурКНИИ), был назван и Институт геологии Коми научного центра УрО РАН.

Изучение минералов на микроуровне — это одно из традиционных исследовательских направлений института, развиваемое по крайней мере четыре десятилетия, а в последнее время благодаря оснащению лабораторий современной электронно-микроскопической техникой, атомно-силовыми и туннельными микроскопами, разработке новых методов рентгеновских исследований минералогами и кристаллографами осваивается наноуровень состояния минерального вещества, выясняются механизмы и процессы группировки минералообразующих элементов в зародышевые кристаллические структуры.

Для того чтобы показать и осмыслить некоторые полученные авторским коллективом результаты, организовать их в определенную систему, отражающую структуру и поля охвата микро- и наноминералогии, создать своего рода плацдарм для новых поисков и определиться с задачами и направлениями дальнейших исследований были подготовлены и

изданы две коллективные монографии «Микро- и нанодисперсные структуры...», 1999; «Ультрадисперсное состояние...», 2000.

Не только обобщение полученных данных и создание общей концепции наноминералогии было задачей издания этих монографий, но и консолидация исследовательского коллектива, включающего специалистов разных направлений из всех сыктывкарских исследовательских учреждений Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкарского госуниверситета, Коми государственного пединститута, на разработку проблем нанодисперсного состояния твердого вещества. Эти проблемы стали одним из исследовательских приоритетов в наших исследованиях. Их актуальность определяется не только научной привлекательностью этой неизведанной области, но и запросами практики, в первую очередь начавшимся освоением минеральных месторождений Урала и Тимана, развитием горно-геологических технологий. Наличие большого коллектива ученых различного профиля, имеющих богатый опыт исследований на микро- и наноуровнях, современная приборная база академических и вузовских лабораторий, востребованность результатов стали надежными факторами организации и развития междисциплинарных исследований микро- и наносостояния твердого вещества в рамках целого ряда государственных и академических программ.

За прошедшее с момента издания монографий время были получены новые результаты практически во всех теоретических и экспериментальных направлениях исследований. Кроме того, эти книги были изданы институтским издательством «Геопринт» очень ограниченным тиражом и не получили широкого распространения. Возникла необходимость их обновления и объединения в новую монографию, что и было сделано авторским коллективом.

При проведении исследований и подготовке монографии авторы пользовались консультациями и помощью большого числа российских и зарубежных коллег. Выражаем искреннюю благодарность О. А. Богатинову, Н. С. Бортникову, Р. В. Галиулину, В. И. Кодолову, В. В. Ковалевскому, Ю. Б. Марину, М. И. Новгородовой, Д. Ю. Пушаровскому, М. А. Рязанову, Ю. А. Ткачеву, Я. Э. Юдовичу, Дж. Акаи (Япония), М. Табуши (Япония), И. Такеда (Япония), К. Тазаки (Япония), В. Ивануху (Бразилия). Искренне признательны также Б. Е. Буракову, О. С. Ветошкиной, И. В. Ко-

даневу, Е. Н. Котовой, К. Н. Магомедову, Г. Н. Модяновой, С. К. Обыдену, Н. Н. Пискуновой, В. А. Радаеву, М. Ф. Самотолковой, М. Ю. Сокерину, Н. В. Сокериной, З. М. Сурхаевой, А. Д. Филенко, С. Н. Шаниной за практическую помощь в исследованиях при подготовке рукописи.

Исследования выполнялись в соответствии с тематикой Института геологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, а также в рамках программ фундаментальных исследований президиума РАН «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов», «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе», Отделения наук о Земле РАН «Наночастицы в геосферах Земли: условия нахождения, технологические и экологические следствия», совместной программы Сибирского и Уральского отделений РАН «Наноминералогия благородных металлов: структуры, состав, технология, аналитика (по экспериментальным природным данным)», совместной программы Уральского и Дальневосточного отделений РАН «Онтогенез благородных металлов в природе, эксперименте и технологии», проектом Федеральной целевой научно-технической программы «Наноминералогические исследования для создания теоретических основ рудообразования и оптимизации благородных и других металлов», проектом 408 Международной программы геологической корреляции.

Исследования микро- и нанодисперсного состояния вещества на различных этапах поддержаны грантом президента Российской Федерации НШ.2250.2003.5, грантами Российского фонда фундаментальных исследований 02-05-64688, 02-05-64747, 02-05-65019, 03-05-64382, 04-05-64174, 02-03-33301, 02-05-64747, 03-05-06205, 03-02-16239, 05-05-65112, грантом РФФИ-Урал 04-05-96020, грантом Министерства образования РФ Е02-3.4-302 и Фондом содействия отечественной науке.

ГЛАВА 1

МИКРО- И НАНОДИСПЕРСНОЕ СОСТОЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

1.1. УЛЬТРА- И МИКРОДИСПЕРСНОЕ СОСТОЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА И ПРОБЛЕМЫ НАНОМИНЕРАЛОГИИ

Минералогическая интервенция
в микромир: от минералогии к наноминералогии

Проникновение минералогии в микромир началось всего лишь полтора столетия назад, когда Генри Клифтон Сорби изготовил первую тончайшую пластинку горной породы — прозрачный шлиф — и поместил ее под микроскоп. Метод микроскопических исследований триумфально вошел в арсенал всех дисциплин, исследующих минералы, горные породы, руды.

Однако еще много времени потребовалось, чтобы понять особое значение мельчайших минеральных индивидов субмикронной величины и ввести понятие *микроминералогии* как названия относительно автономного направления, имеющего дело с особым микроиндивидным составляющим минерального вещества. Сделал это И. Д. Седлецкий в своей известной монографии «Коллоидно-дисперсная минералогия» (1945).

Развитие микроминералогии шло в основном на базе изучения двух классов объектов:

— микродисперсных систем, таких как глины, вещество кор выветривания, твердые фазы природных коллоидных растворов (Чухров, 1955; Юшкин, 1971) и т. п.;

— акцессорных минералов горных (в основном изверженных) пород.

Богатую информацию давали исследования микровключений, минералов-узников, тонкодисперсных руд, технологические исследования, синтез минералов. Микромир стал основным источником открытий новых минералов, особенно оксидов, сульфидов, простых веществ и т. п.

Наиболее интенсивное развитие микроминералогия получила в Советском Союзе в 60—70-х годах. В. Г. Фекличев (1965), развивая идею выделения микроминералогии как особой ветви минералогической науки, определил ее основные задачи, функции и методы. Обстоятельный анализ этого направления был дан Р. И. Коневым, О. К. Кушмурадовым, А. Х. Туресебековым в работе «Микроминералогия — предмет, методы, применение» (1994) и А. Г. Булахом (1998).

Значительное пополнение кадастра минералов происходит за счет открытия новых минералов именно на микроуровне. Их доля составляет в последнее время 30—40 % от всех видов открываемых минералов.

Наряду с изучением микроминералов в природных и модельных объектах, открытием новых микроминеральных фаз важнейшей проблемой микроминералогии становится изучение свойств микроминералов, выяснение зависимости морфологии и свойств от размеров индивидов, учет размерных факторов в технологических процессах.

Большой интерес представляет выяснение особенностей видовой структуры микроминералов, поскольку уже имеющиеся данные позволяют говорить о ее специфике, наличии видов, существующих преимущественно или даже полностью в форме микроиндивидов.

В последние годы пристальное внимание минералогов приобретает наноуровень, где минералоги, физики, химики, технологи открывают целый новый мир структурно- и морфологически упорядоченных объектов, которые являются или индивидами, или автономизированными фрагментами индивидов: нанокристаллами, протокристаллами, кластерами, кристаллическими вирусами, фуллеренами, блоками кристаллов, молекулярными агрегатами и т. п.

Приставка «нано» сейчас стала одной из самых популярных в естествознании, а исследование нанообъектов выходит в число лидирующих междисциплинарных направлений.

Физики, химики, материаловеды, минералоги, как уже отмечалось, давно занимались изучением ультрадисперсных систем и производством материалов, состоящих из наночастиц, например металлических и других порошков, суспензий и т. п. На исследовании природных наноиндивидов и их агрегатов сформировались учения о минералогии глин, минералогии кор выветривания. Однако только в 80-х годах была осознана специфичность структуры и свойств нанораз-

мерных частиц, их принципиальное отличие от микрочастиц. По мнению Р. З. Валиева (1996), термин «нанокристалл», породивший целое семейство материаловедческих нанотерминов, был введен в научную литературу в 1986 г. профессором Гляйтером из университета Саарланден в Германии (Birggingen, Gleiter, 1988).

Становление наноминералогических исследований в России относится к началу 90-х годов. В мае 1995 г. по нашей инициативе было проведено годовичное собрание Всероссийского минералогического общества, посвященное единой теме «Дисперсное и ультрадисперсное состояние минерального вещества (проблемы конституции, изучения, технологии)». На IX съезде ВМО в 1999 г. наноминералогия была выдвинута в качестве ведущей проблемы для обсуждения. В целой серии докладов на съезде и в опубликованных тезисах выражено современное состояние наноминералогии, ее достижения, проблемы и перспективы (Юшкин, 19996; Булах, 1999; Акчурин, Галиулин, 1999; Балабонин, 1999; Бойко, Хардинов, 1999; Колясников, 1999; Конеев, Туресебеков, Кушмурадов, 1999; Поваренных, 1999; Самусиков, Павлова, 1999; Силаев, Филиппов, 1999; Труфанов, Гипич, Мещанинов, 1999; Филимонова, 1999; Хомяков, 1999; Шафрановский, 1999; Шумилова, Букалов, Лейтес, 1999; Яночкина, Букина, 1999, и др.).

Примерно к этому же времени относится и обращение к наноминералогии зарубежных минералогов. Проблема «Микрофазы—нанофазы» была вынесена на совместную годовичную сессию «Минералогия-95» французского, немецкого и австрийского минералогических обществ в сентябре 1995 г. в Страсбурге, Франция.

За прошедшие годы наноминералогия развилась во вполне определенную в объективном, целевом и методическом отношениях науку, имеющую не только специальный, но и междисциплинарный характер. Сформировался целый ряд исследовательских коллективов, созданы лаборатории, оснащенные современным оборудованием, позволяющим вести исследования минералов на ультрамикроскопическом и наноразмерном уровнях.

Уже в 1998 г. президент Российской академии наук Ю. С. Осипов назвал наноминералогию в качестве одного из важнейших достижений российской науки (Осипов, 1998). На научной сессии общего собрания Российской академии

наук 19 декабря 2002 г., посвященной наноструктурам и нанотехнологиям, специально обсуждалась проблема образования наночастиц в природе (Богатиков, 2003). Материалы этой сессии опубликованы в «Вестнике Российской академии наук» (2003. Т. 73, № 5).

За этот короткий период за рубежом и в России опубликовано огромное количество работ по наноминералогии, отражающих как результаты конкретных исследований, так и концептуальные проблемы этого нового направления исследований. Среди них отметим две коллективные монографии сыктывкарских минералогов: «Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества» (1999) и «Ультрадисперсное состояние минерального вещества» (2000). Минералогическим обществом Америки в серии «Обзоры в минералогии и геохимии» издана коллективная монография «Nanoparticles and the Environment» под редакцией Дж. Бенфиеда и А. Навротски (Banfied, Navrotsky, 2001). Для разработки наноминералогических исследований весьма полезными стали фундаментальные работы, подготовленные специалистами смежных наук (например, Смирнов, 1996; Ивановский, 1999; Помогайло и др., 2000; Гусев, 2001; Проблемы нанокристаллических материалов, 2002, и др.). Следует обратить внимание на малоизвестные публикации Ю. А. Колясникова (1998, 2000). Публикуются регулярно обзорные и проблемные статьи (например, Нанотехнология..., 2002; Головин, 2003, 2004; Banfied, Navrotsky, 2001; Drexler, 2001; Regis, Chimsky, 1996, и др.), в том числе и в области наноминералогии (Юшкин, 1999; Юшкин, Павлишин, Асхабов, 2003; Nochella, 2002).

Исследовательская интервенция в микромир разворачивается широким фронтом и развивается ускоренными темпами. Это обеспечивается не только обостренным интересом ученых и технологов, но и мощной государственной поддержкой, созданием масштабных программ. Учитывая исключительную важность исследований наномира для развития современной науки и техники, специальная комиссия ООН включила их в список наиболее перспективных научных проблем и технологий XXI в. В ведущих странах объявлены национальные программы, направленные на решение актуальных задач в области наноматериаловедения, получения наноматериалов, нанотехнологии, например «National Nanotechnology Initiative» в США, аналогичные пра-

вительственные и академические программы в России, Китае и др.

Таким образом, мир вступил в XXI в. под знаменем научных дисциплин, объединенных приставкой «нано», в том числе и наноминералогии.

Дискретность минерального мира и размерность минеральных индивидов

Минеральный мир состоит из минеральных индивидов подобно миру биологическому, представленному биологическими организмами, особями.

Именно дискретность, способность организовываться в сложные, саморегулируемые, относительно автономные структурные системы, обладающие собственной конституционно задаваемой формой и характеризующиеся высокой функциональной устойчивостью, определяет минералогические и биологические объекты как высшую форму структурной организации материи и позволяет рассматривать эти два мира, минеральный и биологический, как гомологичные (Юшкин, 1997, 1999а, 1999б, 1999в). Л. И. Красный (2002) рассматривает дискретность минералов как одно из выражений общего принципа разномасштабной делимости материального мира.

По самым приближенным оценкам минералогический мир литосферы Земли представлен $0,1 \text{---} 1 \cdot 10^{31}$ индивидов, принадлежащих более чем 4 тыс. известных ныне минеральных видов (очевидно, на самом деле их существует несколько сотен тысяч). Размер минеральных индивидов варьирует в весьма широких пределах.

Самый минимальный размер индивидов теоретически можно определить в несколько нанометров. Это образования из нескольких элементарных ячеек, в сочетании которых уже устанавливается регулярность, периодичность и формируется структурно несопряженная граница с окружающей средой.

Подобные наноиндивиды известны в различных рентгеноаморфных образованиях, например в железомарганцевых конкрециях (Liu Xinbo et al, 1997), среди продуктов распада изоморфных минеральных систем и в ряде других объектов. Примером их могут служить обнаруженные А. Б. Макеевым с помощью туннельного электронного микроскопа изоморф-



Рис. 1.1.1. Полностью огранный кристалл кварца «Витязь» весом 1.350 т из хрусталеносного гнезда месторождения Додо на Приполярном Урале в фойе Института геологии Коми научного центра УрО РАН.

ные гексагональные нанокристаллы самородного осмия размером около 20 нм в изоферроплатине. Они образованы в результате распада природного сплава (Pt, Ir, Os, Fe).

Максимальный размер минеральных индивидов точно не установлен, хотя проблема кристаллов-гигантов широко обсуждается в минералогической литературе (Григорьев, 1961; Palache, 1923; Frondel, 1935; Bancroft, 1973; Rickwood, 1981, etc.). Ряд своих работ посвятил ей А. Е. Ферсман (1926, 1928). Большие и гигантские кристаллы являются предметом гордости минералогических музеев и геологических учреждений, их выставляют у входов в здания, в фойе, на видных местах в экспедиционных залах (рис. 1.1.1). Они являются объ-

ектом коллекционирования, хотя собрание, транспортировка, хранение и экспонирование таких коллекций требует больших средств и является делом весьма хлопотным. Широко известна коллекция гигантских кристаллов бразильского геолога, предпринимателя и коллекционера болгарского происхождения Ильи Денефа (*Exposition...*, 1983), которая включает 78 образцов минералов, в основном кварца, амethysta, амазонита из докембрийских пегматитов Бразилии размером 1–2 м и весом в несколько тонн. Часть этих образцов приобретена Национальным музеем естественной истории в Париже (*L'enigme...*, 1983), часть была куплена Болгарией и послужила основой уникального музея «Земля и люди» в Софии, созданного и возглавляемого М. Малеевым. Собрания гигантских кристаллов существуют в музеях Женевы, Берна, в Смитсоновском институте в Вашингтоне, в Музее золота в Боготе, во многих музеях России.

Конечно, как и в биологическом мире, разные минеральные виды характеризуются своими размерными пределами индивидов. Если кристаллы алмаза весом более 200 карат (т. е. 40 г) являются уникальными, а абсолютным весовым рекордсменом считается алмаз Куллинан в 3106 карат (621.2 г), то многотонные кристаллы кварца довольно обычны (Осадчев, 1946; Rolf Paulo, 1975), в отдельных случаях размер их превышает десять метров (рис. 1.1.2).

Вероятно, предельный размер монокристаллических минеральных индивидов находится где-то в первых десятках метров. Самым крупным из известных ограненных кристаллов является кристалл берилла из Шалакиалины, Мадагаскар, длиной 18 м и толщиной 3.5 м, вес которого определен в 380 т; в берилловом руднике Дэвис Хол, Колорадо, США, известны моноблоки микроклина размером 49.38 x 35.97 x 13.72 м; в горах Дамарленда, Боливия, найден кристалл молочно-белого кварца с ограненной вершиной высотой около 50 м. На месторождении Актайляу в Восточном Казахстане горной выработкой вскрыт кристалл кварца длиной в 10 м и весом около 50 т; в пегматитах Каибского массива в Прибалхашье найден кристалл в 13 м (Буканов, 2001). Известны кристаллические моноблоки гипса в его зернистой массе размером в 30–50 м, а ограненные монокристаллы гипса достигают длины 15 м при толщине 1.2 м (Чихуахуа, Мексика).

Таким образом, размер минеральных индивидов варьирует в пределах от нескольких нанометров до нескольких де-



Рис. 1.1.2. Гигантский кристалл кварца длиной 10 м и массой более 70 т из месторождения Акжайляу, хр. Тарбагатай, юго-восточный Казахстан (рис. по фотографии А. И. Захарченко).

сятков метров, хотя основная масса минерального вещества литосферы окристаллизована в индивиды от 1 мкм до 1 см.

Примерно такие же размеры характерны и для биологических особей. Нижний их предел определяется размером бактерий (от 0.2 до 10 мкм) и вирусов (вирусные частицы — вирионы — размером 15—350 нм, достигая 2600 нм). Великаном среди современных животных является синий кит (35 м), среди древних животных — акула «*Catharodon megaladon Agassiz*» (35 м).

Размерные факторы заметно влияют на конституционные особенности и свойства минералов, что определяется главным образом различной степенью дефектности, действием поверхностных сил и генетической историей индивидов (Гамарник, 1982; Таусон, Абрамович, 1984; Чесноков, 1985).

Неоднократно предпринимались попытки ранжировать минеральные индивиды по их размерам (Фекличев, 1965;

Конеев и др., 1994; Булах, 1998), исходя или из пределов размерного разрешения современной исследовательской техники или из размерных зависимостей изменения конституции и свойств. На годичном собрании Всероссийского минералогического общества в 1995 г., обсуждавшего проблему дисперсного и ультрадисперсного состояния минерального вещества, нами была предложена система размерных уровней, которая воспроизводится здесь в несколько модернизированном виде (рис. 1.1.3).

Можно выделить по крайней мере четыре уровня размерности минеральных индивидов, характеризующихся своей структурной и морфологической спецификой, имея в виду, конечно, определенную размытость, условность границ между ними.

Мегаминералы (более 1 м) — крупные и сверхкрупные кристаллы минералов, монокристаллические блоки и т. п. индивиды, обычно отличающиеся высокой степенью дефектности, «уродливостью», сложным строением, обилием внутрииндивидных ассоциаций минералов-узников, значительным влиянием гравитации и геометрии заполняемого пространства на форму индивидов.

Макроминералы (10^{-4} м) — минеральные индивиды, различимые визуально и являющиеся традиционными объектами минералогических исследований; ими представлена подавляющая часть общего объема минерального вещества; форма и структура кристаллов определяются в основном внутренними факторами, но заметное влияние на них оказывают и внешние факторы, в частности гравитация; степень дефектности умеренная.

Микроминералы (10^{-5} — 10^{-6} м) — минеральные индивиды, различимые в оптическом микроскопе и характеризующиеся наиболее полным морфологическим и структурным проявлением поверхностных и внутренних сил; они наиболее близки к идеальным кристаллам; верхняя граница 0.1 мм определяется не только пределом разрешения человеческого глаза, но и скачкообразным изменением поверхностных свойств, например переломами на кривой зависимости «удельная поверхность—размер индивидов» (Конеев и др., 1994; Булах, 1998); нижняя граница 1 мкм совпадает с размерной границей твердых частиц коллоидной степени дисперсности, ниже которой их системы становятся агрегативно-устойчивыми.

РАЗМЕРНЫЕ УРОВНИ МИНЕРАЛЬНОГО МИРА РАЗМЕРНЫЕ УРОВНИ БИОЛОГИЧЕСКОГО МИРА СРЕДСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

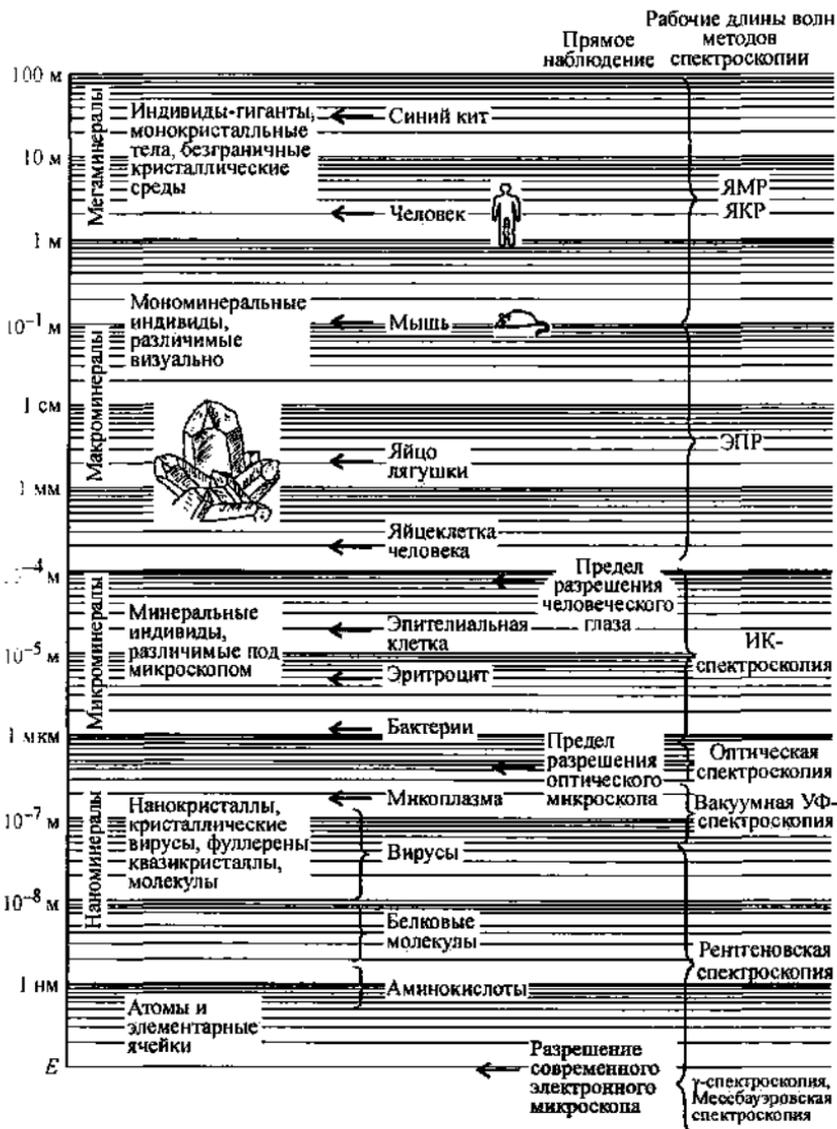


Рис. 1.1.3. Размерные уровни минерального мира (размерность биологических объектов дана, по К. Вилли и В. Детье (1974)).

Наноиндивиды(10^{-7} — 10^{-9} м) — нанокристаллы и другие надатомные и надмолекулярные наноразмерные твердые частицы с регулярной структурой, отделенные от окружающего пространства поверхностно структурно-несопряженного раздела.

Верхняя граница между дисперсными и ультрадисперсными частицами, между микро- и наночастицами в среднем оценивается размером в 100 нм, определяемым таким соотношением поверхностных атомов (N_s) к их общему числу в частице (N), т. е. $D = N_s/N$, когда число поверхностных атомов отличается от числа объемных на первые порядки (Смирнов, 1996). Общее число атомов в таком объеме около $n \cdot 10^3 - n \cdot 10^4$, и в случае их структурирования по законам дальнего порядка они могут формироваться в минеральные наноиндивиды, нанокристаллы (рис. 1.1.4 и 1.1.5).

Нижняя граница наноструктур характеризуется величиной $D = 1$, т. е. ситуацией, когда все атомы являются поверхностными. Это размер около 1 нм или немного меньше. Для кристаллических структур он соответствует примерно размеру элементарной ячейки, т. е. протокристаллу, протоминералу, который при трансляционной достройке может эволюционировать в минеральный индивид. Типичной структурой с $D = 1$ являются широко теперь известные фуллерены (рис. 1.1.6 и 1.1.7). К ним близки кватароны А. М. Асхабова (1999).

Форма, физико-химические свойства наноиндивидов, в первую очередь температура плавления, реакционная способность, электропроводность, магнитность, прочность, существенно отличаются от макроиндивидов и даже микроиндивидов именно вследствие несравнимо большей доли поверхностных атомов.

Разнообразие наноминералогических объектов и их свойства

Объектом наноминералогии является мир самых мельчайших автономизированных частиц минерального вещества и минеральных структур, включающих:

- наноиндивиды (нанокристаллы, наночастицы);
- наноструктуры;
- нанопространство.

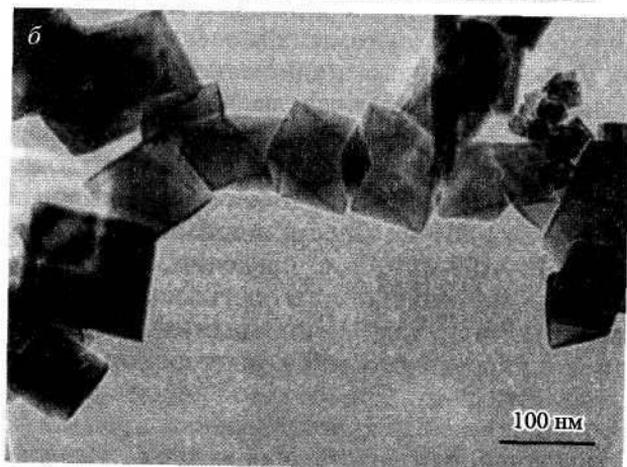
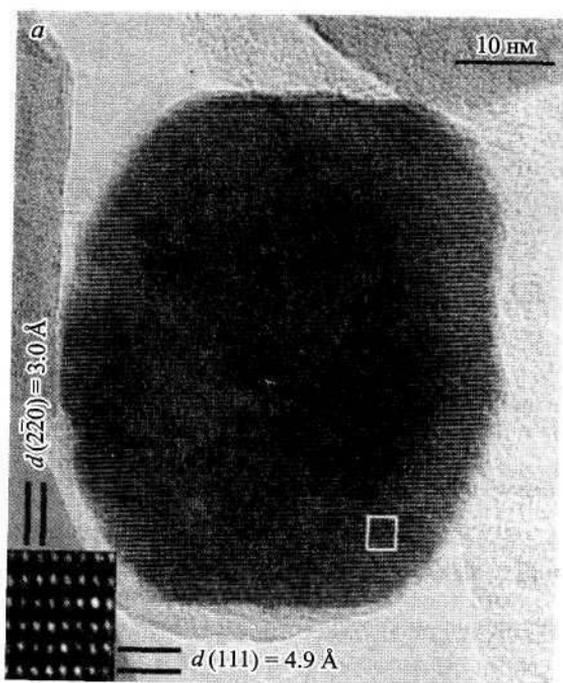


Рис. 1.1.4. Нанокристалл магнетита из магнетотактической бактерии (*a*) и синтетический кристалл магнетита (*б*) (Devouard et al., 1998).

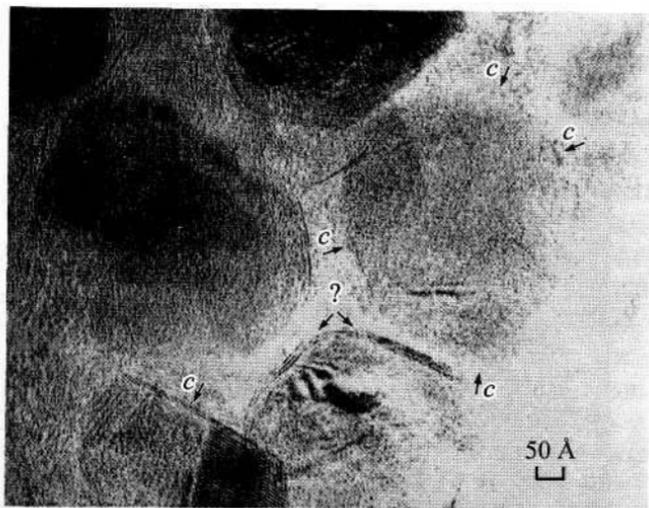


Рис. 1.1.5. Наноиндивиды сурьмы и кварца в шунгите.

Виды структуры упорядоченности графитовых слоев шунгитового углерода и индивидов сурьмы (показаны стрелками *c*), отсутствующие около зерен кварца. Электронно-микроскопический снимок В. В. Ковалевского.

Строго говоря, приставка *нано* должна объединять структуры с размером порядка атомных, молекулярных и надмолекулярных (0.1 — 100 нм), но в наноминералогии, как и в нанохимии, исследуются, как правило, и несколько более крупные объекты вплоть до микронных, т. е. тех размеров, при которых возможно проявление классических или квантовых размерных эффектов. Предлагаемая некоторыми исследователями (Булах, 1998) нижняя размерная граница минерального мира в 10—100 мкм, т. е. пределом, в котором можно провести полный комплекс диагностических исследований, является современной границей познания, а нижняя размерная граница минерального мира, как мы уже говорили, лежит где-то в интервале 10—100 нм. Элементарные кристаллические ячейки ионных кристаллов достигают 20 Å, иногда более, углеводородных кристаллов — 400 Å. Их «размножение» и дает начало минеральному индивиду.

На наноуровне открыт новый тип структурно и морфологически упорядоченных объектов, играющих конструктивную роль в строении минерального мира. Основными из них являются *наноиндивиды*, представляющие собой элементарные минеральные структуры, сложенные ограниченным чис-

лом, находящимся в дальнем порядке структурообразующих частиц. Наноиндивиды имеют четкие фазовые границы, часто кристаллические очертания (рис. 1.1.4). Конституция и форма наноиндивидов определяется только внутренними факторами и практически не зависит от внешних воздействий.

Особенностью наноуровня является его граничный, переходный характер. Он объединяет и минералообразующие элементы (атомы, ионы, молекулы, кластеры и т. п.), и наноиндивиды, и наноагрегаты. Этой размерности соответствуют наноблоки, анатомические элементы, дефекты, «наноорганы» минеральных макроиндивидов.

Структурный переход от минералообразующих сред к наноминеральным структурам характеризуется их фазовой гетерогенизацией, при этом может сохраняться структурное единство системы «дисперсная фаза—дисперсионная среда» благодаря ее агрегативной электростатической устойчивости. Агрегация наночастиц в этом случае происходит без их слияния.

Для многих наноиндивидов характерна структурная «небесконечность», они могут состоять всего из нескольких элементарных ячеек.

Структура, состав, свойства наноиндивидов изучены еще очень слабо, и мы не можем пока разобраться в их многообразии, не можем дать более или менее строгую классификацию, определиться с терминологией. Поэтому для характеристики наноиндивидов и автономизированных минеральных объектов широко используются различные операциональные названия (нанокристаллы, нанокластеры, наноблоки, кристаллиты и т. д.).

На наноуровне выделяются специфические объекты, совмещающие свойства минерала и молекулы (молекула—кристалл, нанопротокристалл). Примером их являются *фуллерены* или бакиболы, или бакминстерфуллерены — шаровидные молекулы C_{60} диаметром 0.714 нм, названные по имени создателя геодезического купола архитектора Бакминстера Фуллера (рис. 1.1.6). По ним существует обширная литература, изданы и обобщающие монографии (Koguga et al., 1993). В настоящее время известен целый ряд простых фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{72} , C_{76} , C_{90} и гиперфуллеренов, например C_{240} , C_{540} , C_{960} , C_{1500} . Полный вывод фуллеренов сделан Ю. Л. Войтеховским и Д. Г. Степенчиковым (2002, 2003).

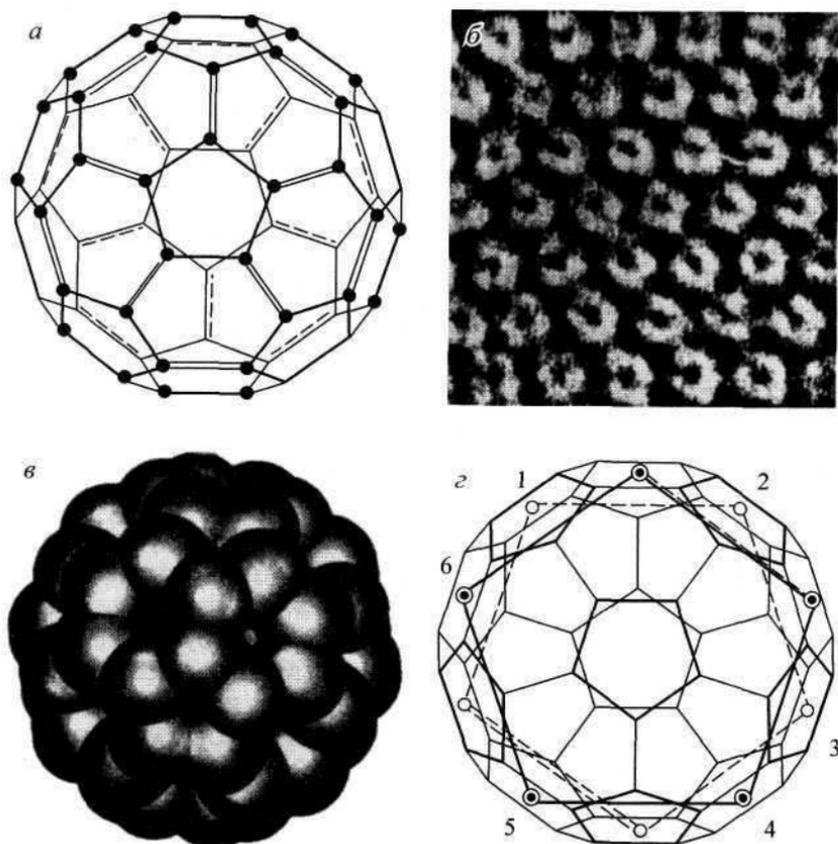


Рис. 1.1.6. Фуллерен C_{60} , (а–г) его модель, электронно-микроскопическое изображение, электронная и колебательная структуры (по Kozuga et al., 1993).

Фуллерены быстро нашли широкое применение в науке, технике, технологии. Они добавляются к стали и в другие металлические системы, изменяя их свойства, используются для получения алмазных пленок в качестве зародышей (зародышеобразование усиливается на 10 порядков!). Выращиваются поликристаллические фуллереновые пленки и монокристаллы углерода с фуллеренами в качестве кристаллообразующих частиц.

Известны и получаются искусственно более сложные образования и агрегаты фуллеренов: фуллереновые трубки, фуллерены с «окнами» (раскрытые участки, удобные для вне-

дрения атомов), фуллериды — соединения с металлами типа $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ (сверхпроводники), полимерические фуллерены типа RbC_{60} и KC_{60} (металлы соединяют углеродные шары), фуллерены К-сверхпроводники и др.

Синтезированы неуглеродные фуллерены в фазах: $\text{Na}_{96}\text{In}_{97}\text{Z}_2$ ($\text{Z} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$), получены фуллерены $\text{In}_{74}(\text{D}_{3h})$ и $\text{M}_{60} = \text{In}_{94}\text{Na}_{12}, (\text{D}_{3h})$. Ожидается открытие их в Мо (W)-диселенидах, в пленках которых уже получены фуллереноподобные структуры.

В познавательном аспекте, фуллерен — это самый примитивный кристалл, состоящий только из поверхности.

М. Ю. Поваренных (1996) предложил любопытную концепцию фуллеренов как протоминералов, опирающуюся на представления о том, что минерал суть суперпозиция траекторий перемещения его поверхностей (Поваренных, 1988). Более логично, однако, рассматривать фуллерены как кристаллообразующие молекулы, тем более что сборка углеродных кристаллов из фуллеренов C_{60} осуществляется довольно легко. Выращены кристаллы размером в десятки миллиметров. Можно даже проследить структурную эволюцию углеродных молекул от графитовых колец через фуллереноподобные образования к геометрически правильным фуллеренам (Новгородова, 1999).

В 1992 г. широкое внимание минералогов привлекло открытие фуллеренов в карельском шунгите (рис. 1.1.7), сделанное американскими исследователями на российском материале (Buseck, Tsipursky, 1992). Его можно было предсказать, так как в 70-е годы В. В. Ковалевским была установлена на основе электронно-микроскопических и структурных исследований глобулярная структура шунгита (Ковалевский, 1986), подтвержденная впоследствии нами (рис. 1.1.8) прямыми СТМ наблюдениями (Юшкин, 1994) и детально изученная Е. А. Голубевым (1999, 2002). Современную модель фуллереноподобной структуры шунгита разработали А. З. Зайденберг, В. В. Ковалевский и др. (1996)

В настоящее время фуллерены обнаружены кроме шунгита во многих природных образованиях: в импактных брекчиях (астроблема Садбери), в продуктах выброса из кратеров, образующихся при ударах космических частиц, на внешних поверхностях искусственных спутников, в рассеянном межзвездном веществе, в углистых хондритах (Алленде), в продуктах лесных пожаров, в фульгуритах, возникающих при

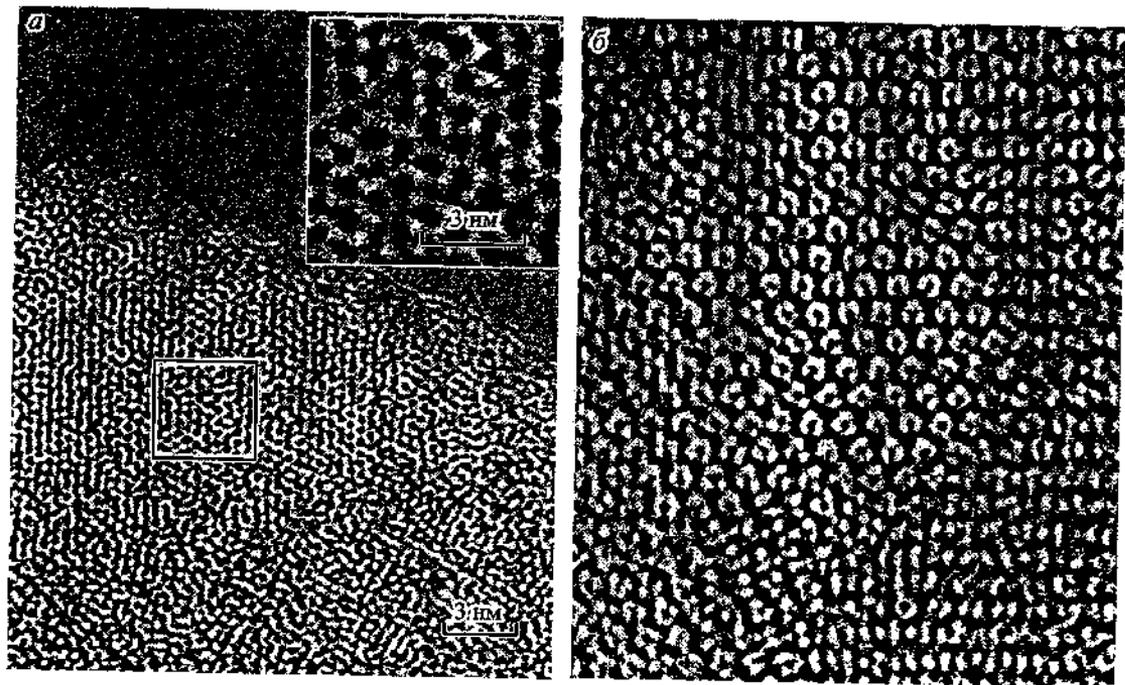


Рис. 1.1.7. Фуллерены в шунгите (а, б) Карелии, Россия. Электронно-микроскопический снимок (Buseck, Tsipursky, 1992).

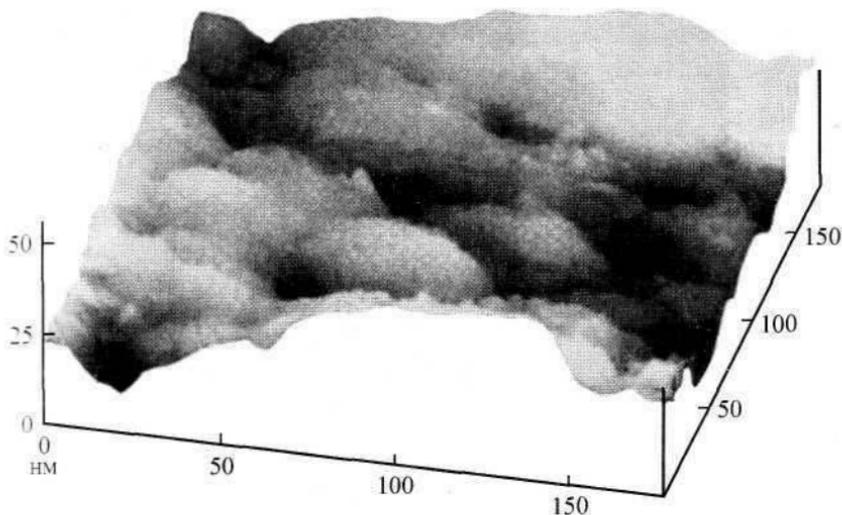


Рис. 1.1.8. Глобулярная структура шунгита. Сканирующий туннельный микроскоп.

ударе молнии в углеродосодержащие породы, в бытовой и технической саже, в дыме и др.

Среди наноструктур обращают на себя внимание дендримеры — антиподы полимеров: полые внутри, объемные молекулы сферической или стержневой формы, диаметром до 50 нм. Они могут обрастать слоями, создавая прочную пленку.

Исследования на микро- и наноуровнях привели к открытию особых форм упорядоченности рентгеноаморфных, считавшихся некристаллическими природных образований, называемых минералоидами. В их структуре установлена надмолекулярная упорядоченность.

Наиболее обычным типом упорядоченности является частично или полностью регулируемая упаковка шарообразных или глобулообразных частиц. Такие структуры характерны, например, для опала (рис. 1.1.9), гидроксенотима (рис. 1.1.10), рентгеноаморфных фосфатов и других минералоидов, а также для ряда минералов. Их формирование промоделировано Д. В. Камашевым (2003).

Особенно широким разнообразием надмолекулярных структур отличаются некоторые типы твердых углеводородов (битумов), особенно нафтоидов (рис. 1.1.11). С повышением

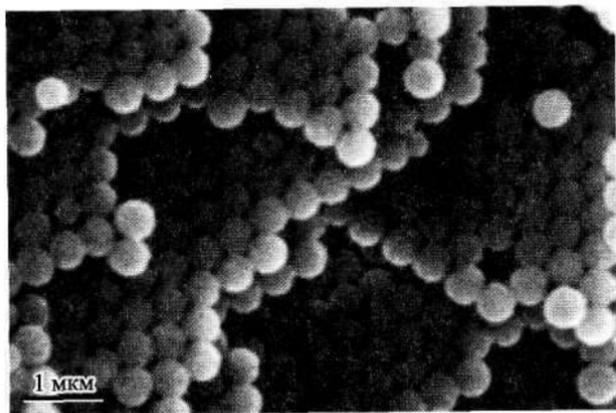


Рис. 1.1.9. Фрагмент опаловой матрицы, состоящей из монодисперсных сферических частиц кремнезема. Снимок Д. В. Камашева.

термодинамических условий структурное упорядочение повышается.

Углеводороды могут структурироваться и в виде полимерных кристаллов, обладающих собственной, а не генерированной внешними факторами формой — волоконной, ци-

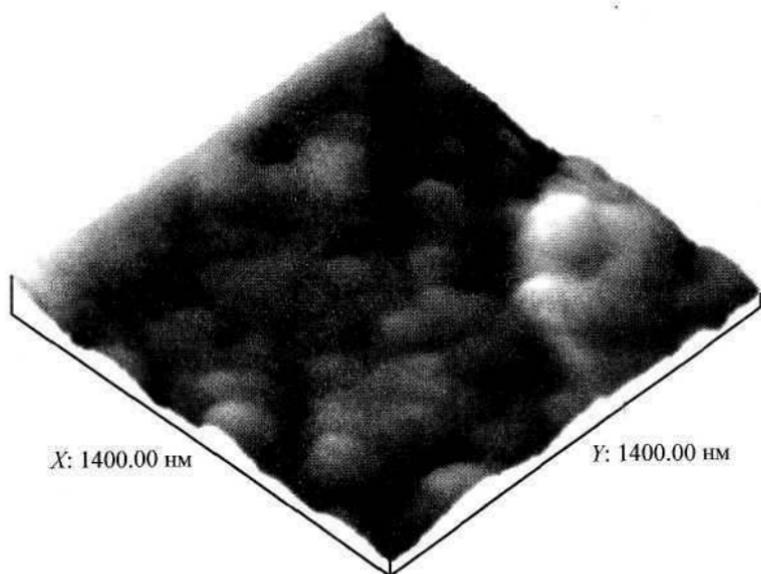


Рис. 1.1.10. Глобулярная структура рентгеноаморфного гидроксеноти-ма (Y, Yb) $[\text{PO}_4]_n\text{H}_2\text{O}$; $n = 3$.

линдрической, сферической (рис. 1.1.11), могут формироваться и кристаллы.

Кроме наноиндивидов и их агрегатов различные структурные образования наноразмерного уровня, но без собственных границ, характерны как для минералообразующих сред, так и для макроиндивидов.

Макроиндивиды характеризуются наличием определенных надатомных и надмолекулярных относительно автономизированных наноструктур, выступающих в роли минералогических органелл, паттеронов. В макроиндивидах присутствуют нановиды чужеродных минералов как захваченных в процессе роста, так и образовавшихся вследствие распада твердых растворов (наноблочный изоморфизм). Наноиндивидами фиксируются межзеренные границы и границы субиндивидов. Рост минеральных индивидов осуществляется путем сборки и встраивания наночастиц, содержащихся в минералообразующих растворах.

Наноминералогия существенно расширила границы минерального мира за счет твердых веществ, считавшихся неупорядоченными, аморфными. Многие из них, как мы уже отмечали, оказались агрегатами кристаллических наноиндивидов, другие обнаруживают надмолекулярную структурную упорядоченность. Нанодисперсное состояние минерального вещества особенно характерно для верхних частей литосферы, гидросферы, атмосферы, космического пространства, а также для биоорганизмов. Объектами минералогических исследований, в значительной степени предоставленными наноиндивидами и их агрегатами, являются тонкодисперсные продукты седиментогенеза, биоминералы, продукты геологической деятельности микроорганизмов, космическая и атмосферная пыль, некоторая доля вещества метеоритов, вулканические выбросы, производные техногенеза и др.

В частности, в экологическом аспекте наибольшую опасность представляли продукты разрушения активных элементов Чернобыльской АЭС, выброшенные в результате взрыва одного из ее реакторов, и продукты конденсации, включая тонкодисперсные частицы металлического урана, наночастицы U и $UO_2 + Ni$ в микрочастицах графита.

В различных природных системах могут формироваться не только наноагрегаты, но и особые микро- и нанопарагенезисы.

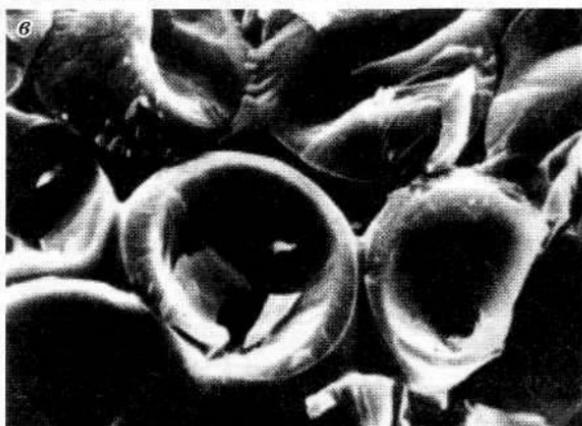
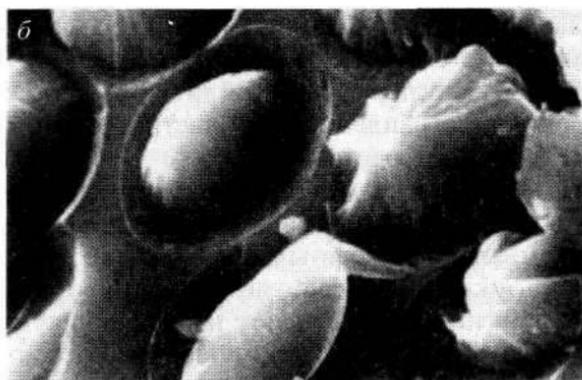
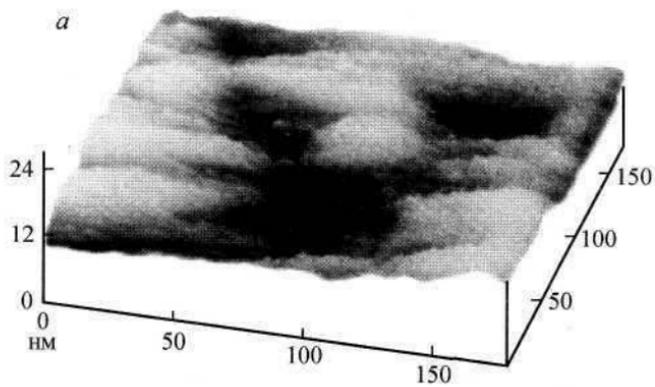


Рис. 1.1.11. Надмолекулярная структура твердых природных углеводов (*a—e*).

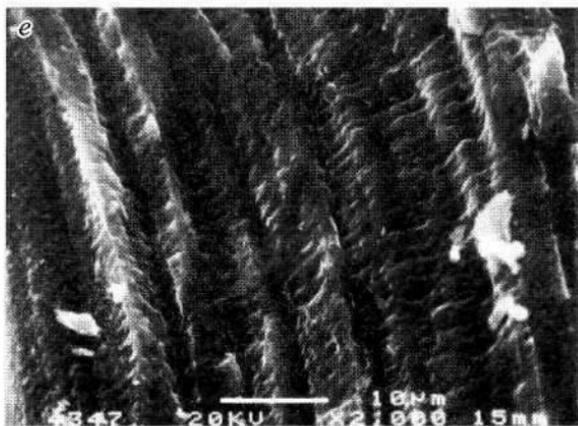
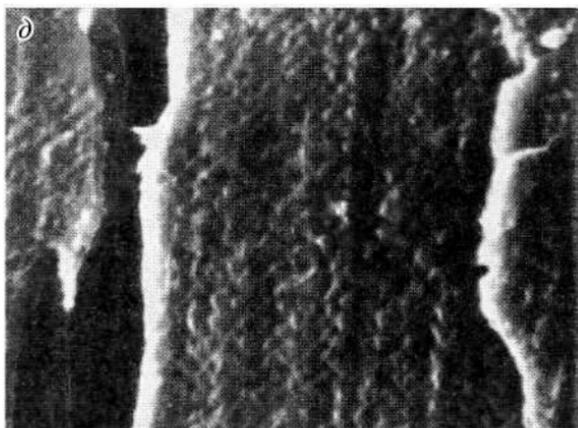
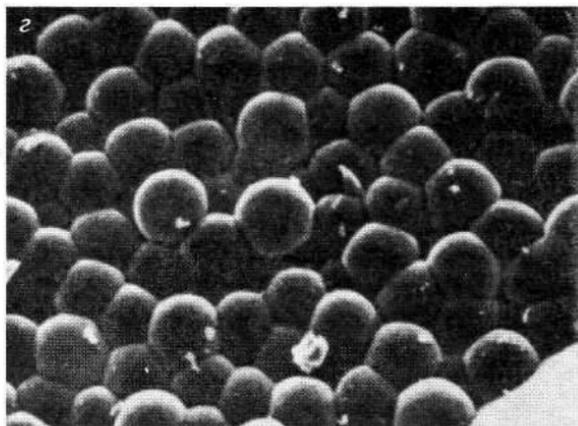


Рис. 1.1.11. Продолжение.

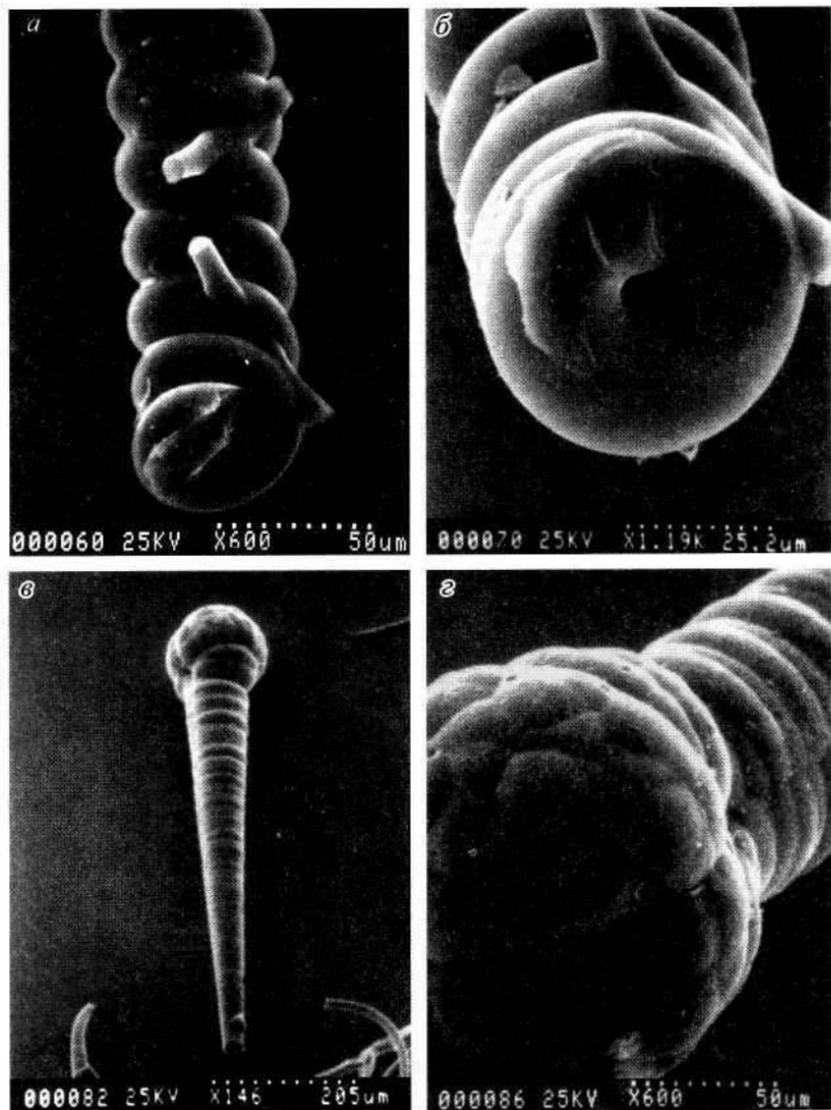


Рис. 1.1.12. Волокнистые и цилиндрические кристаллы и агрегаты кyanита из пегматитов Волыни (а—г).

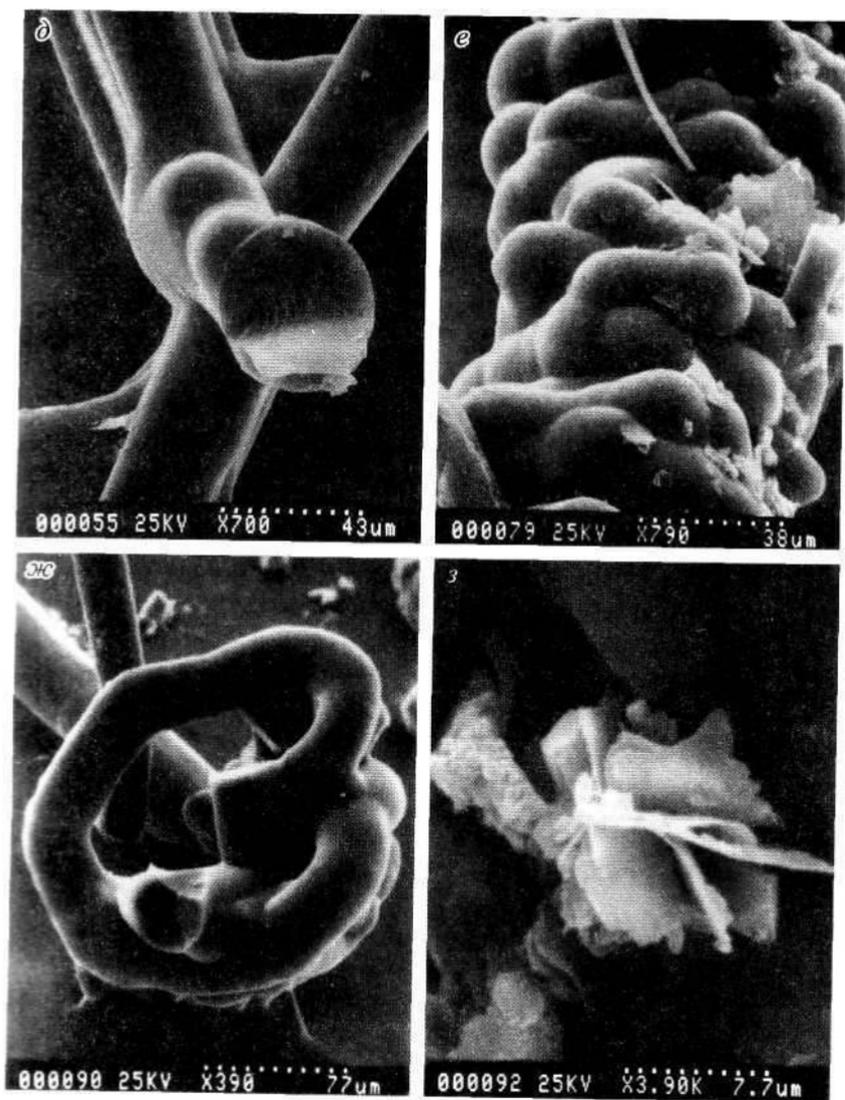


Рис. 1.1.12. *Продолжение.*

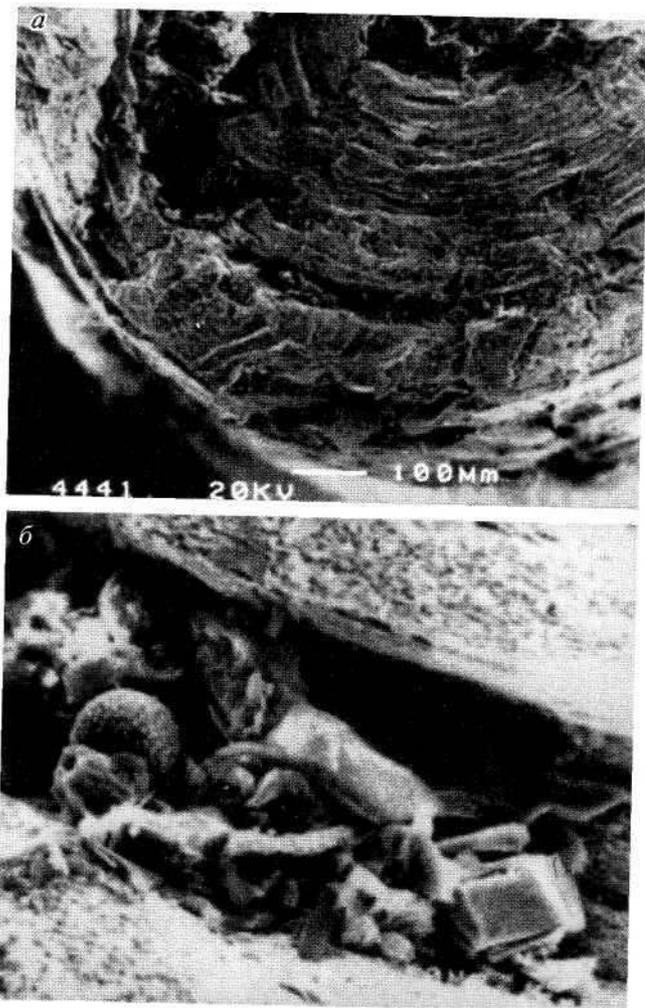


Рис. 1.1.13. Микрополость отслоения в трубчатом индивиду молибдена-3R с микро- и наносферами магнезиально-железистого алюмосиликата (а—б).

Г. Н. Гамянин и Ю. Я. Жданов (1999) обратили внимание на широкое распространение в ряде эндогенных месторождений сфероидных образований золота, железа, меди, сульфидов, окислов, ряда неизученных соединений. По их предположению, они формируются в микрополостях внутри минеральных индивидов или агрегатов, где по автоклавному принципу избыточным давлением газовой фазы создавались

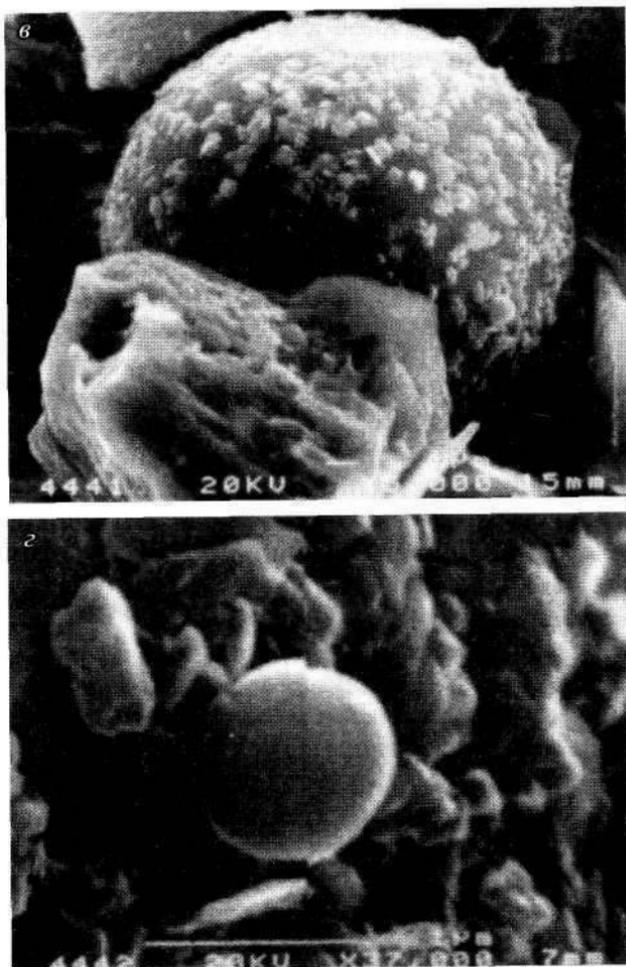


Рис. 1.1.13. *Продолжение.*

аномально высокие термобарические условия. М. И. Новгородова (Новгородова и др., 2000, 2004) отводит ведущую роль в формировании сфероидов кавитационным процессам. Ассоциации высокобарических минералов, возможно, подобного генезиса изучал Б. А. Осташенко в миндалинах базальтов Тимана (Осташенко, 1985). На рис. 1.1.13 приведены электронно-микроскопические снимки выполнения микрополости отслоения в концентрически-слоистом стержневидном трубчатом кристалле тригонального молибденита-3R из Слюдяногорского месторождения мусковита на Среднем Ура-

ле. Размер полости около 50 x 200 мкм. В ней кристаллизуется ассоциация магнезиально-железистых и кальцево-магнезиально-железистых, ближе недиагностированных минералов, наиболее мелкие из которых представлены сфероидами. Возможно, что эти полости представляют собой такую же микроавтоклавленную систему.

Генезис наноминералов и технологии производства наночастиц

Мир наноструктур и наноиндивидов полигенен. К структурированию, конденсации или диспергации в наночастицы минерального вещества приводят самые разнообразные физико-химические процессы (Микро- и нанодисперсные структуры..., 1999).

Генезис наноиндивидов в природе обусловлен несколькими типами минералообразующих процессов. Перечислим главные из них:

а. Физическое ультрадиспергирование. К этому типу относятся процессы механического дробления, истирания в зонах физического и химического выветривания.

б. Химическое ультрадиспергирование. Это широкий комплекс геохимических и кристаллохимических процессов, включающий разрушение микро-, макроиндивидов с образованием наночастиц других минеральных видов вследствие поверхностных и объемных реакций, псевдоморфизации и т. п., распад твердых растворов, структурно-фазовые преобразования, фазовую трансформацию фуллерена C_{60} в алмаз (Hirai, Kondo, 1995). Сюда же, вероятно, можно отнести и метамиктный распад кристаллов под действием различных типов излучения.

в. Конденсация атомов, молекул и других кристаллообразующих частиц. Она играет ведущую роль в геологической природе и включает химические реакции в растворах, раствор-расплавах, газах, конденсацию в газовой фазе, твердофазные реакции, коллоидную нуклеацию, кластерную сборку и т. п. Наноиндивиды могут формироваться в виде нанокристаллов по ПЖК-механизму (пар, жидкость, кристалл), а также путем мембранной конденсации, когда величина индивидов задается величиной отверстий в различных природных мембранах.

г. Биогенез. Наноиндивиды весьма широко распространены среди биоминералов, т. е. минералов, образующихся в биологических организмах и при участии организмов (Юшкин, 2003). Особенно характерны они для бактериального минералообразования, поскольку сами бактерии имеют микронные и нанометрические размеры, а образующиеся в их клетках минеральные частицы, естественно, мельче самих клеток. Бионаноиндивиды могут заполнять клетки, минерализуя их, строить клеточные панцири или выделяться в среду, становясь зародышами микроминералов (Юшкин, 1971; Юшкин, 1975).

д. Техногенез. Значительная доля твердых, в том числе и минеральных частиц, наноразмерной степени дисперсности в атмосфере, гидросфере имеет техногенное происхождение и связана с выбросами и отходами различных производств: химического, металлургического, сельскохозяйственного и др. Они поступают и в приповерхностную часть литосферы, но вследствие малых размеров быстро разрушаются.

Те же основные процессы, которые приводят к формированию минеральных наноиндивидов в природе, лежат и в основе технологий производства наночастиц в лабораторных и промышленных масштабах (Помогайло и др., 2000).

Технологии, в основе которых лежат физические методы, включают механическое и ультразвуковое диспергированные (измельчение), действие кластерных пучков большой интенсивности (сверхзвуковое истечение из сопла), молекулярных пучков различной интенсивности, катодное распыление, ударные волны, газовое испарение (аэрозольный метод), низкотемпературную плазму.

Химические процессы являются основой технологий разложения гидролизом, распада под действием излучения, восстановления в растворе, химической сборки, криохимического синтеза, электрохимического синтеза, плазмохимии и т. п.

Свойства наноиндивидов

Наноиндивиды обладают целым рядом свойств, отличающихся от свойств их макрогомологов. Связано это с зависимостью удельной поверхности частиц от их размера (рис. 1.1.14) и, следовательно, с несравнимо более высоким

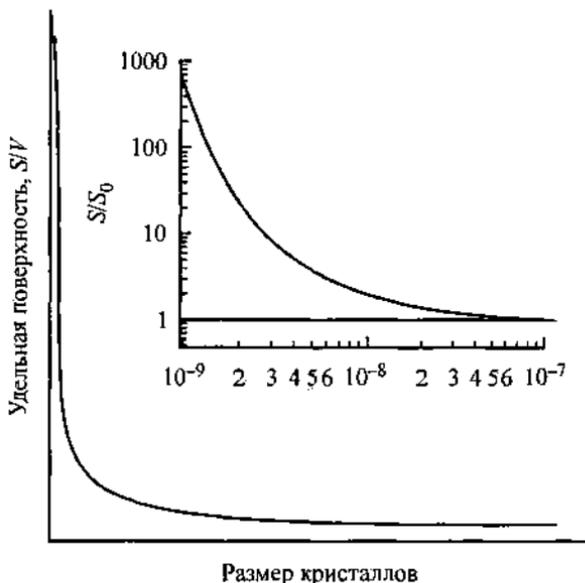


Рис. 1.1.14. Зависимость удельной поверхности кристаллов от их размеров.

На врезке: относительная растворимость мелких зерен кварца к растворимости его общей массы (S/S_0). При радиусе частиц 100 нм и выше растворимость частиц разного радиуса примерно одинакова, при уменьшении радиуса до 1 нм растворимость увеличивается на три порядка (по: М. Ф. Hochella, 2002).

структурным совершенством наночастиц и с поверхностными эффектами. Такими свойствами являются более высокая прочность, тепловые и электрические свойства, магнетизм, в частности возможность существования однодоменных магнитных кластеров, высокая агрегативная устойчивость и др.

Размерные эффекты и в первую очередь функциональная зависимость свойств (i) материалов (q) от размера частиц в трех измерениях: $P_{i,q} = f(l_x, l_y, l_z)$ составляет физическую сущность нанонауки точно так же, как основу, скажем, дифракционной физики определяет закон Брэгга, квантовой механики — уравнение Шредингера и т. д. (Hochella, 2002). Этой зависимости подчиняются практически все свойства — магнитные, электрические, каталитические, механические. Например, температура плавления макроиндивидов и наноиндивидов хаулеита β -CdS соответственно 1600 и 400 °С, транс-

формации давления перехода от тетрагональной структуры в октаэдрическую — 2 и 9 ГПа.

Температура плавления макрозерен золота 1064 °С, а наноиндивидов величиной 4 нм — 427 °С (Buffat, Borell, 1976).

Конституционная специфика наноструктур и наноиндивидов

В области наноструктур из-за избытка поверхностной энергии нарушаются законы макроскопической термодинамики и статической физики, поскольку появляется еще одна степень свободы в виде размера частиц, которую необходимо вводить в виде дополнительной координаты в диаграмму состояния.

Как микромир, так и наномир характеризуются широким структурным разнообразием дисперсных фаз, среди которых значительную роль играют некристаллические частицы с неперIODической структурой, так называемые аморфные. Подавляющее большинство природных коллоидных систем являются рентгеноаморфными, однако это не означает, что они бесструктурные, хаотические. Для внешне аперIODических структур характерны особые процессы упорядоченности, особые типы структур, о которых мы, к сожалению, знаем еще очень мало. В. Б. Алесковский (1978, 1990) рассматривает, например, в качестве фундаментальной характеристики вещества не кристаллическую решетку, а конструкционные элементы ее остова — цепи, сети, каркасы, в которые объединяются атомы или их группировки в результате межатомных взаимодействий. Наноразмерные структуры, хотя и имеют свою структурную индивидуальность, нередко не отграничиваются от среды или других структур четкими поверхностями раздела в их классическом виде в отличие от микроблоков кристаллитов, протокристаллов и других морфологически индивидуализированных частиц (Юшкин, 1971). Для них понятие «фаза» в его строгом смысле применимо лишь условно. А. Л. Ивановский (1999) очень метко назвал эти структуры прокураторами новых фаз.

Структурно-морфологические особенности наноиндивидов

Вся многообразная система природных вещественных структур строго иерархична, и в естественных структурных эволюционных рядах от атома или минерала или биологического организма и даже до Вселенной прослеживаются единые структурообразующие механизмы и тенденции.

Однако для наноиндивидов проблема морфологии является весьма сложной. Если форма микрокристаллов, отражающая наиболее полное проявление поверхностных и внутренних структурообразующих факторов, чаще всего близка к идеальной, выводящейся из принципа Гиббса—Кюри—Вульфа, а для макрокристаллов типично гравитационное искажение формы, то для наноиндивидов весьма существенны морфологические изменения, связанные с влиянием избыточной поверхностной энергии. Например, частицы металлов с гранцентрированной кубической кристаллической решеткой (золото, серебро, медь и др.) при размерах менее 20 нм приобретают додекаэдрическую и даже икосаэдрическую форму с пятерной осью симметрии. Довольно часто наноиндивиды минералов имеют правильную сферическую форму (Юшкин, 1999а). Форма кластеров, особенно мелких и средних, вообще трудно характеризуема с кристаллографических позиций. Для них более продуктивен кватаронный подход (Асхабов, 1999а-г, 2000а-д, 2002).

Наночастицы занимают промежуточное положение между метастабильными или дискретными ансамблями атомов, зарождающимися в структурном беспорядке в результате ориентационных взаимодействий, т. е. кластерами и кристаллическими ультраиндивидами. В их морфологии, структуре, свойствах зарождаются те качественные инновации, которые в дальнейшей эволюции вещества могут развиваться в характеристические черты сложных минералогических и биологических систем.

Обратим внимание на важнейшие особенности наноструктур и наноиндивидов и проследим их биоминеральные гомологии.

Сфероидальность. Одной из морфологических особенностей наноиндивидов, на которую мы уже обращали внимание, является широкое развитие сферических форм, которые характерны для частиц как с непериодической, так и

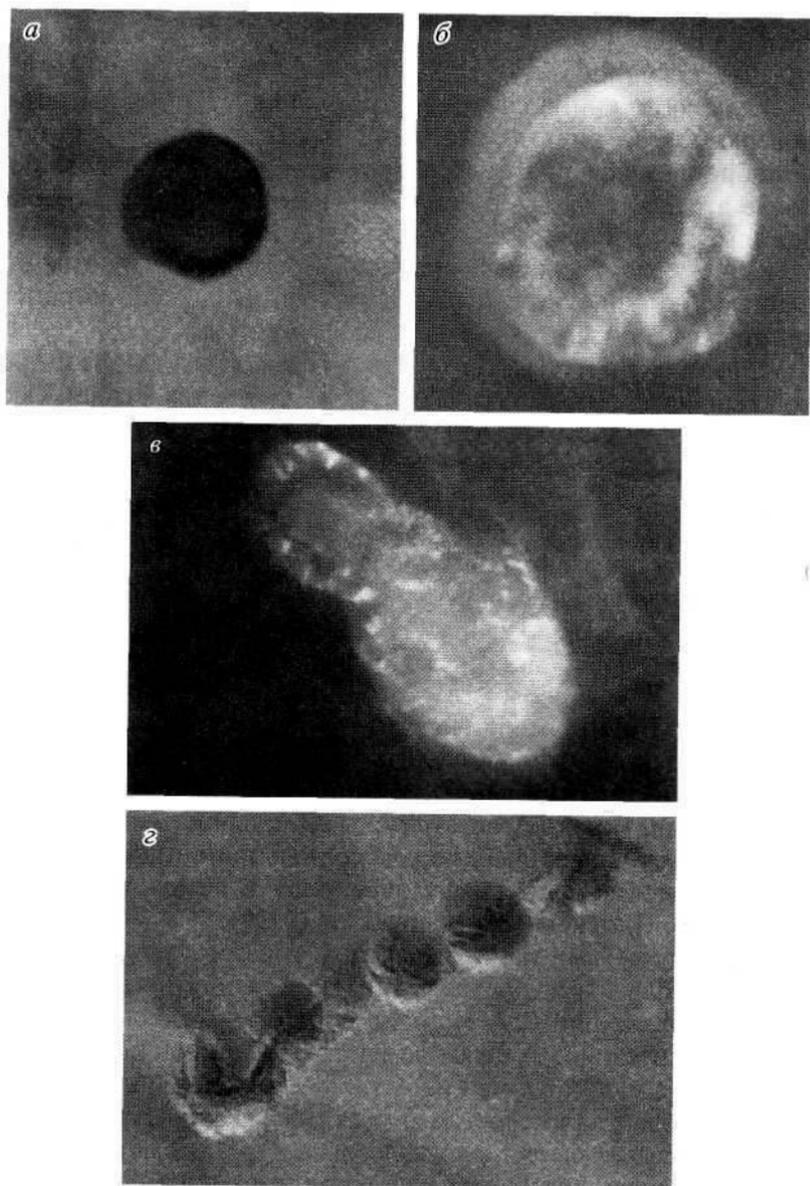


Рис. 1.1.15. Сферические наночастички самородного α -железа (*a*) и α -железа в оксидной Fe_2O_3 оболочке (*б–г*) из пород Уральской сверхглубокой скважины (СГ-4) с глубины 5100 м. Электронно-микроскопические снимки. Материалы Т. А. Шерендо.

a — увел. 200 тыс., светлопольное изображение; *б* — увел. 72 тыс., светлопольное изображение; *в* — увел. 120 тыс., темнопольное изображение; *г* — увел. 200 тыс., светлопольное изображение.

кристаллической структурой, в частности для металлов и их сплавов (Юшкин и др., 2000).

Главная причина сферичности очевидна, это избыточная поверхностная энергия. Ионные нано- и микрокристаллы приобретают сферическую форму при достаточно большом числе атомов, а чаще всего в сферы агрегируются ультраиндивиды, в молекулярных их системах сферичность зарождается еще на молекулярном уровне. Сфероидальные и им подобные индивиды агрегируются в оригинальные пространственно-регулярные структуры.

Сферические наночастицы минеральных индивидов широко распространены в геологических областях (см. выше). Особенно они характерны для глубинных пород. На рис. 1.1.15 приведены электронно-микроскопические фотографии сферических частиц самородного железа и железа в оксидной оболочке из вулканитов в притоках Уральской сверхглубокой скважины на глубине 5100 м. С увеличением размеров частиц отмечается их полиминеральность (Новгородова и др., 2004).

Близсферическую форму имеют фуллерены, у которых, как мы уже обращали внимание, все атомы являются поверхностными. Фуллерены могут играть роль кристаллообразующих частиц и кристаллизоваться в периодические структуры — фуллериты. Могут входить в качестве структурных компонентов в сложные, молекулярные и ионно-молекулярные соединения, могут обрастать новыми углеродными слоями и разрастаться в сферические углеродные наночастицы. Минералогические аспекты фуллеренологии детально рассмотрены В. В. Слодкевичем и другими (1999).

Удивительными наноразмерными образованиями близсферической формы являются гигантские неорганические кластеры, содержащие более сотни атомов. А. Мюллер (Muller, 2001 г.) синтезировал целое семейство кластеров полиоксометаллатов, самый крупный из которых содержит более 500 атомов молибдена и кислорода, имеет икосаэдрическую симметрию и образует сфероподобную постройку диаметром около 2.5 нм. Внутри гигантских кластеров имеются полости, в которых могут разместиться несколько относительно больших молекул, таких, как фуллерен.

Фибридность. Другая характерная тенденция структурообразования на наноуровне — формирования трубчатых, волоконных, нитевидных, цилиндрических образований. Если среди сфероидов в качестве элементарной структуры может

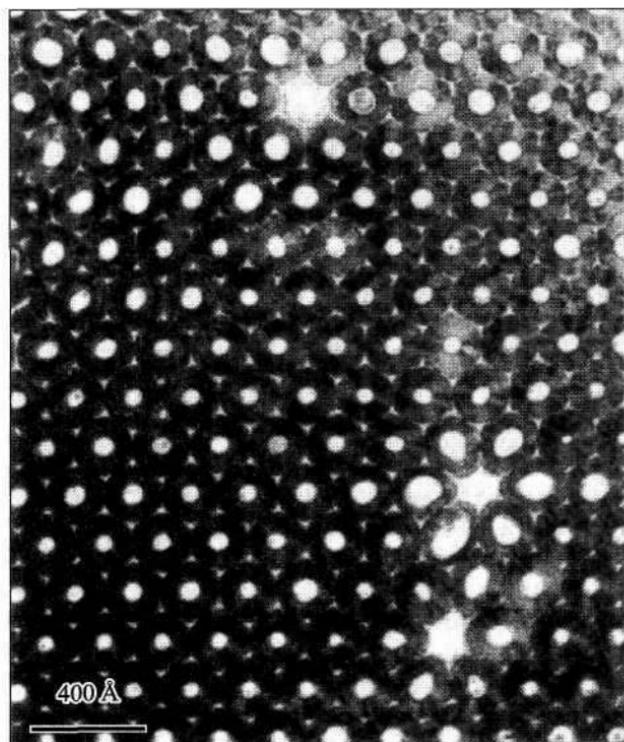


Рис. 1.1.16. Пространственно-регулярная упаковка цилиндрических волокон хризотил-асбеста.

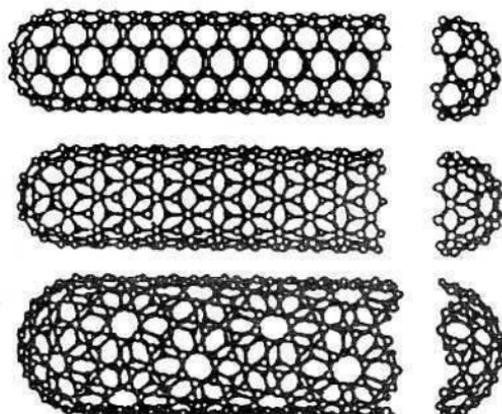


Рис. 1.1.17. Углеродные нанотрубки.

рассматриваться фуллереноподобная постройка из поверхностных атомов (рис. 1.1.16), то среди фиброидов ее аналогом является нанотрубка (рис. 1.1.17). Нанотрубки бывают однослойные и многослойные, причем последние отличаются большим разнообразием форм и конфигураций. Выделяются две разновидности трубок: коаксиальная, когда однослойные трубки вложены друг в друга и образуют замкнуто-зональную структуру, и свернутые в виде рулона, свитка со спиральной структурой в поперечном разрезе. Расстояние между соседними слоями в многослойных нанотрубках, как и в графите, — 0.34 нм. Процесс тубуляции и особенности нанотубуленов сейчас широко обсуждаются в научной литературе разных направлений естественных и технических наук (см., например, Ивановский, 1999). Нанотрубки зафиксированы во многих минералогических объектах. Так, К. Тазаки и В. Файф (Tazaki, Fyfe, 2003) обнаружили мельчайшие включения графита в темноокрашенных пурпурных зонах бразильского аметиста, содержащих довольно значительное количество углерода — от 0.47 до 0.50 %. Включения имеют форму примитивных наноиндивидов — тонких пленок с межплоскостным расстоянием 0.34 нм. Дальнейшие пути структурной эволюции углеродных включений — образования нанотубуленов (нанотрубок) диаметром 3—4 нм. Предполагается, что именно они ответственны за пурпурную окраску аметиста.

Спиральность. Третья структурная тенденция, развивающаяся с наноуровня и берущая истоки, как обратил на это внимание А. Лима-де-Фариа, из особенного электронного строения атомов, — это геликоизация свертывания структур и индивидов в спирали (рис. 1.1.18). Обычно спирализируются пластинчатые индивиды, нанотрубки, волокна. Спиральные формы могут породить и изометричные молекулы, такие как фуллерены. Причинами геликоизации могут быть структурные особенности кристаллизующего вещества (наличие винтовых осей), структурные дефекты, эпитаксиальные явления, механические деформации.

Капсулярность. Для большинства наноструктур, как граничных кристаллических, так и сферических, тубулярных, геликоидальных, весьма характерно наличие внутренних полостей, благодаря которым наноиндивиды можно представить в качестве своеобразных капсул. Мы уже обращали внимание на полости в фуллеренах, гигантских кластерах, нанотрубках. Природная или искусственная фаршировка их атомами или

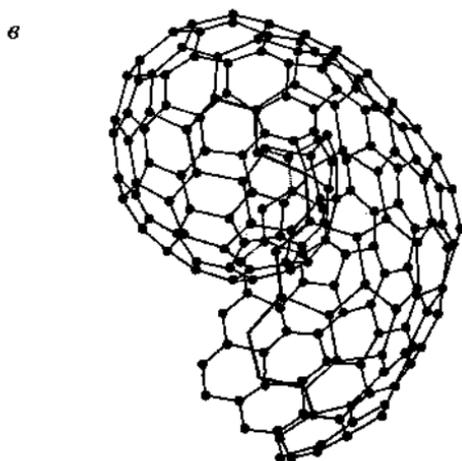
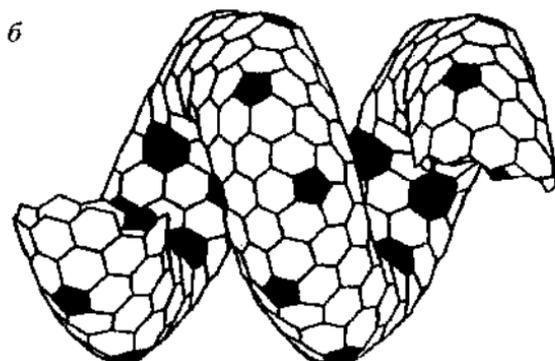
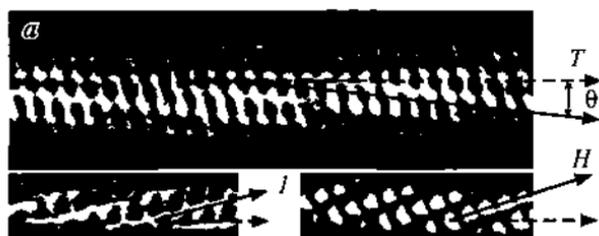


Рис. 1.1.18. Геликоизация нанотрубок (а, б) и фуллерена (в).
 θ — хиральный угол; T — вектор хиральности.

молекулами другого сорта позволяет получать материалы с новыми свойствами и порождать функции, не типичные для исходных структур.

На рис. 1.1.19 приведены фотографии В. В. Ковалевского пустотелых коробчатых индивидов углерода из природных

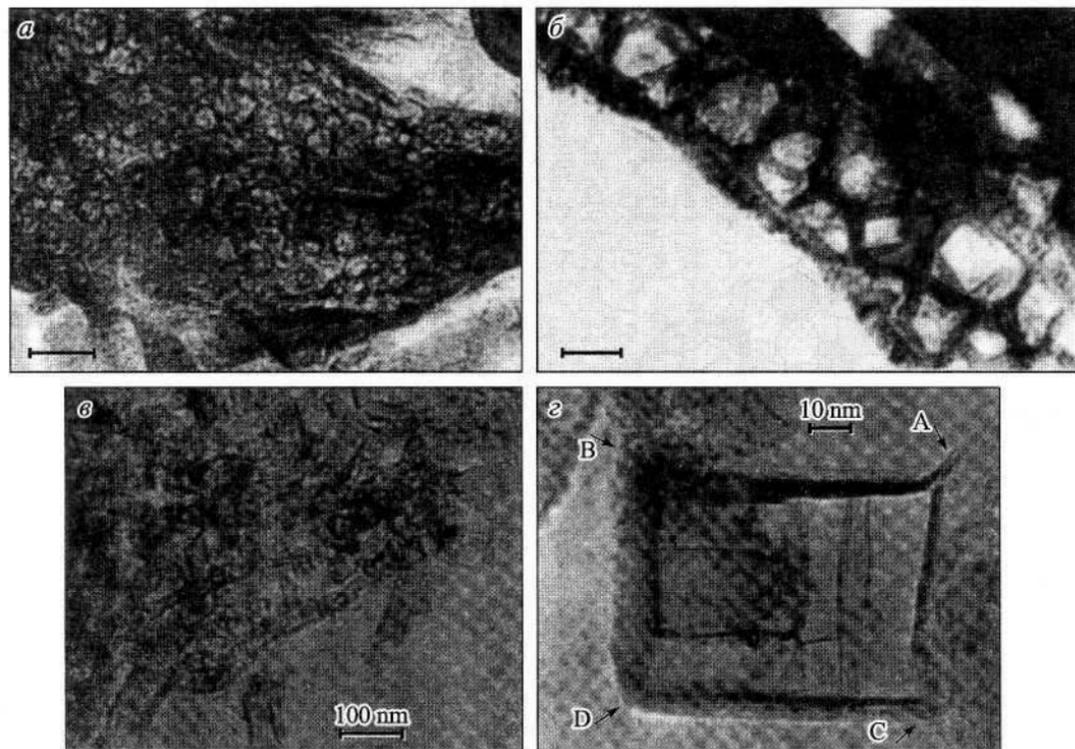


Рис. 1.1.19. Полые коробчатые индивиды углерода в природном шунгите (*a*), в продуктах пиролиза углеводородных соединений (*б*), в продуктах дугового испарения графита (*в*, *г*).

Видны экструзии *A*, *B* и прорывы *C* на вершинах капсулы, слои на вершине *D* не нарушены.

карельских шунгитов (а), из продуктов пиролиза углеводородных соединений (б); полые нанопараллелепипеды углерода, полученные Я. Саито и Т. Матасумото, при дуговом испарении графита {в, з).

Особенно широким разнообразием надмолекулярных структур отличаются некоторые типы твердых углеводородов (битумов), особенно нафтоидов (рис. 1.1.11). Основными тенденциями углеводородного структурообразования можно назвать глобуляцию (сфероподобные элементы, в различной степени деформированные), фибраляцию (волоконноподобные структуры), геликоизацию (спирали, винтовые элементы структур). Обращает на себя внимание иерархичность структур: волокна могут состоять из глобулярных элементов и сворачиваться в спирали. Заметим, что именно эти тенденции являются генеральными и в структурной конституции биологических систем.

Углеводороды могут структурироваться и в виде полимерных кристаллов, обладающих собственной, а не генерированной внешними факторами формой — волоконной, цилиндрической, сферической (рис. 1.1.11), могут формироваться и кристаллы.

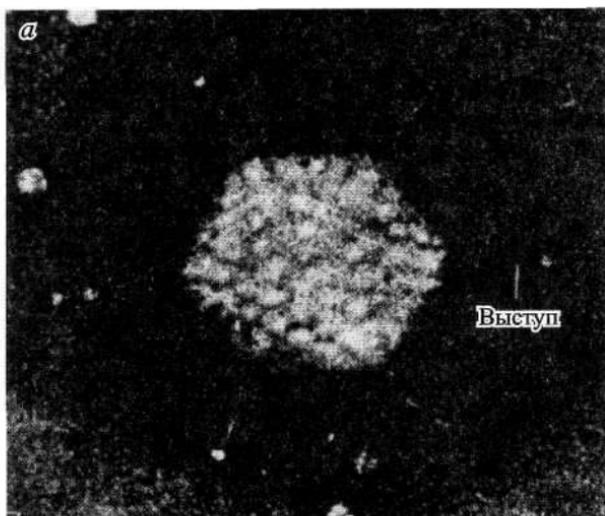
Пленочность. Широко распространенными наноструктурами являются тонкие пленки нанометровой толщины, нередко однослойные вплоть до монокристаллических. Как правило, они имеют простой состав — простые вещества и интерметаллические соединения. А. Б. Макеевым и В. Н. Филипповым (1999) металлические пленки обнаружены на алмазах.

Наноструктурные биоминеральные гомологии

Рассмотренные выше структурно-морфологические наноструктуры прослеживаются в более высокоорганизованных минеральных и биоминеральных системах и организмах.

В биологическом мире размерными аналогами минеральных наноиндивидов являются широко известные вирусы и привлекающие особое внимание нанобактерии (Юшкин, 1999а).

Простейшие биологические структуры вирусов морфологически и структурно подобны углеродным и особенно наноуглеродным кристаллическим индивидам, сфероидам и волокнам (рис 1.1.20). Углеводородная сфера представляет



б

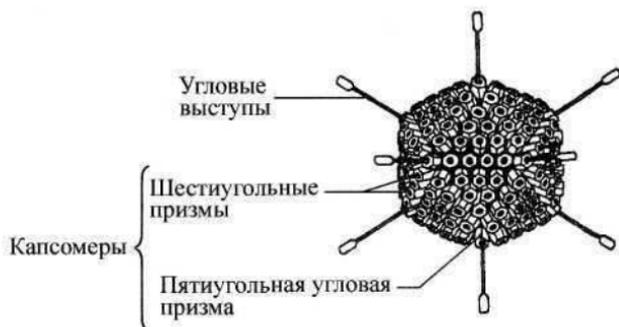
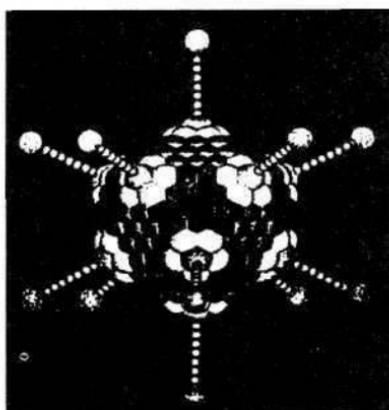
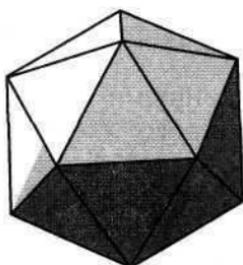


Рис. 1.1.20. Аденовирус (*a*) с угловыми шипами (увел. 480 тыс.), его икосаэдрические модели (*б*), молекулярное соединение Вг—С₆₀ (*в*) и «рогатая» железомарганцевая глобула (*г*).

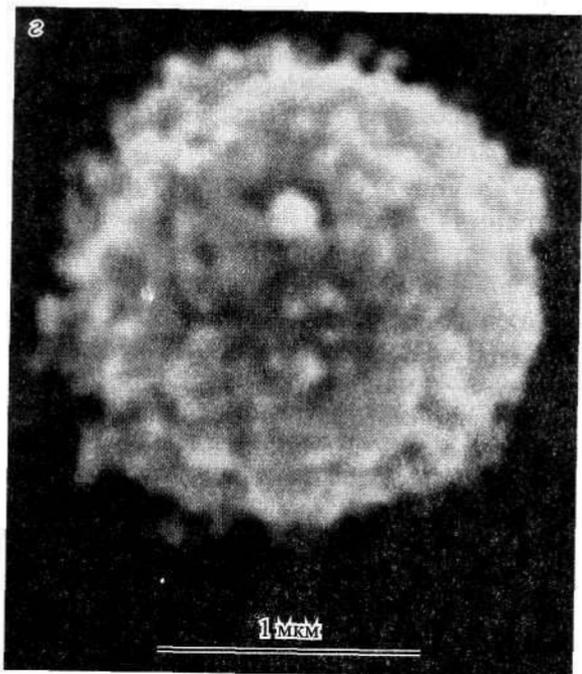
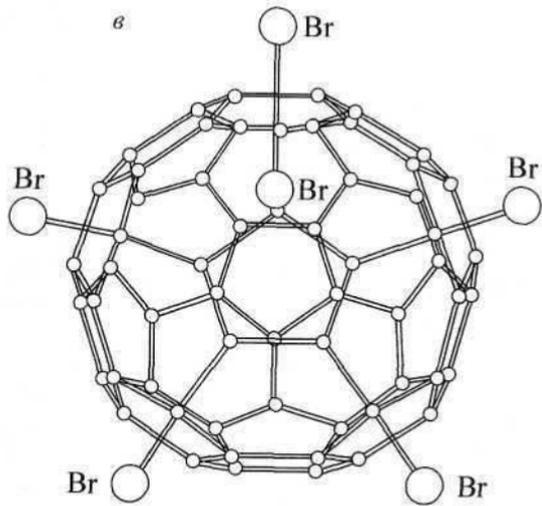


Рис. 1.1.20. Продолжение.

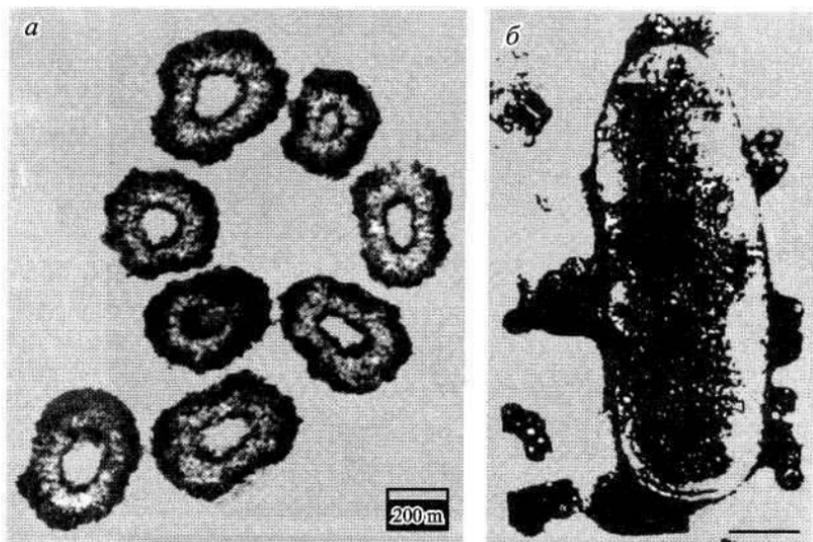


Рис. 1.1.21. Нанобактерии из почечных камней (штрих — 200 нм), по N. Cittiglu et al. (1998) (а), и наноформы *Desulfovibrio desulfuricans* (штрих — 300 нм), по V. Vainstein et al. (1998) (б).

собой гомолог капсоида, сложенного из индивидов — капсомиров. Внутренняя полость является возможнымместилищем для генетического материала. Даже угловые антенны-щупальца подобны цепочкам молекулярных связей фуллеренов в сложных соединениях, на что обратила внимание Бетина Хейнц (Heinz, 1999). Подобные образования можно увидеть и в микро- и наноструктурах, например на «рогатых» железомарганцевых глобулах, описанных Б. А. Остащенко, И. Х. Шумиловым и Т. П. Майоровой (Микро- и нанодисперсные..., 1999).

Еще более похожи на минеральные, особенно на углеродные наноиндивиды, обнаруженные в последние десятилетия нанобактерии (Cittiglu et al., 1998).

Нанобактерии представляют собой ультрамикроскопические шарики размером от 50 до 200 нм какого-то вещества, считающегося живым, покрытые минеральной, чаще всего апатитовой оболочкой, которая играет и защитную, и мембранную роль (рис. 1.1.21). Никаких клеточных элементов (ядра, митохондрий и т. п.) не видно. Нанобактерии обнаружены во многих типах геологических образований, особенно в зоне гипергенеза, в метеоритах, в зубной эмали, в крови че-

ловека и животных (Kajander et al, 1998). Они слишком малы, чтобы в их объем вместилось многомиллионное количество биомолекул, способных сформировать функциональный организм. Одним из аргументов в пользу «биологичности» нанобактерий является угнетающее действие на их развитие антибиотических и дезинфицирующих веществ (Bjorklund et al., 1998). В то же время минералоги считают подобные образования абиогенными наносферолитами, технологи синтезируют эти структуры из кремнезема на поверхность полимерных частиц (Caugno et al., 1999). Возможно, что нанобактерии, если будет доказана их биологическая природа, станут представителями самых примитивных, еще неизвестных науке форм жизни.

Микробактерии, особенно те, которые участвуют в процессах минералообразования, тоже представляют собой своеобразные капсулы с минерализованной, а нередко и минеральной, например нонтронитовой, оболочкой на ее стенках и в бактериальной клетке (Microbial mats..., 1997). Иногда железобактерии сами имеют кристаллоподобные очертания. Своеобразие и высокая продуктивность бактериального минералообразования привела нас к необходимости выделить особый биологический способ зарождения кристаллов (Юшкин, 1971). Минеральные и биологические нанокapsулы весьма своеобразны как в структурном, так и в функциональном отношении. Они активно взаимодействуют со средой, вырабатывают защитные механизмы, развиваются. Их исследование весьма перспективно для познания механизмов развития структур.

Геликоизация с наноуровня трансформируется на микроминеральный уровень (где она выражается в развитии кристаллов с винтовыми осями, правых и левых) и на биологический уровень (где для спиральных структур характерен хиральный отбор: левые аминокислоты, правые сахара и т. п.). Недавно в материалах III семинара «Минералогия и жизнь: биоминеральные гомологии» (Сыктывкар: Геопринт, 2000) М. Бабелем было показано, что органические вещества биогенного происхождения могут стимулировать хиральный отбор среди неорганических минеральных индивидов. Они являются, например, причиной преобладания левых двойников гипса. С другой стороны, не исключено, что спиральность биологических организмов может определяться минеральными факторами. К. Тазаки (Microbial mats...,

1999), приводя многочисленные фотографии спиральных форм из современных бактериальных матов Японии, неизменно подчеркивает их биоминеральный характер, срастание бактерий с ленточными силикатами или алюмосиликатами, обязательное, аномально повышенное содержание железа. Похоже, что в этих случаях спиральность определяется не столько биологическими, сколько минеральными факторами.

Исследование наноструктурных биоминеральных гомологии представляет большой интерес для решения проблемы происхождения жизни, в частности для развития концепции минерального организмобиоза (Юшкин, 2000, 2002; Yushkin, 1996, 1999).

Фрагментарные наноструктуры

Наноструктуры, как это уже отмечалось, не только образуют фазово обособленные наноиндивиды, но и являются структурными элементами макроиндивидов минералов и биологических организмов. Они выполняют свою роль в конституции минералов (структурные дефекты, блочный изоморфизм, нановключения и др.), определяют многие полезные свойства. Такие наноструктуры выделяются как прямым наблюдением методами высокоразрешающей электронной микроскопии (ТЕМ, STM, АFМ), так и специальными рентгеновскими методами и методами спектроскопии. Наноструктурная неоднородность минеральных индивидов проявляется при их механическом разрушении. Ее элементы, устанавливаемые электронно-микроскопической фрактографией сколов, иногда имеют необычные для материнского кристалла свойства. Примером могут служить нитевидные отщепы от торцов ступенек излома толщиной около 1 мкм или менее, наблюдавшиеся на кристаллах кварца, галита (рис. 1.1.22, *а*). В отличие от хрупкого материала кристаллов они пластичны, могут изгибаться в дуги и кольца (вероятно, это бездислокационные фрагменты кристалла; механические викерсы). Подобные волоконные образования наблюдаются и на изломах некристаллических твердых веществ, например битумов (рис. 1.1.23, *б*). Они, очевидно, являются элементами фибролярной надмолекулярной структуры битумов.

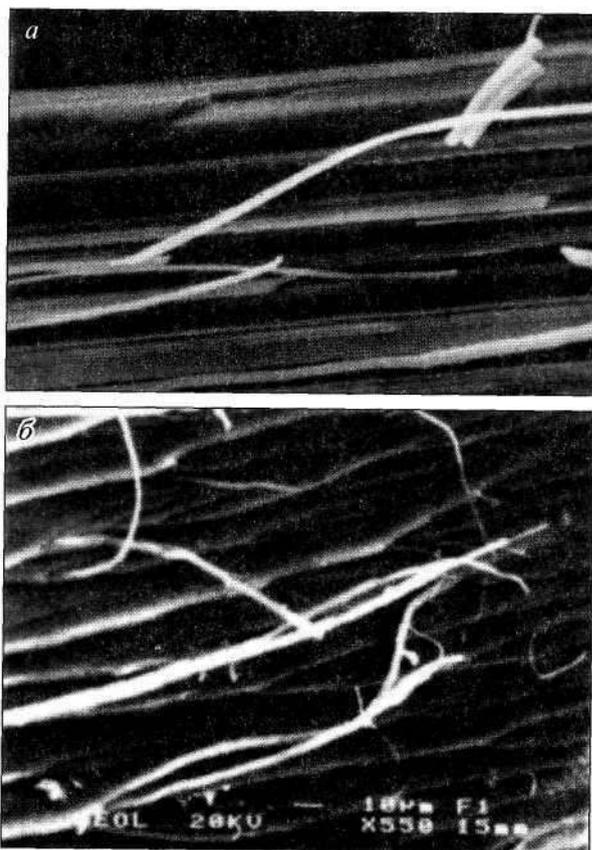


Рис. 1.1.22. Волокна механического отщепления на поверхностях скола галенита (а) и асфальтита (б).

Методы наноминералогических исследований

Важнейшим условием успешного изучения ультрадисперсного состояния вещества является использование эффективных методов исследования, обеспечение соответствующей аппаратурой. Главные из них — высокоэнергетическая просвечивающая электронная микроскопия и высокоразрешающая растровая микроскопия (рис. 1.1.23) с возможностью микроанализа (волновые и дисперсионно-энергетические спектрометры), туннельная сканирующая микроскопия, атомно-силовая ближнепольная оптическая микроскопия и подобные им методы прямой визуализации нанообъектов и наноструктур.

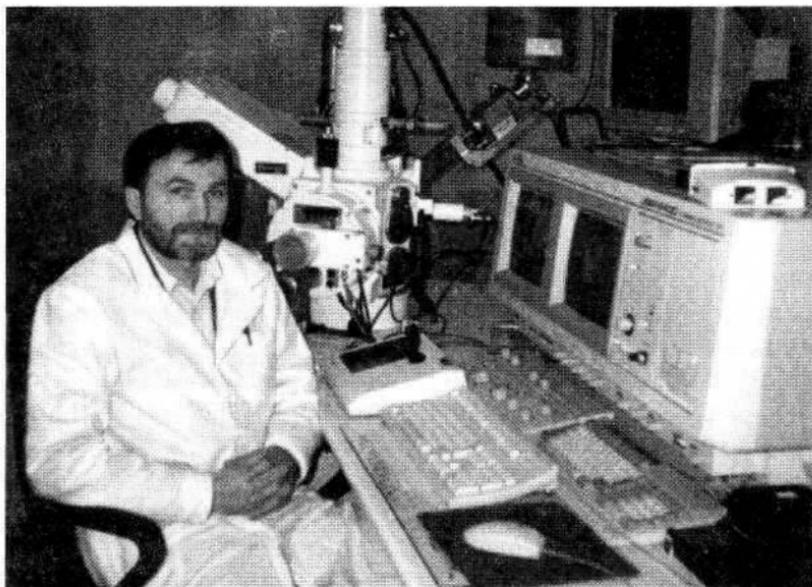
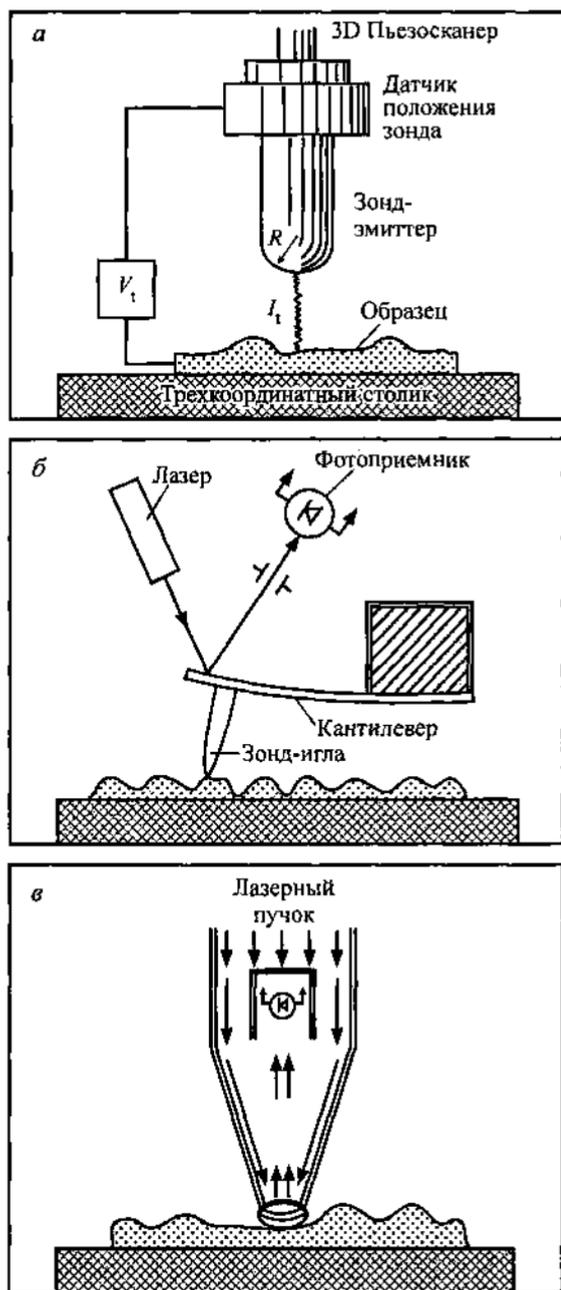


Рис. 1.1.23. Растровый электронный микроскоп с возможностью микроанализа.

В основе последних методов лежит сканирование поверхности исследуемого образца тем или иным зондом, чаще всего тонким острием, которое перемещается над образцом, или образец под острием, в трех направлениях, фиксируя изменения поверхности образца с ангстремной точностью (рис. 1.1.24).

В сканирующем туннельном микроскопе (рис. 1.1.25) металлическое острие (эмиттер) с малым радиусом скользит над исследуемой поверхностью. Между острием и образцом приложено небольшое ($0.01 - 10$ В) напряжение U_t . В зазоре возникает туннельный ток I_t . Если он поддерживается постоянным, то напряжение U_t возмещается в соответствии с неровностями рельефа, величина напряжения несет информацию о высоте рельефа.

Атомно-силовой микроскоп (рис. 1.1.26) создает изображение рельефа поверхности путем регистрации силы притяжения к ней иглы, расположенной на конце консольной балочки или кантилевера, способной изгибаться под действием возникающих между исследуемой поверхностью и острием вандерваальсовских сил. По отклонению лазерного луча, отражающегося от кантилевера или с помощью пьезо-



1.1.24. Принципиальные схемы сканирующих зондовых микроскопов. *а* — сканирующий туннельный микроскоп; *б* — атомно-силовой микроскоп; *в* — ближнепольный оптический микроскоп.



Рис. 1.1.25. Сканирующий туннельный микроскоп (STM).

резистивного эффекта, возникающего при изгибе самого кантилевера, в режиме сканирования регистрируется изменение рельефа поверхности.

В ближнепольном оптическом микроскопе в качестве зонда используется оптический волновод, суженный на конце до диаметра меньше длины световой волны, поэтому она не выходит из волновода и лишь слегка выдавливается из его за-

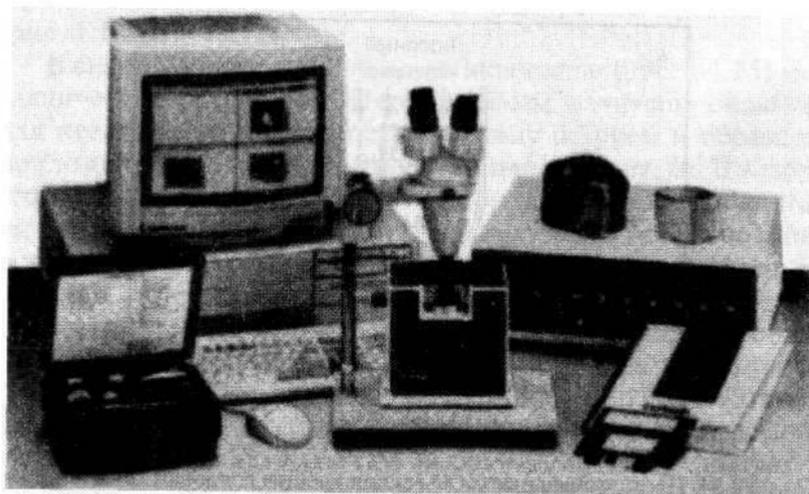


Рис. 1.1.26. Атомно-силовой микроскоп (AFM).

острения. Сигналом для построения трехмерного изображения поверхности служит изменение амплитуды и фазы отраженной световой волны, возникающей на малом пространстве между зондом и поверхностью образца, которое фиксируется приемником отражающего света.

Атомное разрешение, сравнимое с высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопией, сканирующими микроскопами достигается редко, но для исследования нанообъектов и наноструктур их разрешающая способность вполне удовлетворительная. Более того, в наноминералогических исследованиях сканирующие микроскопы имеют даже целый ряд преимуществ. Они не требуют трудоемкой подготовки поверхности образцов, не нуждаются в особых условиях работы, позволяют изучать поверхность твердых тел при любых температурах (от повышенных до криогенных), в вакууме и в жидких средах, в условиях сильных магнитных, электрических полей и различных типах излучения. Зондовыми методами можно изучать механизмы и динамику поверхностных процессов, например роста кристаллов.

Проблемы и пути развития наноминералогии

Минералогическая наука вошла в третье тысячелетие с хорошо подготовленным плацдармом, ресурсами и средствами для исследовательского прорыва в почти неизвестный нам наноминеральный мир. В нем заключено трудно представляемое число в основном необычных для макромира индивидов и безбрежное многообразие минеральных видов.

Биология, давно перешагнувшая микронный порог, на своих объектах показала, что основное биоразнообразие находится там, за микронной границей, и микроорганизмы вечны и вездесущи. Это иллюстрируется хотя бы тем фактом, что в высшем организме, таком как человек, состоящем из 10^{14} собственных клеток, обитает 10^{15} микробов, без которых высшая жизнь была бы невозможна.

То же самое ожидает и минералогию: минеральное разнообразие будет прирастать наномиром, но в отличие от биологии микронный порог наша наука еще не перешагнула, и индивиды менее 30 мкм формально даже не считаются минералами.

Однако замикронное минералогическое пространство уже захватило воображение минералогов и исследование пространственного вещества развивается с нарастающей интенсивностью. Конечно, здесь важны и информативны все направления исследований: и структурно-морфологические, конституционные, и генетические, и исследования свойств, и исследования пограничных состояний — словом, исследовательская методология должна быть традиционно комплексной.

Тем не менее можно определить направление, которое потребует наибольших усилий. Это изучение всего многообразия природных ультрадисперсных систем.

Сейчас основное внимание привлекают утилитарно интересные дисперсные системы, некоторые горные породы, руды с особо ценными компонентами, металлоносные коры выветривания. Но наноиндивиды характерны для всех геологических объектов, и их изучение может дать совершенно новую информацию о природе, истории и значении этих объектов.

Значительное, если не кардинальное, изменение представлений о структурных и функциональных особенностях минеральных индивидов обещает их исследование на надатомном и надмолекулярном уровнях. Наноструктурные элементы макроиндивидов вместе с точечными, линейными и объемными дефектами кристаллической структуры и анатомическими элементами могут оказаться той системой разделения функций, которую выполняет система органов в биоорганизмах.

Одним из популярных направлений исследований стало и будет развиваться в будущем изучение на молекулярном и надмолекулярном уровнях поверхности минеральных индивидов.

Проникновение на наноуровень открыло новые перспективы для познания механизмов зарождения и роста кристаллов. Стала очевидной роль наноразмерных кристаллостроительных единиц, которые составляют какое-то промежуточное между насыщенным раствором и кристаллом состояние вещества, что дает пищу для конструирования новых кристаллогенетических концепций и постановки специальных экспериментов. Современная электронно-микроскопическая техника позволяет проводить прямые наблюдения процессов зарождения наночастиц, их агрегации, встраивания в растущий

кристалл. Все это стимулирует новый рывок в экспериментальной минералогии, обещающий появление принципиально новой генетической информации.

Исследовательское поле в микромире сегодня безбрежно широко, но можно определить ряд проблемных русел, в которые в первую очередь следовало бы направить наши усилия.

Первое и самое главное — это широкомасштабное и углубленное изучение самого ультрадисперсного вещества Земли и космических тел, познание закономерностей и механизмов индивидуализации, агрегации, видообразования, их специфики, отличий от макроуровня, выяснение конституционных особенностей и свойств микро- и наноиндивидов, устойчивости и изменчивости минеральных систем, процессов минералообразования и минералоразрушения. Особо привлекательными для исследования являются самые мелкие индивиды и относительно автономные кристаллические кластеры, структурная роль которых в минеральном мире сравнима с ролью одноклеточных организмов в наномире. Предстоит выяснить особенности микроминеральных парагенезисов, ответить на вопрос, существуют ли особые микроминеральные виды, типичные только для микро- и наномира, и как меняются видовые отношения при переходе от микроскопического к ультрамикроскопическому уровню.

В мире наноминералов много любопытного и неожиданного. Скажем, наноминеральные включения в метеоритах, как было показано У. Оттом (Ott, 1993), являются фрагментами дометеоритного минерального вещества. Наноструктуры и нанодисперсные фазы в нефтях, твердых битумах, в природных гидрогенных и биогенных системах, в почвах и т. д. порой оказываются настолько экзотичными (например, графит, алмазоподобные фазы и наноалмазы в твердых углеводородах, подвергшихся длительному и интенсивному ионизирующему облучению), что заставляют пересмотреть установившиеся представления о механизмах и условиях минералообразования и позволяют глубже понять механизмы рассеяния, миграции и концентрации минерального вещества.

Исследование природных ультрадисперсных систем инициировало создание новых наноматериалов, развитие нанотехнологий. В них достигнут впечатляющий прогресс, и возникает противоположная задача: поиски в минеральном

мире природных наноструктур, необходимых для нанотехнологий. Углеродные «опалы», т. е. структуры, построенные из регулярно упакованных наносфер, извлечение которых технологически сложно и дорого, могут быть найдены среди природных битумов (например, антракосолит с р. Лены). Из природных парагенезисов можно отсепарировать нанофракции многих технических ценных ископаемых. Вызывают технологический интерес нанопоровые минералы. Появляется, следовательно, новый объект сырьевой геологии — нанотехническое минеральное сырье.

Что же касается наноминералогических технологий, то у нас достижения пока довольно скромные и относятся они в основном к извлечению ультрадисперсных минералов лишь из некоторых типов руд, в основном благороднометаллических. Есть перспективные разработки по наносинтезу минералов, например благородного опала. Наносинтез минералов и агрегатов, создание наноминеральных композиционных материалов, использование необычных свойств наноиндивидов, новые технологии передела ультрадисперсных руд — это одно из направлений выхода наноминералогии в технологическую практику.

Успешное развитие наноминералогии, эффективность наноминералогических исследований могут быть обеспечены только созданием специальной методической и приборной базы. Неплохой арсенал современной исследовательской техники надо приспособить для изучения ультрадисперсного вещества путем ее модернизации и разработки специализированных методик. В первую очередь это относится к рентгеновским методам, от которых требуется, с одной стороны, резкое повышение локальности, а с другой — повышение информативности на надангстремном уровне.

Мы уверены, что минералогия, раскрывая тайны мельчайших минеральных индивидов и минеральных структур, не только далеко раздвинет границы минерального мира, но и внесет весомый вклад в познание ультрадисперсного состояния вещества.

1.2. КВАТАРОННЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Новый этап вторжения в «мир обойденных величин»

Последние годы характеризуются необыкновенным интересом к объектам наноразмерного масштаба ($\sim 10^9$ м). С такими объектами (наночастицами) имеют дело все науки о веществе и жизни. В круг наночастиц попадают и минеральные индивиды нанометровых размеров, которые чрезвычайно широко распространены в природе (Богатиков, 2003; Юшкин и др., 2003). Примерно такие же размеры имеют и первые кристаллические частицы — критические зародыши (все кристаллы когда-то были нанокристаллами).

В наши дни удивительным образом повторяется история начала XX столетия, когда В. Оствальд назвал «миром обойденных величин» область частиц вещества, размеры которых находятся между размерами отдельных атомов и молекул, с одной стороны, и макроскопических тел — с другой. Начавшиеся тогда исследования в этой области привели к формированию новой науки — коллоидной химии. Соответственно в 1925 и в 1926 гг. Нобелевской премии были удостоены Р. Зигмонди («открыл доступ в мир недоступных размеров») и Т. Сведберг и Ж. Перрен (за «прорыв в мир дисперсных частиц»). Однако в силу того, что в то время экспериментальные методы не обладали достаточной эффективностью, исследователи были вынуждены ограничиться изучением относительно крупных (микронных) частиц.

Уже в наши дни происходит вторичное открытие «мира обойденных величин». Установлено, что в наноразмерной области резко изменяются свойства вещества, проявляются особые механические, оптические, электрические, магнит-

ные и другие свойства. Они существенно отличаются от таких же свойств того же вещества, но макроскопических размеров. В этой области размеров буквально все свойства частиц резко изменяются даже при добавлении в них всего лишь нескольких атомов.

За последние 10 лет произошло формирование целого ряда новых отраслей науки (наномеханика, нанохимия, наноминералогия и т. д.), основным объектом исследования которых являются наночастицы. Эти науки сталкиваются с необходимостью строгого определения своих объектов. В физике, например, в число нанообъектов включаются объекты, размеры которых хотя бы в одном направлении попадают в нанометровую область. В минералогии наночастицы в разных источниках определяются по-разному. Наиболее часто указывается размерный интервал от 1 до 100 нм, хотя, строго говоря, приставка «нано» относится лишь к объектам, размеры которых находятся в пределах 0.1 - 10 нм. Однако не ясно, имеются ли под этими, чисто масштабными границами (размерной нагрузкой), какие-либо физико-химические основания. Во всяком случае в минералогии редко изучаются частицы, размеры которых меньше 10 нм. Но это — ограничения, накладываемые современными методами минералогических исследований. В связи с этим важно проанализировать, как изменяются свойства частиц с изменением их размеров, а также определить некоторые фундаментальные отличия наночастиц от более крупных частиц.

Размерные границы и свойства наночастиц

Считается, что своеобразие наночастиц связано с относительно более высокой долей поверхностных атомов. Действительно, на этой основе может быть дана вполне приемлемая классификация наночастиц.

Рассмотрим сферическую наночастицу радиуса r , образованную атомами, диаметр которых равен δ . Число атомов в такой частице определяется выражением

$$n_v = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3}{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{\delta}{2}\right)^3} = 8(r/\delta)^3. \quad (1.2.1)$$

Соответственно на поверхности такой частицы может находиться n_s атомов, которое равно

$$n_s = \frac{4\pi r^2}{\pi \left(\frac{\delta}{2}\right)^2} = 16(r/\delta)^2. \quad (1.2.2)$$

Тогда доля поверхностных атомов в общем числе атомов в частице будет определяться следующим простым выражением:

$$\frac{n_s}{n_v} = \frac{16(r/\delta)^2}{8(r/\delta)^3} = 2\delta/r. \quad (1.2.3)$$

Для макроскопических частиц, для которых $r \rightarrow \infty$, доля поверхностных атомов составляет ничтожную часть от общего числа атомов в таких частицах ($n_s/n_v \rightarrow 0$).

Согласно полученным нами соотношениям (1.2.1)—(1.2.3), по величине n_s/n_v можно выделить следующие группы размерных границ частиц:

$$\begin{aligned} \delta/2 \leq r \leq \delta, & \quad 2\delta \leq r \leq 4\delta, \\ \delta \leq r \leq 2\delta, & \quad 4\delta \leq r \leq \infty. \end{aligned}$$

Частицы, радиус которых $r = \delta/2$, представляют собой отдельные атомы. Поэтому собственно к наночастицам могут быть отнесены только объекты, радиус которых больше δ .

Изменение величин n_v , n_s и n_s/n_v в частицах разных размеров выглядит следующим образом:

r	n_v	n_s	n_s/n_v
δ	8	16	2
2δ	64	64	1
4δ	512	256	0.5
8δ	4096	1024	0.25
16δ	32768	4096	0.125
32δ	262144	16384	0.0625
64δ	2097152	65536	0.03125

Как видно, с увеличением радиуса частицы отношение n_s/n_v резко уменьшается. И если нижняя граница наночастицы может быть проведена на уровне $r = \delta$, то верхняя граница не определена.

Поскольку величина δ имеет порядок $0.2 \div 0.4$ нм (в среднем $\delta \approx 0.3$ нм), то минимальный размер наночастицы составляет ~ 0.3 нм и содержит от 8 до 16 атомов. Такого рода частицы обычно называют кластерами. Если понимать под кластерами всего лишь группу связанных атомов, то они могут содержать и большее число атомов.

По-видимому, верхнюю границу наночастиц целесообразно провести на уровне $30 \div 40\delta$. В абсолютных величинах это примерно $9 \div 12$ нм. Таким образом, наночастицы — это частицы, радиус которых больше 0.3 нм, но меньше 12 нм. Соответственно их диаметр находится в пределах от 0.6 до 24 нм.

Очевидно, что в зависимости от реальных размеров атомов, образующих наночастицы, указанные выше размерные границы могут быть несколько больше или меньше.

Интересно, что для большинства свойств частиц на кривых «свойства—размер частиц» в области размеров частиц в районе $10 \div 20$ нм характер зависимости изменяется (рис. 1.2.1). При больших размерах свойства частиц приближаются к свойствам макроскопических тел. Это значит, что установленная выше верхняя граница размеров наночастиц физически оправдана.

Свойства наночастиц даже одного размера будут различаться в зависимости от среды, в которой они находятся. Это следствие неизбежного взаимодействия атомов наночастицы и окружающей среды, а такое взаимодействие для наночастиц гораздо сильнее, чем для микрочастиц. Чем более

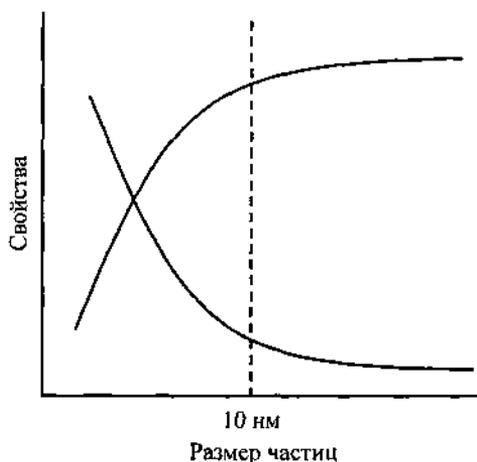


Рис. 1.2.1. Типичное поведение свойств частиц от их размера.

сильно взаимодействие со средой, тем сильнее отличия в свойствах отдельной частицы и частицы, находящейся в определенной среде. Так, свойства наночастиц золота в вакууме, на воздухе и, к примеру, в сульфидах будут значительно отличаться. Это обстоятельство имеет особое значение для решения минералого-технологических задач, в разработке приемов извлечения ультрадисперсных минералов и наночастиц, рассеянных в минеральной матрице, в рудах.

Между прочим, именно взаимодействие со средой ответственно за то, что отсутствует строгая корреляция между свойствами наночастиц и их размерами. Это принципиальное положение. Из него, в частности, следует, что наночастицы не только разных веществ, но и одного и того же вещества могут иметь разные размеры в разных средах. Тем самым размерная граница наночастиц в 10 нм носит условный характер.

Кватароны и кватаронное состояние вещества

Пути образования твердых наночастиц и соответственно состоящих из них ультрадисперсных материалов ограничены. Они могут образоваться или в результате последовательного уменьшения размеров составляющих частиц с выходом их на нанометровый уровень, или в процессе фазового перехода из жидкого или газообразного состояния в твердое с образованием наночастиц. Однако классическая теория образования зародышей новой фазы непригодна для описания реальных процессов структурирования вещества на наноуровне. В предложенной в качестве альтернативы кватаронной концепции образованию новой фазы предшествует промежуточная кватаронная фаза, и формирование наночастиц происходит на основе кластеров так называемой «скрытой» фазы — кватаронов.

Формально подход к описанию процесса зарождения частиц новой фазы в кватаронной концепции практически не отличается от классического. Как и в классической теории, зарождение новой фазы рассматривается как процесс, требующий определенных энергетических затрат. При этом принимается во внимание возможность существования электрического заряда на образующихся частицах новой фазы и зависимость удельной поверхностной энергии от радиуса частицы (Асхабов, Рязанов, 1998).

Так, энергия образования электронейтрального кластера, состоящего из n частиц, обычно выражается следующим образом:

$$\Delta G = S\gamma - n\varepsilon, \quad (1.2.4)$$

где S — поверхность кластера; γ — удельная поверхностная энергия; ε — энергия, приходящаяся на одну частицу (энергия связи). Для сферического кластера с учетом зависимости γ от радиуса кривизны r выражение (1.2.4) приобретает следующий вид:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma_0 \left(1 - \frac{2\delta}{r}\right) - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{N}{V_m} \varepsilon, \quad (1.2.5)$$

где γ_0 — удельная поверхностная энергия для плоской границы раздела фаз; N — число Авогадро; V_m — мольный объем; параметр δ имеет смысл толщины межфазной области.

Для зависимости γ от r используется выражение

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{2\delta}{r}\right), \quad (1.2.6)$$

близкое по форме к тому, что было обосновано в работе Х. Райса (Reiss et al., 1960) в рамках теории масштабных единиц. Однако параметр δ здесь толкуется как минимальное расстояние, на которое могут приблизиться атомы кластера и окружающей фазы без установления связей между ними. Он имеет величину, примерно равную диаметру кластерообразующих атомов (рис. 1.2.2). Для неорганических соединений и минералов значение δ находится в пределах $0.22 \div 0.36$ нм.

Для критического кластера, определяемого из условия $\partial \Delta G / \partial r = 0$, имеем

$$\varepsilon = \frac{2\gamma_0 V_m}{rN} \left(1 - \frac{\delta}{r}\right). \quad (1.2.7)$$

Подставив его в выражение (1.2.5), получим для энергии образования кластера

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^2 \gamma_0 \left(1 - \frac{4\delta}{r}\right). \quad (1.2.8)$$

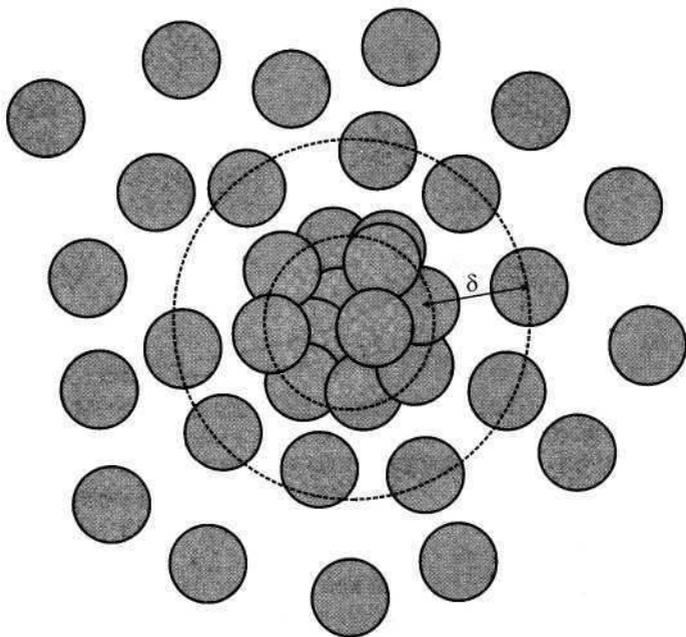


Рис. 1.2.2. К определению параметра δ .

Формула (1.2.8) отличается от классической формулы Гиббса тем, что допускает возможность самопроизвольного ($\Delta G \leq 0$) образования кластеров, радиус которых $r \leq 4\delta$. Это и есть кластеры, которые мы назвали кластерами «скрытой» фазы или кватаронами.

Согласно выражению (1.2.1), при $r = 4\delta$ кватароны содержат 512 (без учета коэффициента упаковки) атомов, то есть это достаточно крупные образования, объединяющие от нескольких единиц до сотен атомов.

С учетом выражения (1.2.6) претерпевает изменения и формула, связывающая пересыщение с радиусом кластера. Модифицированная формула Гиббса—Томсона имеет вид

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{2\gamma_0 V_m}{RTr} \left(1 - \frac{\delta}{r} \right), \quad (1.2.9)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

Из формулы (1.2.9), в частности, следует принципиально важное следствие — даже в условиях нулевого пересыщения в растворах возможно образование кластеров, радиус кото-

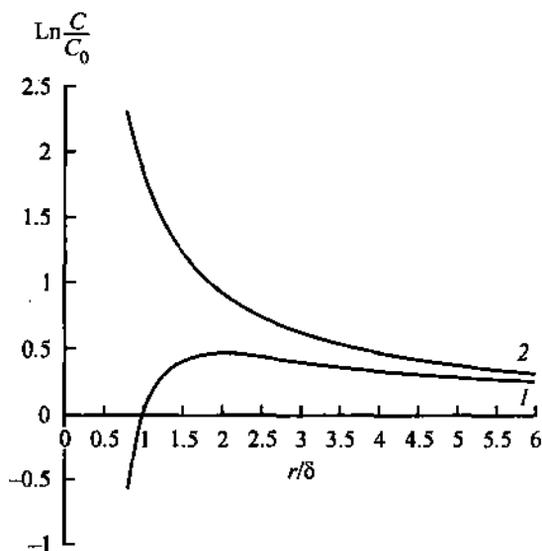


Рис. 1.2.3. Зависимость размеров кластеров от пересыщения раствора (алюмокалиевые квасцы, $T = 20^\circ\text{C}$) в рамках кватаронной (1) и классической (2) теорий.

рых равен δ (рис. 1.2.3). Однако, согласно формуле (1.2.7), это слабо связанные частицы и поэтому легко распадаются. Для их устойчивого существования необходимо, чтобы $r > \delta$.

Если принять во внимание наличие заряда на кластерах, то уравнение, связывающее пересыщение и радиус кватаронов, приобретает следующий вид:

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{2\gamma_0 V_m}{RT r} \left(1 - \frac{\delta}{r} \right) - \frac{V_m (Ze)^2}{16\pi^2 RT \epsilon \epsilon_0 r^4}, \quad (1.2.10)$$

где e — элементарный заряд; ϵ_0 — электрическая постоянная; ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость. Расчеты показывают, что наличие заряда несколько увеличивает (при $Z=2$ примерно на 20—30 %) радиус кватаронов, находящихся в насыщенном растворе. Этого уже достаточно для обеспечения их устойчивости. Таким образом, если в равновесных условиях кватароны устойчивы, то они заряжены.

Заметим, что в рамках изложенного подхода легко объясняются широко известные экспериментальные факты, свидетельствующие об ультрамикрорегетерогенности пересыщенных сред, в частности водных растворов солей (Хамский,

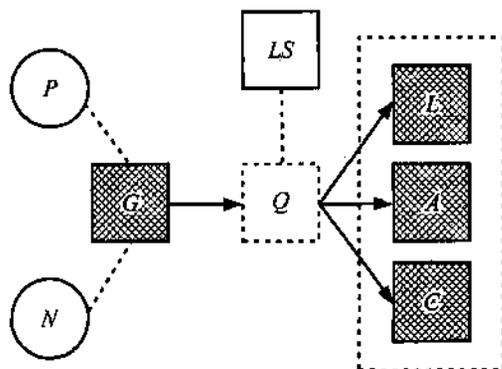


Рис. 1.2.4. Образование конденсированных фаз (C — кристаллической, A — аморфной, L — жидкой) из газообразной фазы (G) происходит через промежуточную кватаронную фазу (Q). Указаны также другие известные состояния вещества (P — плазменное, N — нейтронное, LS — живое вещество).

1975; Allen et al., 1975). Эти факты, как известно, находились в прямом противоречии с классической теорией зародышеобразования.

При выводе формул (1.2.8) и (1.2.9) мы не делали никаких предположений о природе образующих кластеров. Они рассматривались лишь как группа связанных атомов и молекул. На самом деле кватароны представляют собой кластеры переходного состояния вещества. Это состояние из-за необычности своих свойств может быть названо особым кватаронным состоянием вещества (рис. 1.2.4).

Кватароны как неравновесные объекты способны к самоорганизации и саморазвитию. При полной реализации валентности (ковалентных взаимодействиях) они могут превратиться в большие молекулы и при установлении трехмерной упорядоченности (расположении атомов по законам решетки) — в кристаллические частицы.

На их основе при минимизации энергии формируются всевозможные равновесные структуры вещества, начиная от обычных тетра- или октаэдрических группировок до широко известных фуллеренов, либо плотных додекаэдрических или икосаэдрических кластеров, иерархических, коллоидных, фрактальных образований и кристаллических частиц, то есть кватароны лежат в основе всех других наночастиц, включая нанокристаллы. На размерной шкале в интервале от δ до 4δ существует целый «зоопарк» разнообразных кла-

стеров (кватаронов), отличающихся размерами, структурой, свойствами и степенью устойчивости.

В каждый момент времени кватароны могут иметь достаточно непредсказуемую геометрическую конфигурацию. Но в любом случае форма их близка к сферической, а в полиэдрической интерпретации — это обычно икосаэдрические или подобные им динамические структуры, которые легко аппроксимируются сферой. Интересно, что сфероидизация **кватаронов, радиус которых меньше 2δ , обусловлена их раздуванием, а при $r > 2\delta$ это происходит из-за возникающих сжимающих усилий** (так называемое лапласово давление).

К сожалению, наши представления о топологии и динамике структуры кватаронов несут в значительной степени умозрительный характер. Избавиться от этого можно будет с развитием методов фемтосекундной спектроскопии, когда станут возможными экспериментальные наблюдения временной эволюции внутренней структуры кластеров. Первые шаги в этом направлении сделаны А. Зивейлом (Zewail, 2000), который выполнил пионерские исследования по динамике образования небольших молекул из отдельных атомов. Эти работы были отмечены Нобелевской премией в 1999 г.

Что касается связей между частицами в кватаронах, то, несмотря на переменчивость, сохраняется их преимущественно вандерваальсовый характер. От обычных молекулярных комплексов они отличаются повышенными энергиями («возбужденные комплексы или ассоциаты», «активированные комплексы»). Кроме того, для кватаронов важны не только парные, но и многочастичные взаимодействия. В них длины связей и углы между частицами меняются в значительных пределах. Все это делает кватароны объектами повышенной реакционной способности. Эволюционные процессы в них осуществляются на много порядков быстрее, чем в равновесных структурах.

Необычность кватаронов состоит также в том, что они не могут быть описаны в терминах известных состояний вещества. Приемлемы лишь характеристики «квазижидкие» или «квazitвердые». Это связано не только с их очень маленькими размерами. По существу кватароны образуют самостоятельную фазу на наноуровне, это новая форма атомно-молекулярной организации вещества. Такое состояние вещества, однако, не имеет макроскопических аналогов. Интересно, что в мае 2002 г. НАСА объявило, что рентгеновский теле-

скоп «Чандра», запущенный в космос в июле 1999 г., зарегистрировал кварковую звезду. Ранее считалось невозможным самостоятельное существование кваркового состояния вещества — в земных условиях кварки живут очень короткое время — 10^{-24} с. Возможно и наше утверждение о существовании кватаронного состояния только в наномире со временем будет опровергнуто.

Кватаронный механизм кристаллообразования и захвата примесей

Наиболее общий подход к геометрической интерпретации кватаронов сводится к их интерпретации в терминах систем Делоне или (R, r) систем (Асхабов, Галиулин, 1998; Асхабов, 1999а). Расположение атомов в кватаронах в отличие от кристаллических частиц не зафиксировано. Однако атомы в кватаронах не могут удаляться на значительные расстояния друг от друга (расстояние R в системе Делоне) и приближаться друг к другу ближе некоторого расстояния (расстояние r) (рис. 1.2.5.). Эти два условия собственно и определяют систему Делоне. Таким образом, кватароны — это конечные куски системы Делоне, так же как и кристаллические частицы — конечные куски бесконечных кристаллических структур.

Кристаллы, как известно, являются частным случаем (R, r) систем, которые выделяются аксиомой правильности. Для их образования необходима и достаточна локальная правиль-

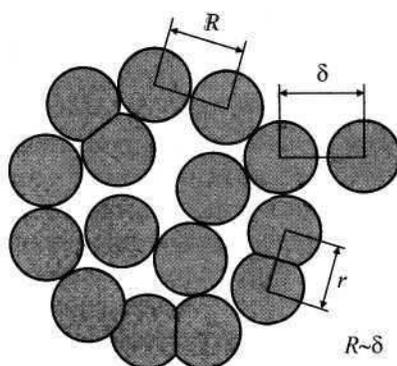


Рис. 1.2.5. К интерпретации кватаронов в терминах систем Делоне.

ность в пределах области, равной шару радиусом $4R$ (локальная теорема) (Галиулин, 1984). Поскольку параметр δ практически тождественен расстоянию R для кластера (максимальному расстоянию, на которое могут удалиться атомы кластера, сохраняя его целостность), то величина $4\delta \approx 4R$ определяет область, в которой должна достигаться локальная правильность системы. Когда это произойдет, кластер трансформируется в кристаллический зародыш. Следовательно, лишь кластер размером $r = 4\delta$ может рассматриваться как потенциальный центр кристаллизации. При этом вероятность кристаллизации кластера достаточно велика. По мере приближения радиуса кватарона к 4δ его структура становится все более близкой к структуре кристалла. Динамическая и относительно нежесткая структура рано или поздно попадает в симметричную ловушку кристалла (Асхабов, 1999а—в). Однако возможны и исключения, к примеру, когда кватарон приобретает икосаэдрическую структуру. Такая структура весьма устойчива и в кристалл не трансформируется. Икосаэдрические кластеры и далее могут увеличиваться в своих размерах, сохраняя свою форму путем наращивания последующих оболочек.

При известном значении δ легко найти величину минимального кристалла, который образуется в результате кристаллизации кватарона, радиус которого равен 4δ . К примеру, число элементарных ячеек в минимальном кристалле составляет для серы 2, гипса 15, кальцита 20, флюорита 44, кварца 64, алмаза 160.

Поскольку кватароны являются достаточно крупными образованиями, которые можно интерпретировать как броуновские частицы, то к ним применима формула Эйнштейна для определения коэффициента диффузии D . Тогда отношение расчетного значения D к измеренному при заданном пересыщении раствора можно использовать для количественной характеристики степени связанности вещества в растворах. Произведенные нами вычисления (Асхабов, Рязанов, 1998; Асхабов, 1999) для водных растворов ряда солей (квасцов, ADP, KDP) свидетельствуют о том, что 70—90 % вещества в растворе находится в состоянии кластеров. Примерно такой же порядок следует и из рамановских спектров (Geretta, Berglund, 1987). Таким образом, благодаря тому что для кватаронов $\Delta G \leq 0$, если не все, то значительная часть вещества в пересыщенных растворах может быть связана в кластеры.

Очевидно, что если значительная часть вещества в кристаллообразующей среде связана в кластеры, то они в той или иной мере будут участвовать в росте кристаллов. В модели роста кристаллов, построенной с учетом кластеризации вещества в пересыщенной среде, предполагается, что их рост осуществляется путем присоединения к растущей грани кватаронов и последующей их кристаллизации на этих гранях (Асхабов, 1999—2002). Присоединение кватаронов к кристаллу облегчается тем, что они обладают динамической структурой и топологически близки к структурным модулям кристалла. Полная же адаптация структуры кватарона к структуре кристалла происходит на растущей грани. В результате на грани образуется «двумерный» зародыш, и тем самым решается проблема формирования источника ступеней при послойном росте кристаллов.

Однако проблема определения размера строительных единиц при росте кристаллов осложняется тем, что при данном пересыщении в растворе равновесно могут существовать кватароны разных размеров, отвечающих левой и правой частям кривой I на рис. 1.2.3.

Вопрос о вкладе больших и малых кватаронов в рост кристаллов может быть решен на основе сравнения соответствующих зависимостей скоростей роста от пересыщения раствора с экспериментальными данными.

В кватаронной модели роста кристаллов зависимость скорости роста от пересыщения раствора дается выражением

$$V = K_2 C_0 \sigma^2 \left[1 \pm \left(1 - \frac{2\delta}{K_1} \sigma \right)^{1/2} \right]^{-1}, \quad (1.2.11)$$

где

$$K_1 = \frac{\gamma_0 V_m}{RT}, \quad K_2 = \frac{(C - C_s) k T}{6\pi\eta d_c \rho K_1}, \quad (1.2.12)$$

$C - C_s$ — перепад концентрации в пограничном слое; ρ — плотность кристалла; η — вязкость раствора; d_c — толщина пограничного слоя. Знак $(-)$ относится к случаю роста кристалла за счет кватаронов, радиус которых меньше 2δ .

Все величины, входящие в эти уравнения, измеряемы или их можно количественно оценить. Следовательно, выраже-

ние (1.2.11) можно использовать для вычисления скоростей роста кристаллов при различных пересыщениях раствора. К примеру, для кристаллов алюмокалиевых квасцов перепад концентрации в пограничном слое ($C - C_s$) для граней (111) по данным голографических измерений в интервале абсолютных пересыщений ΔC от 0 до $1.2 \cdot 10^{-2}$ г/см³ составляет примерно 0.65 от ΔC (Ракин, 1990). Такие же измерения свидетельствуют, что для малых пересыщений раствора величина d_c практически постоянна и равна $\approx 3 \cdot 10^{-2}$ см. В области малых пересыщений вязкость раствора η также мало зависит от его концентрации и ее можно считать равной вязкости насыщенного раствора $\eta_0 = 0.0115$ П. Связанная с этим ошибка для алюмокалиевых квасцов не превосходит 4%. Величина γ_0 , определенная по данным из работы (Mullin, Zasek, 1981), составляет 2.5 эрг/см². Растворимость квасцов при 20 °С равна 0.11 г/см³, плотность квасцов $\rho = 1.76$ г/см³, мольный объем $V_m = 269.55$ см³/моль, $\delta \approx 0.3 \cdot 10^{-7}$ см. После подстановки численных значений уравнение (1.2.11) преобразуется к виду

$$V = 9.1 \cdot 10^{-6} \sigma^2 \left[1 \pm (1 - 2.14\sigma)^{1/2} \right]^{-1}. \quad (1.2.13)$$

Графически эти зависимости представлены на рис. 1.2.6. Экспериментальные данные близки к расчетным значениям для малых кластеров. Отсюда можно сделать вывод о том, что основными строительными единицами роста кристаллов алюмокалиевых квасцов в рассматриваемом интервале пересыщений являются кластеры «скрытой фазы», размеры которых меньше $2\delta \approx 0.6$ нм. Причем размер 2δ отвечает предельным пересыщениям раствора. Реально рост кристаллов происходит путем присоединения кватаронов, радиус которых меньше $4/3\delta$.

Наблюдаемое с ростом пересыщения раствора небольшое расхождение между расчетными и экспериментальными значениями скоростей роста можно объяснить возрастающей ролью в росте кристаллов более крупных кватаронов, а с учетом возможной их кристаллизации при $r > 4\delta$ — и кристаллических частиц. Очевидно, не следует исключать также и независимое присоединение отдельных атомов (ионов). Еще одна причина возможных расхождений теории и эксперимента состоит в нелинейном росте ($C - C_s$) с уве-

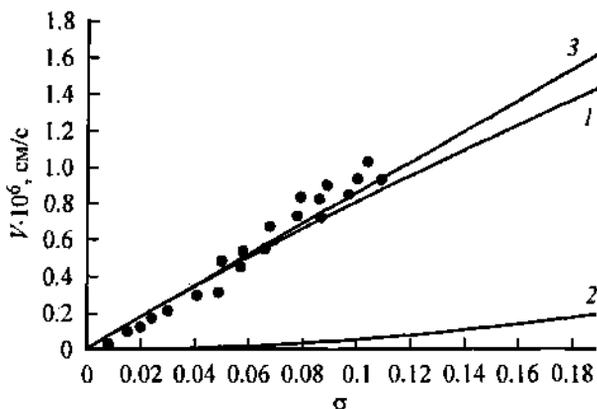


Рис. 1.2.6. Зависимость скорости роста кристаллов от пересыщения раствора. $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, грани (111), $T = 21^\circ\text{C}$.

1 — рост путем присоединения малых кватаронов ($r < 2\delta \approx 0.6 \text{ нм}$); 2 — за счет крупных кватаронов или кристаллических зародышей; 3 — комбинированный рост.

личением пересыщения раствора, что влияет на форму кривой $V(\sigma)$.

Таким образом, существующие в пересыщенном растворе предкристаллизационные кластеры (кватароны) малых размеров обеспечивают наблюдаемую скорость роста кристаллов из растворов. Именно их и следует рассматривать в качестве строительных единиц в кватаронной модели роста кристаллов.

Образование кватаронов в кристаллообразующих средах радикальным образом отражается на формах существования и переноса вещества в этих средах. В результате захват примеси растущими кристаллами может осуществляться не только в виде одиночных атомов. Возможны следующие варианты (рис. 1.2.7):

- примесные атомы могут быть заключены в пустоты в полых кватаронах (эндокватаронная примесь);
- примесные атомы могут быть присоединены к кватаронам снаружи (экзокватаронная примесь);
- отдельные атомы кватарона могут замещаться примесными атомами и формировать гетерокватароны;
- собственные примесные кватароны могут располагаться внутри достаточно больших полых кватаронов (кватарон в кватароне);

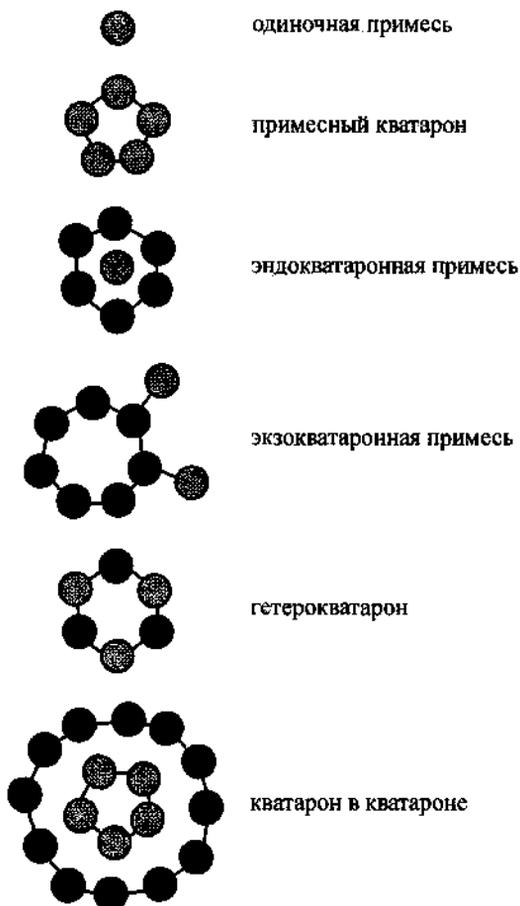


Рис. 1.2.7. Формы вхождения примесей в растущий кристалл.

— кроме того, в растущие кристаллы может входить примесь в виде отдельных атомов и собственных примесных кватаронов.

Кватаронный механизм фуллеренообразования

Кватароны — это кластеры-предшественники не только кристаллических зародышей, но и других форм структурной организации вещества на наноуровне, в частности хорошо известных фуллеренов.

Хотя со времени обнаружения стабильного кластера углерода, состоящего из 60 атомов и имеющего характерную икосаэдрическую симметрию, которому его авторы дали название «фуллерен C_{60} » (Kroto et al., 1985), прошло уже достаточно много времени, тем не менее механизм и условия образования C_{60} и других кластеров углерода из семейства фуллеренов остаются нераскрытыми.

Критический анализ существующих моделей образования фуллеренов показывает, что у них должен быть «жидкий» предшественник. Однако до сих пор не удается объяснить каким образом образуется такой «жидкий» кластер-предшественник, содержащий необходимое для формирования фуллеренов количество атомов углерода.

В рамках кватаронной концепции эта проблема решается очень просто (Асхабов, 2000а—г; Асхабов, 2003).

Согласно кватаронной теории, при $r < 4\delta$ энергетически более выгодно образование полых кватаронов, тогда как при $r > 4\delta$ образуются плотные кластеры, служащие в случае углерода потенциальными центрами кристаллизации графита или алмаза.

Если это так, то совершенно естественно предположить, что именно полые кватароны являются предшественниками фуллеренов. Фуллереновый каркас строится уже на имеющейся сферической поверхности кватарона, минуя всякие последовательные этапы сборки. Таким образом, образование фуллеренов — это неизбежный этап эволюции кватаронов.

Учитывая неравновесный и нестабильный характер условий синтеза фуллеренов, возможны следующие варианты эволюции образующихся кватаронов, обусловленные изменением радиуса кватаронов r и числа атомов n , размещенных на поверхности: 1) $r \uparrow n \uparrow$; 2) $r \downarrow n \downarrow$; 3) $r \downarrow n \uparrow$; 4) $r \uparrow n$; 5) $r \downarrow n \downarrow$; 6) $r \downarrow n$; 7) $r \uparrow n \downarrow$; 8) $r \downarrow n \uparrow$; 9) $r \uparrow n$. Очевидно, что не все из этих вариантов ведут к формированию фуллеренов. Например, увеличение радиуса ($r \uparrow$) при неизменном (n) или уменьшающемся ($n \downarrow$) числе атомов (варианты 4, 5) ведет к распаду кватаронов, тогда как уменьшение радиуса при постоянном числе атомов неизбежно приводит к фуллеренизации кватаронов.

В равновесных условиях радиус кватаронов $r = \delta$. Величина δ (минимальное расстояние, на которое могут приблизиться атомы углерода без установления связей между ними) должна быть близка к вандерваальсовому диаметру атома углерода (0.354 нм) и превосходить длину наиболее слабой π -свя-

зи в графите (0.335 нм). Предположим, что $\delta \approx 0.345$ нм. Тогда на поверхности кватарона, согласно выражению (1.2.2), может разместиться 16 атомов. Скачкообразное образование ковалентных связей между атомами приведет к уменьшению расстояния между ними до $\delta_1 = 0.1415$ нм (это среднее расстояние С—С связей в фуллеренах). В результате радиус образующегося при этом жесткого кластера уменьшится до 0.318 нм. При другом крайнем варианте, а именно при увеличении числа атомов на кватароне при постоянном радиусе может образоваться кластер, содержащий 94 атома ($r = 0.345$ нм). Таким образом, на основе кватарона радиусом δ может сформироваться семейство углеродных кластеров от C_{16} (при $n \uparrow r \downarrow$) до C_{94} (при $n \downarrow r \uparrow$), из которых осуществляется отбор собственно фуллеренов, в которых атомы углерода располагаются только в вершинах пяти- и шестиугольников. При этом число атомов на фуллеренах и кластерах связано простым соотношением

$$n_{fi} = \frac{4}{3} \left(\frac{n_f}{2} - 1 \right).$$

Аналогично кватарон радиусом $r = 2\delta = 0.69$ нм, образующийся при предельном (максимально возможном) пересыщении, формирует углеродные кластеры, содержащие от 60 ($n \uparrow r \downarrow$) ($r = 0.276$ нм) до 380 атомов ($n \downarrow r \uparrow$) ($r = 0.69$ нм) и соответствующие им фуллерены от C_{38} до C_{252} .

На основе кватаронов радиуса $r = 4\delta$ возможно формирование фуллеренов, содержащих более тысячи атомов. Однако это маловероятно, поскольку к этому размеру кватароны становятся двух- трехбололочными или плотными образованиями и как следствие формируют многослойные, вложенные друг в друга фуллерены.

Если среда не пересыщена, то $r < \delta$, и тогда формируются кластеры с меньшим числом атомов. При $r = \delta/2 = 0.1725$ нм образуются кластеры с числом атомов от 3 до 23.

Действительный радиус C_{60} по рентгеновским данным, как известно, составляет 0.357 нм. Следовательно, к фуллерену C_{60} может привести эволюция как кластеров радиусом $r = \delta = 0.345$ нм с начальным числом атомов 16 (при $r \uparrow n \downarrow$), так и кластеров радиусом $r = 0.69\delta = 0.69$ нм с числом атомов 60 (при $r \downarrow n \uparrow$), но при очевидном преимуществе второго варианта (рис. 1.2.8).

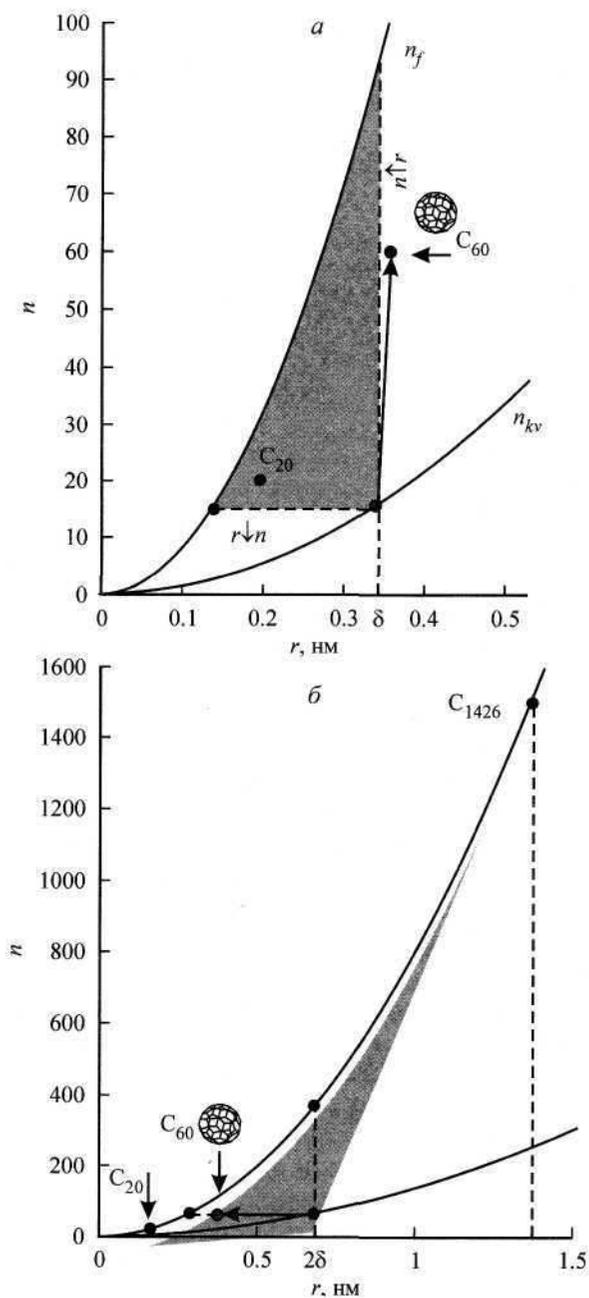


Рис. 1.2.8. Возможные пути образования фуллерена C_{60} на основе квартонов радиусом δ (а) и 2δ (б).

Кватаронный генезис некристаллографических форм наноструктур и нанокристаллов

Отличительной особенностью наноразмерных минеральных образований является удивительное морфологическое разнообразие, объяснить которое в рамках существующих теоретических моделей роста кристаллов не удастся. В первую очередь это связано с характерной для нанообъектов некристаллографичностью их форм, отсутствием на них плоских граней, прямолинейных ребер и острых вершин. Как правило, они имеют форму нитей, сфер, трубок, спиралей и т. д. В условиях обычного роста кристаллов, происходящего путем послойного или нормального отложения вещества, образование таких форм маловероятно, а для некоторых форм вообще исключено. В связи с этим мы предлагаем новый механизм морфогенезиса наноструктур из кватаронов и их агрегатов.

Морфогенетически важным свойством кватаронов является их способность агрегироваться без слияния. В результате они образуют структуры в виде цепочек, колец, торов и т. д., из которых в свою очередь могут быть сконструированы разномасштабные агрегаты. Последующая кристаллизация таких объектов приводит к формированию различных морфогенетических типов наноразмерных кристаллов, то есть форма нанокристаллов задается еще на докристаллизационной стадии в процессе кватаронной агрегации.

Рассмотрим некоторые типичные примеры (Асхабов, Юшкин, 1999а, 1999б) кватаронного дизайна основных конструктивных элементов наноструктур.

Сферический нанокристалл. Элементарный (минимальный) сферический нанокристалл образуется в результате кристаллизации кватарона предельных размеров ($r = 45$). Наиболее близкой к сфере геометрической фигурой является икосаэдр. Наблюдаемая форма нанокристалла является сферической аппроксимацией его истинной икосаэдрической формы. Таким образом, *первоначальная «многогранная» форма нанокристалла — это икосаэдр.* Диаметр минимального нанокристалла равен $86 \sim 2.4$ нм. Более крупные сферические (икосаэдрические) нанокристаллы образуются в результате кристаллизации сферических кватаронных агрегатов.

Нанокристаллические нити. Линейная агрегация кватаронов, размеры которых меньше предельных, формирует цепочки. Если размеры кватаронов близки к предельным, то случайная кристаллизация одного из них провоцирует по взрывному механизму кристаллизацию остальных. В результате образуются тончайшие нанокристаллические нити, диаметр которых близок к диаметру предельного кватарона (88). Более толстые нити получаются, когда кристаллизуются линейные агрегаты, составленные из наложенных друг на друга кватаронных торов.

Нанокристаллический тор. Замыкание концов линейной цепочки из кватаронов друг на друга с формированием кольцевой структуры и последующая ее кристаллизация ответственны за формирование нанокристаллических торов. Очевидно, что поверхностная энергия тора должна быть меньше или равна поверхностной энергии цепочки кватаронов. Тогда радиус тора $R \leq Nr/\pi$, где N — число кватаронов в цепочке; r — радиус кватарона. К примеру, при $N = 8$ для кватаронов, радиусы которых близки к предельным, имеем $R \leq 3$ нм.

Нанокристаллические трубки и спирали. Линейные цепочки из кватаронных кольцевых структур после кристаллизации формируют нанокристаллические трубки, толщина стенок которых соответствует диаметру предельного кватарона. Из тех же энергетических соображений следует, что замыкание цепочки из кватаронов должно происходить с образованием тора минимально возможного радиуса. В этом случае единственно возможная альтернатива для длинных цепочек — это закручивание их в спираль, последующая кристаллизация которых формирует спиральные нанокристаллы того же радиуса, что и у тора. Если в спираль закручивается цепочка из тороидальных колец, то внутри спирали должна образоваться полость соответствующего радиуса.

Нанокристаллический фрактальный агрегат. Если расположить кватарон радиусом r в начале координат прямоугольной системы и присоединить к нему шесть других по соответствующим направлениям осей, то получим ансамбль из семи кватаронов — кватаронный агрегат. Повторение указанной процедуры уже для кватаронного агрегата приводит к формированию агрегата более высокого уровня. Если в полученном после многократных итераций агрегате в сфере ра-

диуса R с центром в начале координат содержится n кватаронов, которые определяются выражением

$$n(R) = \left(\frac{R}{r} \right)^d, \quad (1.2.14)$$

то такой агрегат представляет собой фрактал, а параметр d называется фрактальной размерностью. Для трехмерного пространства $1 \leq d \leq 3$ (Feder, 1988). Введенная таким образом фрактальная размерность d характеризует распределение массы в пространстве. Чем больше размеры фрактального агрегата, тем меньше его плотность. В этом смысле фрактальный агрегат «борется» за пространство, тогда как кристалл — за плотнейшую упаковку вещества. Отсюда и скелетно-дендритная структура фрактального агрегата. Соответствующую структуру будет иметь агрегат и после кристаллизации образующих его кватаронов. Таков механизм формирования фрактальной структуры нанокристаллов. Однако свойство $n(R) \sim R^d$ справедливо только в определенном масштабе размеров кватаронов и их агрегатов ($r \ll R$). Поэтому фракталы в мире нанокристаллов образуются редко и характерны преимущественно для агрегатов из малых кватаронов.

Фрактальные объекты характеризуются рыхлой структурой и уменьшающейся с ростом размера плотностью. Рыхлая структура фрактального объекта создается увеличением его поверхности. Поскольку поверхность кластера может увеличиваться за счет фрактальности его поверхности, то фрактальная структура кластера может оказаться энергетически более выгодной по сравнению с плотной (компактной) его структурой.

Из сравнения плотных и фрактальных кластеров (рис. 1.2.9) следует, что в начальный момент образования фрактальной структуры поверхности кластера его масса может быть приравнена массе плотного кластера (Асхабов, 2000). Для кластеров, формируемых частицами радиуса $a = \delta/2$, выражение для массы фрактального кластера преобразуется следующим образом:

$$m = \left(\frac{r}{a} \right)^d = \left(\frac{2r}{\delta} \right)^d = (2n)^d, \quad (1.2.15)$$

где

$$n = r/\delta. \quad (1.2.16)$$

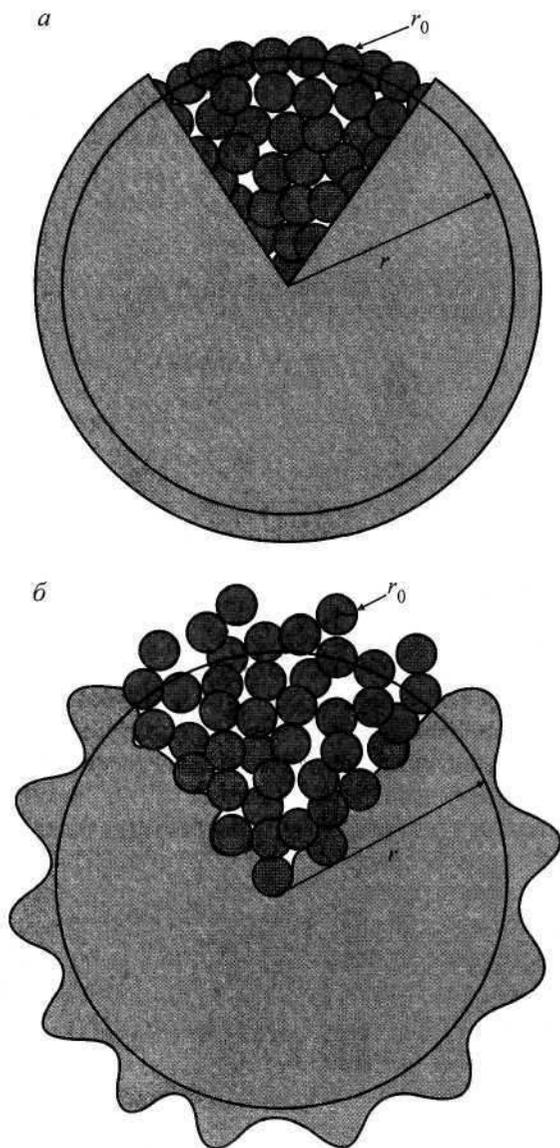


Рис. 1.2.9. Кластеры с плотной (а) и рыхлой (б) упаковками частиц на поверхности.

После логарифмирования получим

$$\ln m = d \ln 2 + d \ln n. \quad (1.2.17)$$

Аналогичным образом для плотного кластера имеем

$$\ln m = \ln \frac{4}{3} \pi + 3 \ln n + 3 \ln \delta. \quad (1.2.18)$$

Полагая $\delta = 0.3$ нм, из выражений (1.2.17) и (1.2.18) получим

$$\ln n = \frac{2.18 + 0.69d}{3 - d}. \quad (1.2.19)$$

Для $d = 1$ из (1.2.19) имеем $n = 4.2$ и $r = 4.2\delta$. Следовательно, при $r > 4.2\delta$ возможна трансформация плотного кластера в кластере с фрактальной структурой поверхности. Величина 4.2δ — это нижняя граница фрактального кластера.

Отсюда следует очень интересный вывод: для кристаллизации кластера остается узкая область размеров (от 4 до 4.2δ), проскочив которую, он далее развивается как фрактал, и кристаллизация становится невозможной. Однако различные модели образования фрактальных кластеров, как известно, дают фрактальные размерности, находящиеся в пределах от 1.8 до 2.5. Для наиболее вероятной при рассматриваемых условиях модели кластер-атомной агрегации расчеты по формуле (1.2.19) дают значения $r = 17.32\delta = 5.19$ нм. Тем самым реальная область возможной кристаллизации несколько шире. Интересно, что для модели кластер-кластерной агрегации $r \approx 740$ нм. Это уже область коллоидных микрочастиц.

Наноструктуры углерода. К числу таких структур относятся фуллерены, баррелены и тубулены (нанотрубки). Выше уже было показано, как образуются фуллерены на основе полых кватаронов, когда атомы располагаются только на поверхности.

В рамках кватаронной модели легко интерпретируется образование и других более сложных структур из углеродных атомов — тубуленов и барреленов. Действительно, кристаллизация всего лишь двух однооболочечных кватаронов дает бочкообразные структуры, названные барреленами и морфологически отличные от фуллереновых димеров C_{116} . Кристаллизация ряда последовательных кватаронов с оболочечной

структурой приводит к формированию нанотрубок, состоящих из одной или нескольких оболочек в зависимости от числа оболочек в исходных кватаронах.

Предложенные модели формирования углеродных наночастиц снимают противоречия, связанные с невозможностью последовательного нарастания оболочек на уже сформированных частицах. Форма и оболочечная структура наночастиц углерода задается еще на кватаронной (переходной) стадии их образования. Квазизжидкий характер кватаронов объясняет и возможную деформированность образующихся углеродных наноструктур.

Макромолекулярные и белковые наноструктуры. Совершенно обычны сферические, волоконные, трубчатые и спиральные структуры для макромолекул и макромолекулярных биологических объектов: белков, бактерий, вирусов и т. д. (Современная..., 1979). Уникальные нанообразования весьма разнообразной морфологии были обнаружены для керита (Yushkin, 1996). Все эти структуры некристаллографической формы, несмотря на всю их специфичность, также могут быть интерпретированы в терминах кватаронной самоорганизации. В частности, роль переходных структур (кватаронов) в белковых объектах играют так называемые расплавленные глобулы (*molten globule*), «мерцающие кластеры» (Проблема белка, 1996) и другие изменчивые вторичные структуры на пути свертывания белковой цепи к устойчивой нативной структуре или к формированию белковых субъединиц.

Размеры белковых кластеров или субъединиц намного больше размеров предельных кватаронов неорганических веществ. Так, для сферических вирусов герпеса или бородавок человека единичные капсулы достигают радиуса 220 нм (Современная кристаллография, 1979). Как и следовало ожидать, они имеют икосаэдрическую форму. Формирующие капсулу субъединицы в 7–8 раз меньше. Такие вирусы, будучи уложены в трехмерную упорядоченную структуру, образуют кристаллы. В вирусе табачной мозаики белковые субъединицы имеют спиральную укладку и формируют вирусные нанотрубки с наружным диаметром 17 нм (Франклин и др., 1958).

Поскольку геометрический размер наноструктур зависит от параметра δ , имеющего порядок диаметра молекулы, то макромолекулярные наноструктуры существенно крупнее и имеют в большинстве своем некристаллическое строение. Для их морфогенеза важно не то, что размеры структур могут вый-

ти за пределы наноуровня, а то, что основное свойство нанообразований, а именно чрезвычайно высокая доля вещества в поверхностном слое в общем объеме частиц, сохраняется.

Несмотря на неоднозначность выбора величины δ и сложность строения макромолекул, кватаронный подход может оказаться полезным при анализе процессов формирования скомканных глобул полимеров и кристаллизации белков. При любом разумном δ макромолекулярные структуры — это всегда наночастицы, если не в геометрическом, то в физическом смысле.

Способность к структурной самоорганизации (возникновению упорядоченных структур из хаоса) является общим свойством как неживой, так и живой материи. В этом смысле они могут рассматриваться как модели друг друга. Более того, кватаронная организация вещества — это мостик между живыми и неживыми организмами (структурами).

В заключение отметим, что обсуждаемая в последнее время проблема диагностики биоорганизмов в метеоритах (Розанов, 1999) по чисто морфологическим признакам не может быть решена в силу фундаментальной схожести на наноуровне морфологии биогенных и абиогенных объектов (Асхабов, 2000а).

Кватаронный генезис ультрадисперсных материалов

Весьма важную роль кватароны и образующиеся на их основе относительно жесткие кластерные наночастицы играют в формировании ультрадисперсных конденсированных веществ в твердом состоянии. Структурно-текстурные особенности таких веществ зависят от природы, размеров, свойств, способов сопряжения и степени релаксации конденсирующихся наночастиц. При этом возможно образование широкого класса аморфных материалов — от обычных стекол до более или менее упорядоченных материалов типа благородного опала. Все материалы, которые получаются в результате **осаждения кластеров, радиус которых меньше 4δ** , рентгеноаморфны. При фрактальной агрегации частиц формируются пористые материалы. Кристаллические наночастицы в компактированном состоянии дают нанокристаллические материалы. Не исключено также и образование смешанных аморфно-кристаллических материалов, особенно при осаж-

дении кватаронов, размеры которых близки к предельным ($r = 4\delta$), когда часть из них кристаллизуется, а часть остается аморфной.

Нередко кватароны, фуллерены или иные кластерные образования в конденсированном состоянии располагаются по законам решетки, и тогда мы имеем объекты, обладающие свойствами кристаллов. К примеру, это имеет место в фуллеритах — кристаллах, состоящих из кластеров углерода (фуллеренов).

По этому же принципу мы предлагаем называть кватаритами ультрадисперсные упорядоченные материалы с дискретным внутренним строением, сложенные отдельными кватаронами или их агрегатами.

Заметим, что кватариты сохраняют некоторые черты, унаследованные от свойств порождающих их кватаронов, прежде всего это определенная их метастабильность. В этом смысле кватариты — это близкий аналог так называемой ридберговской материи — вещества, целиком состоящего из высоко возбужденных атомов и молекул.

Интересно также, что аморфные кватаритовые образования при определенной упаковке образующих их частиц способны формировать внешне симметричные конечные объекты некристаллографической формы. Пример таких объектов с икосаэдрической симметрией, образованных кластерами V_6O , был описан в работе Х. Хьюберта и др. (Hubert et al., 1998).

Кватароны и их иерархические структуры более крупных размеров обеспечивают условия для формирования всего наблюдаемого разнообразия морфологических форм нанокристаллов и некристаллических нанообъектов (Асхабов, Юшкин, 1999а). Более того, с этих позиций легко интерпретируется также образование аperiодических структур и квазикристаллов. Для образования квазикристаллических материалов необходимо, чтобы конденсирующиеся икосаэдрические кластеры сохраняли деформационную подвижность.

Минералогические следствия и естественнонаучное значение кватаронной концепции

Кватароны и кватаронная форма организации нановещества имеет фундаментальное значение для понимания природы и генезиса минерального вещества.

Прежде всего кватароны — это протоминеральные частицы, «эмбрионы» минералов, латентная минеральная фаза, «полуфабрикаты» структурных модулей минералов, минералообразующие строительные единицы. Они определяют особенности структурной и морфологической организации некристаллического минерального вещества (минералоидов).

Уже сейчас ясно, что мы находимся на пороге пересмотра ряда фундаментальных генетических, структурных и классификационных проблем. В частности, в связи с рассмотренными выше особенностями строения и формирования некристаллических материалов имеет смысл расширить понятие о минерале. В результате значительное число объектов, считающихся минералоидами, попадают в область определения минералов и могут рассматриваться как новые минеральные виды, т. е. минералы — это не только природные объекты (химические соединения), имеющие кристаллическую структуру, но и рентгеноаморфные твердые вещества с определенным образом организованной структурой (фуллериты, кватариты, опалы и т. д.). В этом смысле права М. И. Новгородова (1999), которая предлагает рассматривать фуллерит как новую полиморфную модификацию углерода, т.е. как новый минеральный вид.

Знание свойств кватаронов представляет также очевидный нанотехнологический интерес, и в первую очередь в плане получения различных наноструктур и наноматериалов, развития молекулярной и наноэлектроники, а также для создания кватаронной электроники и, возможно, кватаронного лазера. Между прочим, идея создания кватаронного лазера по аналогии с молекулярным не является совсем уж фантастической. Для этого необходимо определенным образом организовать снятие возбуждения с кватаронов и ввести обратную связь.

С близкими к кватаронам объектами мы сталкиваемся также и в других областях науки — в физике, химии, биологии. В физике и химии — это различные высокоактивные атомно-молекулярные группировки, возбужденные состояния кластеров, динамические структуры переходного состояния, новые коллективные частицы. Для биологии кватароны интересны как формы предбиологической организации вещества, как неживые модели живого. В качестве особых биокватаронов могут быть интерпретированы некоторые типы конформаций биомолекул, динамические структуры белков

и вирусных частиц (вирионов). Таким образом, кватаронная концепция может оказаться полезной для естествознания в целом.

Нет сомнения в том, что такие удивительные объекты, как кватароны и, казалось бы, невозможная кватаронная форма самоорганизации вещества, привлекут внимание специалистов в различных областях науки и найдут применение в молекулярном и супрамолекулярном дизайне, в конструировании различных материалов, в управлении динамикой наносистем и химических реакций, в решении проблем физики и химии наноразмерных систем.

Заключение

Таким образом, наноуровень — это не просто один из уровней размерности дисперсных систем, а уровень особой структурной организации вещества, его перехода в принципиально новое кватаронное состояние, не имеющее макроскопических аналогов. Именно в рамках кватаронной концепции разрешаются базовые вопросы генезиса протоминеральных частиц — «минеральных эмбрионов», устанавливаются минимальные размерные границы минеральных индивидов, предсказываются их основные структурно-морфологические и химические свойства. Под воздействием новых идей кластерной самоорганизации вещества перестраиваются современные представления об образовании и росте кристаллов, о структуре и свойствах малых кластерных форм вещества, о формировании наноструктурированных материалов.

Развитие кватаронной концепции, расширение областей ее применения и использование для интерпретации форм существования и переноса вещества в минерало- и рудообразующих процессах, кристаллохимических закономерностях строения минералов, надмолекулярной организации твердых некристаллических веществ, в разработке новых технологий извлечения минерального вещества — актуальные задачи наноминералогических исследований на ближайшую перспективу. Серьезные проблемы возникают в связи с необходимостью изучения физико-химических и структурно-морфологических свойств отдельных наночастиц. Особенно это относится к таким малоисследованным объектам, как кватароны, исследование которых существующими методами

практически невозможно. Здесь необходимы принципиально новые подходы, подобные тем, что реализованы А. Зивейлом для изучения динамики образования небольших молекул из отдельных атомов.

Весьма важны в прикладном отношении проблемы, связанные с синтезом наночастиц, изучением кристаллизации в наносистемах и получением нанокристаллических материалов. В этих материалах требуется, чтобы составляющие их нанокристаллы имели заданное распределение по размерам, определенную форму, ориентацию и состав. Поскольку структурно-текстурные особенности нанокристаллических материалов программируются на стадии нанофазной кристаллизации, то необходимо разработать приемы и методы управления процессами кристаллизации, взаимодействия и агрегации наночастиц. В ближайшие годы должны быть сформулированы принципы создания новых классов наноструктурированных материалов, в том числе на минеральной основе.

1.3. РАЗМЕРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ НАНОКРИСТАЛЛОВ

Фундаментальная особенность нанокристаллов, отличающая их от макрокристаллов, заключается в том, что их свойства существенным образом зависят от размеров (числа атомов). Даже добавление одного-двух атомов может изменить свойства нанокристаллов и вызвать появление специфических размерных эффектов. Поверхностная энергия во многих случаях выступает как фактор, определяющий размерные свойства нанокристаллов. Поэтому установление количественных связей между поверхностной энергией и размерами нанокристаллов имеет принципиальное значение для решения теоретических и прикладных проблем нанокристаллографии и физики наноразмерных систем.

Теоретическому изучению зависимости поверхностной энергии от размера конденсированной системы было посвящено много работ (Петров, 1982; Kornblit, Ignatiev, 1987; Гладких и др., 1989; Зубов, Морохов, 1990), тем не менее задача эта (даже для жидкой фазы) актуальна и сегодня (Коробицин и др., 2000; Базулев, 2002). Особенно неясным остается вопрос о зависимости поверхностной энергии от формы нанокристалла. Для жидкости этот вопрос не столь актуален, ибо очевидно, что форма микрокапли быстро релаксирует в сферу. Что касается нанокристаллов, то форма их в общем случае может быть произвольной.

Изменение свободной энергии системы из N одинаковых атомов при вариации температуры (T), объема (V), числа атомов и площади поверхности (Σ) равно (Ландау, Лифшиц, 1976)

$$dF(T, V, N, \Sigma) = -SdT - PdV + \mu dN + \sigma d\Sigma. \quad (1.3.1)$$

Здесь S , μ и σ — энтропия, химический потенциал и удельная (на единицу площади) свободная поверхностная энергия или для краткости просто поверхностная энергия (для жидкой фазы функцию σ называют поверхностным натяжением). Согласно (1.3.1), функция $\sigma(T, V, N)$ определяется выражением

$$\sigma(T, V, N) = (\partial F / \partial \Sigma)_{T, V, N}. \quad (1.3.2)$$

Основная проблема всех теоретических подходов заключалась в нахождении производной $(\partial F / \partial \Sigma)$ именно при постоянных значениях объема и числа атомов в системе. Жестко фиксируя форму модели (как правило, это были либо сфера, либо куб), точно определить функцию (1.3.2) становилось проблематичным, ибо параметры Σ , V и N нельзя считать независимыми при заданной форме поверхности системы. Поэтому ранее функцию $\sigma(T, V, N)$ находили приближенно, изучая изменение либо зависимости $F(V^{2/3})$, либо зависимости $F(N^{2/3})$, полагая, что изменение аргумента $V^{2/3}$ или $N^{2/3}$ определяет изменение площади поверхности. Легко понять, что это предположение в общем случае не корректно. В данной работе эту проблему удалось решить, изучив изменение функции $F(\Sigma)$ при бесконечно малом изменении формы нанокристалла и при фиксированных значениях как V , так и N .

Осцилляции размерных зависимостей свойств нанокристаллов

Рассмотрим нанокристалл в виде прямоугольного параллелепипеда, ограниченного гранями $\{100\}$. Нанокристалл состоит из N атомов, из которых N_{po} лежат на ребре квадратного основания, а $N_{ps} = fN_{po}$ — на боковом ребре параллелепипеда. Число атомов в такой системе равно $N_{ps} = fN_{po}^3/\alpha$, где $f = N_{ps}/N_{po}$ — параметр формы; α — параметр микроструктуры: $\alpha = \pi/6k_y$; где k_y — коэффициент упаковки. Для регулярных решеток величина k_y принимает следующие значения (Жданов, 1961) (здесь k_3 — первое координационное число для атома внутри объема параллелепипеда):

$$k_y = 2^{1/2} \pi / 6 = 0.7405 \text{ (при } k_3 = 12), \text{ тогда } \alpha = 0.707,$$

$$k_y = 2\pi / 9 = 0.6981 \text{ (при } k_3 = 10), \text{ тогда } \alpha = 0.750, \quad (1.3.3)$$

$$k_y = 3^{1/2} \pi / 8 = 0.6802 \text{ (при } k_3 = 8), \text{ тогда } \alpha = 0.770,$$

$k_y = \pi/6 = 0.5236$ (при $k_3 = 6$), тогда $\alpha = 1.000$,

$k_y = 3^{1/2} \pi/16 = 0.3401$ (при $k_3 = 4$), тогда $\alpha = 1.540$.

Относительная величина среднего (по всем атомам системы) значения первого координационного числа в зависимости от числа атомов и формы нанокристалла определяется выражением (Магомедов, 2003а, 2003б)

$$k_3^*(N, f) = k_3(N, f)/k_3(\infty) = 1 - Z_s(f)(\alpha^2/N)^{1/3}; \quad (1.3.4)$$

$$Z_s(f) = (1 + 2f)/3f^{2/3}.$$

Объем, площадь поверхности и диаметр (расстояние между наиболее удаленными атомами) для прямоугольного параллелепипеда будут

$$V = N_{po}^3 f c^3 = N \alpha c^3,$$

$$\Sigma = 2N_{po}^2 (1 + 2f) c^2 \alpha_s = 6c^2 \alpha_s (N \alpha)^{2/3} Z_s(f), \quad (1.3.5)$$

$$d = N_{po} (2 + f^2)^{1/2} c = 3^{1/2} c \alpha_d (N \alpha)^{1/3} Z_d(f),$$

$$Z_d(f) = f^{-1/3} [(2 + f^2)/3]^{1/2},$$

где c — расстояние между центрами ближайших атомов; α_s и α_d — коэффициенты, учитывающие плотность упаковки атомов на грани и на ребре нанокристалла. Легко видеть, что объем $V(N)$ не зависит от формы системы. Для зависимости координационного числа от диаметра и формы параллелепипеда из (1.3.4) и (1.3.5) можно получить ($d^* = d/c$):

$$k_3^*(d, f) = 1 - 3^{1/2} L_d(f) \alpha/d^*,$$

$$L_d(f) = Z_s(f) Z_d(f) = [(2f + 1)/3f][(2 + f^2)/3]^{1/2}.$$

Функции формы: $Z_s(f)$, $Z_d(f)$ и $L_d(f)$ достигают минимума (равного единице для всех трех функций) при кубической форме нанокристалла (при $f = 1$) (рис. 1.3.1). Для пластинчатых ($f < 1$) или стержневидных ($f > 1$) нанокристаллов значения функций формы больше единицы. Поэтому, как видно из рис. 1.3.2, функция $k_3^*(f)$ при любом значении N (либо d) имеет максимум при $f = 1$, т. е. для наиболее термодинамически устойчивой формы нанокристалла — кубической. Ку-

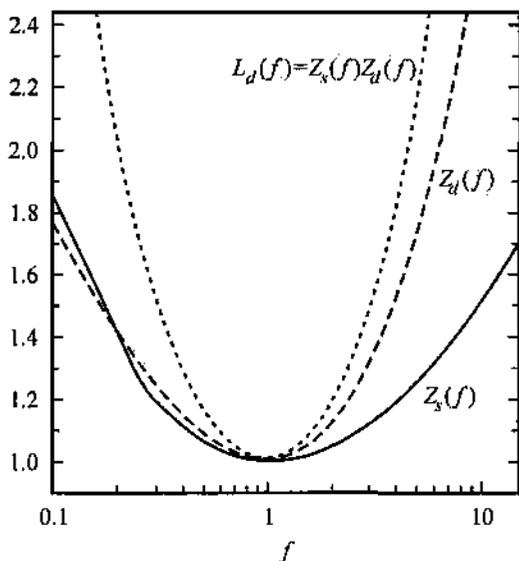


Рис. 1.3.1. Зависимость функций формы от параметра формы f (в логарифмической шкале). $Z_s(f)$ — сплошная линия, $Z_d(f)$ — пунктир, $L_d(f) = Z_s(f)Z_d(f)$ — точечная линия.

Все функции формы достигают минимума, равного единице, при кубической форме нанокристалла, $f = 1$; значения $f < 1$ соответствуют пластинчатой форме, $f > 1$ — стержневидной форме нанокристалла.

бическая форма может реализовываться только при определенном числе атомов в нанокристалле: $N_{\text{cube}} = INT[N_{po}^3/\alpha]$, где $N_{po} = 2, 3, 4, \dots$, а функция $INT[x]$ округляет величину x до целого значения. Параметр формы может изменяться в пределах: $2/INT[N\alpha/2]^{1/2} \leq f \leq (1/2)INT[N\alpha/4]$, где левая величина относится к биатомной пластине, а правая — к стержню биатомной толщины. Соответственно аксиомам модели, бездефектный параллелепипед может иметь минимально возможное число атомов, которое зависит от параметра формы f и параметра микроструктуры α :

$$N_{\min} = INT[8/\alpha] \text{ — для куба } (f = 1),$$

$$N_{\min} = INT[8f/\alpha] \text{ — для стержня } (f > 1),$$

$$N_{\min} = INT[8/\alpha f^2] \text{ — для пластины } (f < 1).$$

При этом $N_{\min}(f = 1) < N_{\min}(f \neq 1)$, т. е. минимальный нанокристалл имеет форму куба.

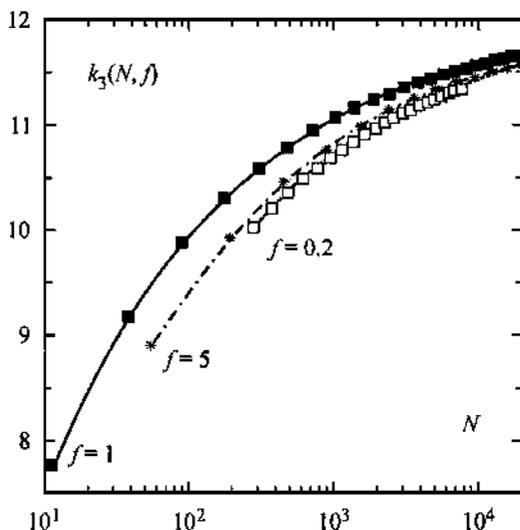


Рис. 1.3.2. Зависимость среднего (по всем атомам) первого координационного числа от числа атомов и формы для нанокристаллов с ГЦК структурой ($k_3 = 12$, $k_y = 0.7405$, $\alpha = 0.707$).

Темные квадраты — кубическая изоморфа ($f = 1$), звездочки — расчет для стержневидной изоморфы ($f = 5$), светлые квадраты — расчет для пластинчатой изоморфы ($f = 0.2$). Для стержневидной изоморфы минимальное число атомов $N_{\min} = \text{INT}[8f/\alpha] = \text{INT}[8 * 5/0.707] = 56$; для пластинчатой изоморфы $N_{\min} = \text{INT}[8/\alpha f^2] = \text{INT}[8/0.707 * 0.04] = 282$; для кубических нанокристаллов $N_{\min} = \text{INT}[8/\alpha] = \text{INT}[8/0.707] = 11$. Символы на изоморфах указывают положения допустимых (при данных величинах f и α) значений числа атомов N в нанокристалле с данной формой.

Для куба минимальный размер в зависимости от микроструктуры равен:

$$N_{\min}(\text{cube}) = \text{INT}[2^3/\alpha] = \text{INT}[8/0.707] = 11 \text{ — для ГЦК структуры } (k_3 = 12);$$

$$N_{\min}(\text{cube}) = \text{INT}[2^3/\alpha] = \text{INT}[8/1.000] = 8 \text{ — для ПКУ структуры } (k_3 = 6);$$

$$N_{\min}(\text{cube}) = \text{INT}[2^3/\alpha] = \text{INT}[8/1.540] = 5 \text{ — для алмазной структуры } (k_3 = 4).$$

Точные значения равны (Петров, 1982; Смирнов, 1993): $N_{\min}(\text{ГЦК}) = 13$; $N_{\min}(\text{ПКУ}) = 8$; $N_{\min}(\text{алмаз}) = 4$. Эти оценки

ясно показывают, что точность предлагаемого в данной работе метода вполне приемлема: даже при вычислении N_{\min} для плотных структур ошибка $\approx 15\%$.

При «некубичном» значении числа атомов (т. е. при $N \neq N_{\text{cube}}$) бездефектный параллелепипед может иметь либо пластинчатую, либо стержневидную форму, причем $k_3^*(N_{\text{cube}} \pm 1) < k_3^*(N_{\text{cube}})$. А так как величина $k_3(N, f)$ определяет энергию связи нанокристалла (Магомедов, 2003а, 2003б; Смирнов, 1993), то это приводит к следующим эффектам, которые легко понять из рис. 1.3.2, где показаны «изоморфные» (т. е. рассчитанные при $f = \text{const}$) зависимости $k_3(N)$, или для краткости — «изоморфы»:

1) нанокристаллы с «кубическими» числами атомов N_{cube} будут более энергетически устойчивее, чем нанокристаллы, где $N = N_{\text{cube}} \pm 1$. В результате на общей размерной зависимости $k_3(N)$ существует спектр максимумов;

2) общая зависимость $k_3(N)$ имеет «осциллирующий» вид с максимумами в точках $k_3(N_{\text{cube}})$ и с минимумами при таких N , из которых можно построить только бездефектный стержень биатомной толщины.

Из данных, приведенных на рис. 1.3.1 и 1.3.2, следует, что «амплитуда» этих осцилляций увеличивается при отклонении f от единицы (в рамках вышеуказанного дозволённого для f интервала). А поскольку многие решеточные свойства нанокристаллов определяются именно значением среднего координационного числа $k_3(N)$, то и зависимость этих свойств от N также будет иметь осциллирующую форму. Подобные осцилляции размерных зависимостей при изменении N давно наблюдаются в экспериментах (как в численных, так и в реальных) и подробно описаны в обзорах (Петров, 1982; Смирнов, 1993).

Зависимость поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла

Пусть атомы взаимодействуют между собой посредством парного потенциала Ми-Леннарда-Джонса (Магомедов, 1988а)

$$\varphi(r) = [D/(b - a)] \{ a[r_0/(c + r)]^b - b[r_0/(c + r)]^a \}. \quad (1.3.6)$$

Здесь D и r_0 — глубина и координата минимума потенциальной ямы; b и a — параметры, характеризующие степень жесткости и дальнего действия потенциала.

Используя для колебательного спектра нанокристалла модель Эйнштейна, свободную энергию нанокристалла можно представить в виде (Магомедов, 1988б)

$$F/Nk_b k_3(N = \infty) = [k_3^*(N, f)/2](D/k_b)U(R) + 3[\theta/k_3(N = \infty)]\{0.5 + (T/\theta) \ln[1 - \exp(-\theta/T)]\}, \quad (1.3.7)$$

где k_b — постоянная Больцмана, функция потенциальной энергии $U(R)$ в приближении взаимодействия только ближайших соседей равна

$$U(R) = (aR^b - bR^a)/(b - a), \quad R = r_0/c.$$

Выражение для характеристической температуры Эйнштейна при межатомном потенциале (1.3.6) было получено в работах (Магомедов, 1987; 2002а, 2002б) в виде

$$\theta(T) = A_w \xi \{-1 + [1 + (6D/k_b A_w \xi^2)]^{1/2}\} \lambda(T/\theta_0), \quad (1.3.8)$$

$$A_w = K_R [5k_3(N, f)ab(b + 1)/192(b - a)]R^{b+2},$$

$$K_R = \hbar/k_b r_0^2 m, \quad \xi = 9/k_3(N = \infty),$$

где m — масса атома; \hbar — постоянная Планка; θ_0 — температура Эйнштейна при $T = 0$ К. Как показано в работах (Магомедов, 2002а, 2002б), функция $\lambda(T/\theta_0)$ при $T = 0$ К и при высоких температурах ($T \gg \theta_0$) равна единице. Заметные изменения данной функции могут наблюдаться только на интервале: $0 < T \ll \theta_0$. Таким образом, зависимость свободной энергии (1.3.7) от размера и формы нанокристалла будет определяться только зависимостью среднего координационного числа k_3 от N и f .

В соответствии с изложенным выше поверхностную свободную энергию (приходящуюся на единицу площади) будем определять выражением, которое следует из (1.3.2):

$$\sigma(T, V, N) = (\partial F / \partial k_3^*)_{N, V, T} [(\partial k_3^* / \partial f)_{\alpha, N} / (\partial \Sigma / \partial f)_{\alpha, N, c}]. \quad (1.3.9)$$

Тогда, используя формулы (1.3.4)—(1.3.8), можно получить

$$\sigma(T, V, N) = -[k_3(N = \infty)/12c^2\alpha_s]\{DU(R) + (1.3.10) \\ + 3k_b[\theta/k_3(N, f)]E(\theta/T)[\theta_0/(\theta_0 + A_w\xi)]\vartheta(T/\theta_0)\},$$

где $E(\theta/T) = 0.5 + [\exp(\theta/T) - 1]^{-1}$; $\vartheta(T/\theta_0) = 1 - (T/\theta_0) \times \times \{\partial \ln[\lambda(T/\theta_0)]/d(T/\theta_0)\}$. В случае высоких температур (т. е. при $T > 0.3\theta_0$) данные функции упрощаются: $E(\theta/T < 1) \cong T/\theta_0$; $\vartheta(T/\theta_0 \gg 1) \cong 1$. Кроме того, в случае малости энергии «нулевых колебаний» по сравнению с энергией химической связи, т. е. при $6D \gg k_b A_w \xi^2$ (это условие не выполняется только для «квантовых кристаллов» типа He и Ne) выражение (1.3.8) можно преобразовать к виду $\theta_0 \cong (6DA_w/k_b)^{1/2}$ (Магомедов, 2002). Тогда (1.3.10) можно упростить

$$\sigma(T, V, N) = -[k_3(N = \infty)/12c^2\alpha_s]\{DU(R) + (1.3.11) \\ + [3k_b T/k_3(N, f)]\}.$$

Из выражения (1.3.11) для области высоких температур имеем

$$(\partial\sigma/\partial T)_V = -k_b/4c^2\alpha_s k_3^*(N, f). (1.3.12)$$

Для изобарического изменения функции $\sigma(T)$ при $N = \infty$ и $R = 1$ получим

$$(\partial\sigma/\partial T)_p = (\partial\sigma/\partial T)_V + (\partial\sigma/\partial V)_T V\alpha_p \cong (1.3.13) \\ \cong (\partial\sigma/\partial T)_V - (2/3)\sigma\alpha_p,$$

где $\alpha_p = V^{-1}(\partial V/\partial T)_p$ — коэффициент теплового расширения.

Для макрокристаллов ($N = \infty$) при нулевом давлении (т. е. при $R = 1$) и при температуре их плавления (T_m) функции (1.3.11)—(1.3.13) примут вид

$$\sigma = (k_b/4r_0^2\alpha^{2/3})[k_3(N = \infty)(D/3k_b) - T_m], (1.3.14)$$

$$(\partial\sigma/\partial T)_V = -k_b/4r_0^2\alpha^{2/3},$$

$$(\partial\sigma/\partial T)_p \cong (\partial\sigma/\partial T)_V - 0.0533\sigma/T_m. (1.3.15)$$

При этом для величины α_s использовалось приближение: $\alpha_s \cong \alpha^{2/3}$. В расчетах $(\partial\sigma/\partial T)_p$ величину α_p при температу-

ре плавления оценивали из соотношения $\alpha_p T_m \cong 0.08$ (Жуков, 1974), которое хорошо выполняется для приведенных в табл. 1.3.1 металлов. К сожалению, в литературе отсутствуют экспериментальные данные по величине $(\partial\sigma/\partial T)_p$ для твердой фазы, но имеется обширный материал для жидкостей (Turkdogan, 1980). Расчеты показали, что величина $(\partial\sigma/\partial T)_p$ для кристаллов несколько меньше аналогичного параметра, экспериментально полученного для жидкой фазы, находящейся при температуре плавления (Turkdogan, 1980).

В табл. 1.3.1 представлены результаты расчетов величин из (1.3.14) и (1.3.15) для 18 металлов. Как видно из сравнения с экспериментальными оценками σ_{exp} из (Kornblit, Ignatiev, 1987; Скоров и др., 1973; Kumikov, Khokonov, 1983), согласие с расчетами достаточно хорошее. Это позволяет применить выражения (1.3.11) и (1.3.12) для изучения зависимости поверхностной энергии нанокристаллов как от их размера, так и от формы их поверхности.

Из формул (1.3.4), (1.3.11) и (1.3.12) при $N \gg N_{\text{min}} = 8$ можно получить выражения

$$\begin{aligned}\sigma_N &= \partial\sigma/\partial(1/N^{1/3}) \cong -(k_b T/4c^2) Z_s(f) = \sigma_{TN} T, \\ \sigma_d &= \partial\sigma/\partial(c/d) \cong -(k_b T/4c^2) 3^{1/2} \alpha^{1/3} L_d(f) = \sigma_{Td} T,\end{aligned}\quad (1.3.16)$$

где

$$\begin{aligned}\sigma_{TN} &= [\partial(\partial\sigma/\partial T)_V / \partial(1/N^{1/3})]_c = \\ &= -(k_b/12c^2)(2f^{1/3} + f^{-2/3}), \\ \sigma_{Td} &= [\partial(\partial\sigma/\partial T)_V / \partial(c/d)]_c = \\ &= -(k_b/12c^2)\alpha^{1/3}(2 + f^{-1})(2 + f^2)^{1/2}.\end{aligned}\quad (1.3.17)$$

Эти соотношения показывают, что поверхностная энергия является линейной функцией аргументов $1/N^{1/3}$ или c/d , причем наклон зависимости σ от размера усиливается при отклонении величины f от единицы (рис. 1.3.1. и 3.1.2), т. е. при деформации кубической формы.

Зависимость относительной поверхностной энергии: $\sigma^* = 12\alpha_s \sigma r_0^2/k_3(N = \infty)D$ от числа атомов, формы поверхности и температуры (для высоких температур) при $R = 1$ имеет вид (см. (1.3.11)): $\sigma^* = 1 - [3\tau/k_3(N, f)]$.

Для нанокристаллов с ГЦК структурой зависимость $\sigma^*(N, f)$ представлена на рис. 1.3.3. Относительная температура

Таблица 1.3.1

Результаты расчетов поверхностной свободной энергии для макрокристаллов при температуре их плавления ($R = 1$). Значения r_0 , D/k_b взяты из работы (Магомедов, 1988б); σ_{exp} — (Kumikov, Khokopov, 1983); T_m — (Шахлюронов, 1976)

Металл	r_0 , нм	D/k_b , К	T_m , К	$(\partial\sigma/\partial T)_V$, мкДж/м ² К	$(\partial\sigma/\partial T)_P$, мкДж/м ² К	σ , мДж/м ²	σ_{exp} , мДж/м ²
ГЦК							
Cu	0.2549	6841.19	1356	67.0	135.5	1741	1450—1810
Ag	0.2876	5736.99	1234	53.0	102.4	1142	1050—2250
Au	0.2875	7411.60	1336	52.6	112.1	1490	1250—1530
Al	0.2854	6630.61	932	53.4	131.6	1366	940—1340
β -Co	0.249	8638.4	1765	70.0	139.4	2298	2465—2725
Pb	0.3477	3944.85	601	36.0	84.5	546	555—630
Ni	0.2478	8706.50	1728	70.8	143.2	2344	1640—2500
Pt	0.2789	11367.70	2042	56.0	119.4	2428	1600—1965
ОЦК							
Nb	0.2865	21716.3	2740	50.1	103.9	2762	2000—2264
Ta	0.2865	21303.8	3250	50.1	94.1	2681	2410—2550
δ -Fe	0.2478	12574.6	1809	66.9	129.5	2123	1720—2100
Cr	0.2495	12128.9	2176	66.0	114.8	1991	2070—2110
Mo	0.2720	19822.1	2890	55.5	106.7	2775	1865—2680
W	0.2737	25589.0	3650	54.9	106.7	3543	2668—2712
ГПУ							
Zn	0.2762	2678.1	693	57.0	100.9	571	830—880
Cd	0.3112	2286.9	594	45.0	79.5	384	665—685
Ti	0.2930	9472.4	1940	50.7	100.8	1821	1700
Zr	0.3199	12274.7	2125	42.5	92.6	1996	1850

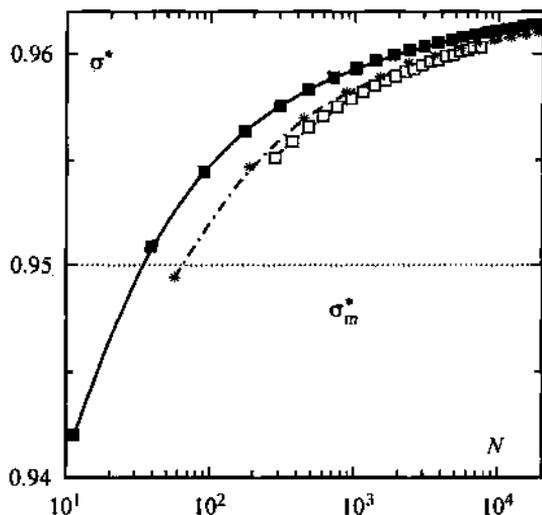


Рис. 1.3.3. Зависимость относительного значения поверхностной свободной энергии $\sigma^* = 12\alpha_s \sigma r_0^2 / k_3 (N = \infty) D$ от числа атомов и формы поверхности для нанокристаллов с ГЦК структурой. Относительная температура равна $\tau = k_b T / D = 0.15$.

Темные квадраты — расчет для кубических ($f = 1$), звездочки — расчет для стержневидных ($f = 5$), пустые квадраты — расчет для пластинчатых ($f = 0.2$) изоморф. Горизонтальная точечная линия соответствует величине относительной поверхностной энергии $\sigma_m^* = 0.95$, при которой кристаллы плавятся независимо от размера N или формы f . Полагалось, что нанокристаллы имеют ГЦК структуру, а расстояние между центрами ближайших атомов равно координате минимума межатомного потенциала: $c = r_0$ (т. е. $R = 1$).

($\tau = k_b T / D$) при этом бралась равной 0.15. На рис. 1.3.4 показано изменение функции $\sigma^*(N)$ с ростом температуры от $\tau = 0.1$ до $\tau = 0.2$ (для кубических нанокристаллов в области высоких температур и при $R = 1$). Из данных полученных результатов следует, что функция σ^* слабо зависит от размера. Для ГЦК нанокристаллов (особенно с кубической формой), где $N \geq 500$, можно считать величину σ^* не зависящей от размера (а значит, и от формы).

Аналогичный результат был получен методом численного моделирования также и для жидкой сферической капли (Базулев и др., 2002). Именно слабая зависимость $\sigma(N)$ в некоторой степени оправдывает часто практикуемое использование экспериментальных данных $\sigma(N = \infty)$ при расчетах свойств нанокристаллов. Но с ростом температуры размерная

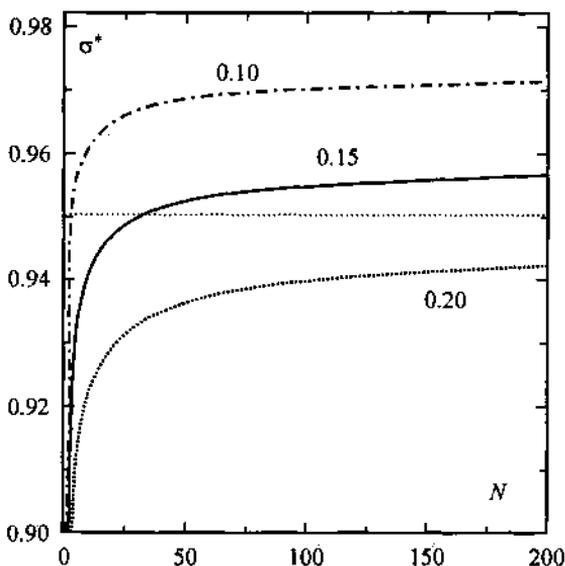


Рис. 1.3.4. Зависимость относительного значения поверхностной свободной энергии $\sigma^* = 12\alpha_s \sigma_o^2 / k_3(N = \infty)D$ от числа атомов и температуры для изоморфных нанокристаллов с кубической формой ($f = 1$). Нанокристаллы имеют ГЦК структуру и $c = r_0$ (т. е. $R = 1$). Относительная температура $\tau = k_b T / D$ указана на кривых. Горизонтальная линия отвечает $\sigma_m^* = 0.95$, при которой кристаллы плавятся при изохорическом нагреве ($R = 1$) независимо от размера N или формы поверхности f .

«изоморфная» зависимость $\sigma(N, f = \text{const})$ усиливается, особенно для деформированных нанокристаллов (см. рис. 1.3.2—1.3.4). Отметим, что в той же работе Базулева и др. (2002) также обнаружено усиление зависимости $\sigma(N)$ при деформации сферической капли в сплюснутую, эллиптическую форму. Вместе с тем необходимо указать, что общая зависимость $\sigma^*(N)$ будет иметь «осциллирующий» вид с максимумами в точках N_{cube} , где и функция $k_3(N)$ имеет максимумы.

Фрагментация и дендритизация кристаллов

Из (1.3.10) и (1.3.11) видно, что при определенных значениях: R , T , N (либо d^*) и f может реализоваться ситуация, когда выполнится условие $\sigma < 0$. При этом условии системе энергетически выгоднее увеличить площадь поверхности либо путем самораспада на составляющие части (фрагментация

или дезинтеграция), либо путем перестройки формы поверхности в определенную ажурную структуру (дендритизация). Из (1.3.11) следует, что это условие фрагментации и дендритизации ($F-D$ -условие) выполняется, если соблюдено неравенство

$$-k_3(N, f)U(R) < 3k_b T/D. \quad (1.3.18)$$

Случай «холодной» фрагментации и дендритизации $-k_3(N, f)U(R) < 0$ был изучен нами (Магомедов, 2003а) при рассмотрении энергии связи нанокристалла при $T = 0$ К.

Если $T > 0$ К, то достичь выполнимости $F-D$ -условия (1.3.18) можно следующими способами:

- 1) «барическим» — за счет изменения R при $T, N, f = \text{const}$ (Магомедов, 2003а);
- 2) «термическим» — за счет увеличения T при $R, N, f = \text{const}$ (Жуков, 1990);
- 3) «размерным» — за счет уменьшения N при $R, T, f = \text{const}$ (Коробичин и др., 2000);
- 4) «деформационным» — отклоняя величину f от единицы при $R, T, N = \text{const}$, т. е. при изотермо-изохорическом отклонении формы от кубической.

При достижении условия (1.3.18) любым из четырех способов может реализоваться экзотермический процесс самораспада кристалла на дендритные осколки с максимальной возможной площадью поверхности ($F-D$ -процесс).

Представим (1.3.18) в виде

$$R^b - (b/a)R^a + 3[(b-a)\tau/ak_3(N, f)] \gg 0, \quad (1.3.19)$$

$$\text{где } R = r_0/c, \quad \tau = k_b T/D.$$

Полагая $b \cong 2a$, из (1.3.19) получим, что (1.3.18) может достигаться как при всестороннем сжатии (com), так и при всестороннем растяжении (str) системы, если выполняются неравенства

$$R_{\text{com}}^a > 1 + (1 - \tau_{fr})^{1/2}, \quad R_{\text{ser}}^a > 1 - (1 - \tau_{fr})^{1/2}, \quad (1.3.20)$$

$$\text{где } \tau_{fr} = 3\tau/k_3(N, f).$$

При этом, чем меньше будет величина $k_3(N, f)$, тем при меньшем сжатии либо растяжении может реализоваться $F-D$ -процесс.

Экспериментальные работы, в которых проявлялся эффект барической фрагментации кристаллов, обсуждались ранее (Магомедов, 2003а). Отметим, что на возможность размерной и термической дезинтеграции нанокристаллов указывалось и другими авторами. Например, возможность «автодиспергирования» нанокристаллов $3d$ -металлов размером менее 20 нм отмечалась в работе (Коробицин и др., 2000), где рассчитывалась поверхностная энергия «холодного нанокристалла».

«Биморфизм» нанокристалла

На рис. 1.3.1 изображены зависимости функций формы: $Z_s(f)$, $Z_d(f)$ и $L_d(f)$, из вида которых легко понять, что для трехмерных нанокристаллов может реализовываться явление «биморфизма». Суть «биморфизма» (дословно — «двуличия») состоит в равенстве функций формы для нанокристаллов с пластинчатым (plate) и стержневидным (rod) обликом. Действительно из п. 1 и выражений (1.3.7), (1.3.8), (1.3.10) следует равенство среднего координационного числа, свободной и поверхностной энергий для пластинчатой и стержневидной формы нанокристалла при $\alpha = \text{const}$, т. е.

$$\begin{aligned} k_3(\text{plate}) &= k_3(\text{rod}); \quad F(\text{plate}) = F(\text{rod}); \\ \sigma(\text{plate}) &= \sigma(\text{rod}). \end{aligned} \quad (1.3.21)$$

При этом «биморфизм» может реализовываться двумя путями: при $N = \text{const}$ и при $d = \text{const}$.

а). Биморфизм для «изомерных» (т. е. при $N = \text{const}$) нанокристаллов реализуется при условии: $k_3(N, f_p < 1) = k_3(N, f_r > 1)$, которое сводится к уравнению

$$Z_s(f_p < 1) = Z_s(f_r > 1), \quad (1.3.22)$$

где индексы p и r относятся к пластинчатой и стержневидной форме соответственно. Равенство (1.3.22) означает, что сплюснутая и вытянутая формы для нанокристалла с данным числом атомов имеют одинаковые параметры (1.3.21). Поэтому нанокристалл из «некубического» числа атомов ($N \neq N_{\text{cube}}$) с равной вероятностью может иметь два габитуса: пластинчатый и стержневидный. Это может приводить к двум эффектам.

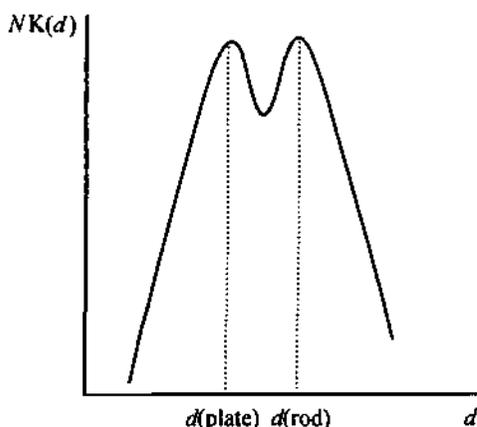


Рис. 1.3.5. Бимодальное распределение нанокристаллов с равным значением числа атомов N по диаметру d (часто называемому «размером»). Величина $NK(d)$ — число изомерных (где $N = \text{const}$) нанокристаллов в массиве с диаметром нанокристалла равным d . Вертикальные линии показывают величину размера, при котором наблюдается максимум для пластинчатых (d_{plate}) и стержневидных (d_{rod}) форм нанокристаллов.

1. Бимодальность в распределении числа «изомерных» нанокристаллов по диаметру (схематично представлена на рис. 1.3.5). При одинаковых внешних условиях могут образовываться как кубические, так и пластинчатые и стержневидные нанокристаллы, состоящие из равного числа атомов. При этом образующиеся некубические изомеры (имеющие равные значения N , $k_3(N)$ и $Z_s(f)$, а поэтому равные массы и энергии связи) могут иметь разные диаметры ($d_r > d_p$), т. е. стержневидные нанокристаллы больше, чем пластинчатые. Для разности диаметров таких некубических нанокристаллов можно получить

$$\begin{aligned} \Delta d^* &= d^*(f_r) - d^*(f_p) = \\ &= 3^{1/2} \alpha_d (N\alpha)^{1/3} [Z_d(f_r) - Z_d(f_p)], \end{aligned} \quad (1.3.23)$$

где f_r и f_p определяются из условия (1.3.22). Например, из рис. 1.3.1 следует, что значение функции формы $Z_s(f) = 2^{1/3}$ могут иметь как пластинчатые ($f_p = 0.25$), так и вытянутые ($f_r = 5.1$) «изомеры». Это приводит к тому, что нанокристаллы, имеющие равную массу, и указанные в (1.3.21) параметры, имеют разные значения диаметра (который обычно и из-

меряют в микроскопе, называя его «размером»). В данном случае для диаметра таких некубических нанокристаллов, где $Z_s(f) = 2^{1/3}$, получится

$$d^* / \alpha_d (N\alpha)^{1/3} = (2 + f^2)^{1/2} f^{-1/3} = 3.08$$

для стержня с $f_r = 5.10$,

$$d^* / \alpha_d (N\alpha)^{1/3} = (2 + f^2)^{1/2} f^{-1/3} = 2.28$$

для пластины с $f_p = 0.25$.

Таким образом, возникает бимодальность в распределении числа образовавшихся нанокристаллов по размеру (фактически по диаметру): $NK(d)$. Данная бимодальность, схематично представленная на рис. 1.3.5, экспериментально наблюдалась в ряде работ. Так, обнаружено (Giorgio, Urban, 1988), что большинство Ag-нанокристаллов имеет диаметр либо $1 \div 2$ нм, либо $4 \div 8$ нм. По данным В. Ф. Анисичкина и И. Ю. Малькова (1988), нанокристаллы алмаза имели размер либо $3 \div 3.5$ нм, либо $5 \div 5.5$ нм. Для нанокристаллов меди также было получено два пика функции распределения $NK(d)$: при 2.0 и 2.7 нм (Иванов-Омский и др., 2002). В работе (Rudd et al., 2003) представлен обзор бимодальных распределений, наблюдаемых при эпитаксиальном росте нанокристаллов различных полупроводников. Тем не менее теоретического обоснования данной бимодальности пока никто не дал. Поэтому довольно часто обнаруженную в опытах бимодальность функции $NK\{d\}$ считают погрешностью эксперимента. К сожалению, сейчас почти все, кто экспериментально снимает гистограмму распределения числа нанокристаллов по размерам, используют для ее обработки стандартную процедуру подгонки гистограммы $NK(d)$ под одногорбое распределение Гаусса, вычисляя, таким образом, как среднее значение размера нанокристалла в массиве, так и дисперсию распределения $NK(d)$. Подтверждений бимодальности было бы больше, если бы к раздвоению максимума на гистограммах распределения числа нанокристаллов по размерам подходили внимательнее и не считали бы раздвоение функции $NK(d)$ (либо $NK(N)$) ошибкой эксперимента (см. рис. 1.3.5).

2. При определенных значениях температуры и достаточно малом (некубическом!) значении N различные внутренние флуктуации или внешние воздействия могут запустить процесс осцилляции формы нанокристалла (при $N = \text{const}$):

перестройку формы нанокристалла из пластинчатой в стержневидную и обратно. Ясно, что указанная осцилляция формы будет легче всего реализовываться для нанокристаллов таких веществ, у которых малая энергия межатомного взаимодействия (например, для нанокристаллов гелия, водорода, неона и др.). Заметим, что экспериментальная реализация описанной выше осцилляции формы нанокристалла (с «некубическим» значением N !) путем внешнего воздействия (например, под воздействием звуковой либо электромагнитной волны) должна будет сопровождаться аномальным поглощением энергии от источника воздействия.

б). Биморфизм для «изодиаметральных ($d/c = d^* = \text{const}$)» нанокристаллов реализуется при условии: $k_3(d^*, f_p^* < 1) = k_3(d^*, f_r^* > 1)$, которое сводится к уравнению

$$L_d(f_p^* < 1) = L_d(f_r^* > 1). \quad (1.3.24)$$

Поэтому если мы отберем нанокристаллы с одинаковым значением диаметра (а именно его обычно и измеряют в микроскопе), то при исследовании массива этих «изодиаметральных» нанокристаллов могут наблюдаться два эффекта.

1. Возможна бимодальность распределения числа «изодиаметральных» нанокристаллов по числу атомов $NK(N)$. При одинаковых значениях диаметра отобранные (в микроскопе по «размеру») нанокристаллы могут иметь как кубическую, так и некубическую формы. Для некоторых «изодиаметральных» пластинчатых и стержневидных нанокристаллов может реализовываться биморфизм в виде (1.3.24), т. е. величины указанных в (1.3.21) параметров для них будут равными. Несмотря на равенство размера, число атомов в пластинчатом и стержневидном нанокристалле будет различным: $N_p > N_r$. Исходя из (1.3.5), для разности числа атомов в таких нанокристаллах с «некубической» формой поверхности можно получить

$$\begin{aligned} \Delta N^{1/3} &= [N(f_p)]^{1/3} - [N(f_r)]^{1/3} = \\ &= (d^*/3^{1/2} \alpha_d \alpha^{1/3}) \{ [Z_d(f_p^*)]^{-1} - [Z_d(f_r^*)]^{-1} \}. \end{aligned} \quad (1.3.25)$$

При этом значения f_r^* и f_p^* необходимо определять из условия (1.3.24).

2. При достаточной температуре и определенных значениях d^* может наблюдаться осцилляция числа атомов в на-

нокристалле с некубической формой: под влиянием флуктуации или внешних воздействий пластинчатый нанокристалл может отторгать часть атомов, преобразуясь в стержневидный (у которого такие же значения d^* и указанных в (1.3.21) параметров, но другое значение \bar{N}), а потом присоединять к себе атомы из окружающего пространства и восстанавливать прежнюю форму. Легко понять, что экспериментальная реализация данной осцилляции числа атомов в некубическом нанокристалле (под действием звуковых либо электромагнитных волн) должна приводить к аномальному поглощению энергии от источника воздействия, причем резонансная частота поглощения будет определяться значениями d^* и α , а также параметрами межатомного взаимодействия.

Если создать массив нанокристаллов с некубической формой, которые будут иметь возможность обмениваться между собой атомами, то при внешних воздействиях (либо под воздействием внутренних флуктуации) может происходить «релаксация» метастабильных некубических форм (т. е. стержневидных либо пластинчатых) в более стабильные — кубические, сопровождающаяся укрупнением одних нанокристаллов за счет уменьшения других. В этом релаксационном процессе «кубизации» формы с изменением размера нанокристаллов должно происходить выделение энергии, связанное с переходом массива нанокристаллов в более термодинамически устойчивое состояние. Выигрыш энергии будет обусловлен уменьшением общей площади поверхности массива нанокристаллов как за счет «кубизации» формы нанокристаллов, так и за счет уменьшения дисперсности всего массива.

Из (1.3.23) и (1.3.25) легко получить «соотношение неопределенности» для точного одновременного измерения величин d^* и N , характеризующих размер нанокристаллов в массиве

$$\begin{aligned} (\Delta d^* / N^{1/3})(\Delta N^{1/3} / d^*) = \\ = [Z_d(f_r) - Z_d(f_p)]\{[Z_d(f_p)]^{-1} - [Z_d(f_r)]^{-1}\}. \end{aligned} \quad (1.3.26)$$

При этом значения f_r и f_p определяются из условия (1.3.22), а величины f_r^* и f_p^* — из (1.3.24).

Физическая суть соотношения (1.3.26) в следующем. Пусть имеется массив нанокристаллов определенного вещества ($\alpha = \text{const}$). Если отобрать из данного массива изомеры, т. е. нанокристаллы с одинаковым значением N , следовательно, и с равными массами (так осуществляется отбор изо-

мерных нанокристаллов в масс-спектрометре), то эффект «биморфизма» в виде (1.3.22) приведет к бимодальности (т. е., фактически, к неопределенности) диаметра d^* отобранных изомерных нанокристаллов. Если же из массива будут отобраны нанокристаллы с равным значением d^* (так обычно осуществляется отбор нанокристаллов «одного размера» в микроскопе), то «биморфизм» в виде (1.3.24) приведет к бимодальности (т. е. к неопределенности) числа атомов в отобранных по диаметру изодиаметральных нанокристаллах. И только если форма всех нанокристаллов будет кубической (т. е. $f_r = f_p = f_r^* = f_p^* = 1$), только тогда ни бимодальности в распределениях, ни «неопределенности» в размерах уже не будет.

Рассматриваемая неопределенность точного одновременного измерения величин d^* и N в массиве нанокристаллов может иметь существенное (если не решающее) значение при теоретической оценке: 1) величины d^* , если нанокристаллы отбирались «масс-спектрометром» (т. е. по значению N или массы); 2) величины N , если нанокристаллы отбирались «микроскопом» (т. е. по величине «размера» d). В первом случае возможно получение бимодального распределения нанокристаллов по d^* , которое представлено на рис. 1.3.3, и неопределенности наиболее вероятного значения размера для отбранного по N массива нанокристаллов. Это, несомненно, приведет к ошибкам в полученных таким путем зависимостях различных свойств от величины d . Во втором случае возможно появление аналогичной бимодальности в распределении нанокристаллов по величине N . отобранные стержневидные, кубические, пластинчатые нанокристаллы одного размера будут иметь разное число атомов. Эта бимодальность приведет к ошибке при представлении зависимости экспериментально полученных свойств от величины N .

Отметим, что бимодальность в распределении числа образовавшихся нанокристаллов по размеру ($NK(d)$ либо $NK(N)$) наиболее заметно проявляется, если данный массив нанокристаллов был получен путем «барической фрагментации» — предварительного сжатия (статического или динамического) макрокристалла выше некоторого порогового давления и последующего резкого сброса достигнутого давления (Магомедов, 2003а). Дело в том, что именно при такой «взрывной» обработке макрокристалла образовавшиеся фрагменты с большей вероятностью имеют некубический облик в экспериментальных работах используется термин «оско-

лочный вид»), т. е. пластинчатый либо стержневидный габитус. Кубическая форма для нанокристаллов, полученных таким путем, как это не покажется странным, оказывается менее вероятной (Магомедов, 2003а). Поэтому нанокристаллы, полученные путем барической фрагментации (например, «взрывные алмазы» (Товстоган и др., 1980; Анисичкин, Мальков, 1988)), имеют и осколочный габитус и бимодальность в распределении по размеру. Например, отношение длины зерен к ширине в массиве «взрывных алмазов» составляет в среднем величину $f \approx 1.8$ (Товстоган и др., 1980).

Если же нанокристаллы образовались при низких (либо при медленно меняющихся) давлениях, то появление бимодальности в распределении по размеру будет маловероятным. При таком способе получения кубическая форма нанокристаллов как наиболее энергетически выгодная будет более вероятной. Исходя из этого, по характеру экспериментально полученной зависимости $NK(d)$ можно судить об условиях, в которых данный массив нанокристаллов был получен (или какие давления данный массив испытал при своей эволюции). Например, если из порошка (т. е. массива нанокристаллов) неизвестного происхождения отобрать нанокристаллы одного диаметра d (либо с равным числом атомов N , т. е. с равной массой) и обнаружится явно выраженная бимодальность в распределении числа нанокристаллов по N (либо по d), то, вероятнее всего, данный порошок подвергался (при получении либо при его эволюции) резкому барическому воздействию с превышением некоторого порогового давления. Этот метод исследования массива нанокристаллов на наличие эффекта бимодальности в распределении по размеру может быть использован при разработке одноразовых индикаторов взрывных давлений, а также для решения минералогических задач.

Выводы

1. Поверхностная свободная энергия σ уменьшается с уменьшением размера нанокристалла, причем зависимости $\sigma(N^{-1/3})$ и $\sigma(c/d)$ убывают линейно с ростом аргументов: $N^{-1/3}$ либо c/d .
2. Функции $\sigma(N^{-1/3})$ и $\sigma(c/d)$ уменьшаются с ростом аргументов тем заметнее, чем больше облик нанокристалла отклоняется от кубической формы.

3. При изобарическом увеличении температуры функция $\sigma(T)$ уменьшается сильнее, чем при изохорическом нагреве: $-(\partial\sigma/\partial T)_p > -(\partial\sigma/\partial T)_V$. Причем наклон $\sigma(T)$ растет при изоморфном (при $f = \text{const}$) уменьшении N либо при «изомерном» (при $N = \text{const}$) отклонении формы нанокристалла от формы куба.

4. Зависимости $k_3(N)$, $F(N)$, $\sigma(N)$, $T_m(N)$, $\sigma_{\text{тен}}(N)$ (и связанные с ними другие размерные зависимости) имеют осциллирующий вид с максимумами при таких магических числах N_{cube} , из которых составляется бездефектный куб, и с минимумами при таких N , из которых можно построить только бездефектный стержень биатомной толщины.

5. При условии (1.3.18) может реализоваться экзотермический процесс самораспада кристалла на дендритные осколки с максимально возможной площадью поверхности (F – D -процесс).

6. Для нанокристаллов может наблюдаться явление «биморфизма», суть которого в том, что для нанокристалла равновероятны как пластинчатая, так и стержневидная формы.

7. «Биморфизм» приводит к бимодальности в распределении числа нанокристаллов по «размеру» либо по числу атомов в нанокристалле, либо по диаметру нанокристалла.

1.4. НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОСИСТЕМЫ

При рассмотрении наносистем, необходимо различать два сложившихся направления, одно из них представлено подробно в работах Н. П. Юшкина, А. М. Асхабова (Микро- и нанодисперсные структуры..., 1999) и относится к изучению различных типов ансамблей кристаллических кластеров (с их индивидуальными электронными подсистемами), второе, рассматриваемое нами, связано с изучением некристаллических детерминированных твердотельных систем. Некристаллические детерминированные (в смысле математического описания) твердотельные системы — фуллерены и соединения на их основе, нанотрубки и практически все углеродные твердотельные материалы в более широком смысле — тетракоординированные системы. Создана обобщенная кристаллография в тетракоординированных структурах.¹ В общем виде такие системы с едиными электронными подсистемами можно разделить на два типа, а именно квазикристаллы (в том числе впервые описанные нами алмазоподобные квазикристаллы с бесконечной точечной группой) и структуры типа фуллеренов или различного рода 3D-наносистемы с квантовыми точками (например, системы на основе опаловых матриц: Рагунатан, 1977; Самойлович и др., 1998; Микро- и нанодисперсные структуры..., 1999; Самойлович и др., 1999), чьи электронные подсистемы могут быть названы едиными с известными ограничениями, определяемыми квантовораз-

¹ Речь идет об углероде, кремнии и германии. Есть предположения, что все это применимо к кубическим и вообще к различному типу плотнейших упаковок: сложные соединения металлов, сплавов, в том числе сверхупругих типа нитенола (NiTi), в которых упругость в 30 раз выше, чем у стали.

мерными эффектами взаимодействия между фуллеренами или отдельными нанокристаллами. Степень взаимодействия электронных подсистем будет проявляться в особенностях строения и плотности локализованных состояний. В рамках второго направления ограничимся рассмотрением некоторых фуллереновых систем и некоторых видов квазикристаллов, которые могут реализовываться в тетракоординированных структурах на основе углерода. Для наиболее наглядного и полного изложения материала авторы используют два «языка» — обобщенной кристаллографии и алгебраической геометрии.

Фуллерит как объединение фуллеренов C_{60} — модели и экспериментальные данные

Тетраэдрический кластер, сложенный из жестких шаров одного диаметра, заполнен веществом на 89 %. Икосаэдр представляет собой объединение 20 тетраэдров с одной общей вершиной, поэтому икосаэдрическое окружение данного атома двенадцатью другими плотнее плотнейшего кристаллического с тем же координационным числом 12. Данный геометрический факт был подтвержден расчетами энергии межатомного взаимодействия. Икосаэдрическое окружение (при прочих равных условиях) оказалось энергетически выгоднее плотнейшего кристаллического (Mosseri et al, 1985). Поскольку симметрия икосаэдрического кластера совместима с трансляцией лишь в одном направлении и несовместима с трехмерными решетками, плотные икосаэдрические кластеры присутствуют в реальных кристаллических структурах лишь в качестве стержневых подструктур или их фрагментов (координационных полиэдров). Существует широкий класс, в котором икосаэдрические кластеры чередуются с координационными полиэдрами, совместимыми с трансляционной симметрией (тетраэдрами, октаэдрами). Открытие икосаэдрических квазикристаллов заставило вернуться к проблеме упорядоченной укладки икосаэдрических кластеров в трехмерную структуру. Эта проблема актуальна и для структур кристаллических фаз, образованных икосаэдрическими молекулами фуллеренов C_{60} (фуллеритов) (Heibey et al., 1985).

Несмотря на интенсивные исследования, кристаллическая структура фуллеритов полностью не описана до сих пор. Со-

гласно общепринятой интерпретации дифракционных картин фуллеритов, при нормальных условиях молекулы C_{60} образуют либо гранецентрированную кубическую (Heibey et al., 1985), либо гексагональную (Kraetschmer et al., 1990) решетки. Однако подобная интерпретация дифракционных картин не может объяснить всей совокупности экспериментальных данных. Известно, что в случае металлов эти решетки соответствуют плотнейшей упаковке шаров, однако в случае фуллеритов расстояние l между центрами молекул C_{60} в направлениях $\langle 110 \rangle$ ГЦК и ГП-решеток равно 10.02 \AA , т. е. намного превышает диаметр самой молекулы $D = 7.1 \text{ \AA}$. При этом отношение осей c/a гексагонального фуллерита составляет, по данным (Kraetschmer et al., 1990), 1.640 , практически совпадая с идеальным осевым отношением для ГП-решетки. Период решетки ГЦК-модификации фуллерита ($14\text{--}17 \text{ \AA}$ при нормальных условиях) равен двум диаметрам молекулы. Поэтому в случае ГЦК-модификации расстояние между центрами сферических молекул не только превышает их диаметр, но и связано с ним отношением $l = (2D)^{1/2}$.

Принятая интерпретация дифракционных картин фуллеритов содержит и другие противоречия: 1) на дифракционных картинах ГЦК-модификации отсутствуют характерные для этой решетки отражения $(h00)$ с четным h , а на дифракционных картинах гексагональной модификации отсутствует характерное для этой решетки сильное отражение (101) ; 2) на дифракционных картинах ГЦК-модификации C_{60} имеется отражение, соответствующее межплоскостному расстоянию 8.7 \AA . Данное отражение не удается проиндексировать в предположении ГЦК-решетки с периодом 14.17 \AA . Авторы работы (Heibey et al., 1985) объясняют это отражение присутствием плоских дефектов. Это же отражение имеется на дифракционных картинах гексагональной модификации C_{60} , авторы работы (Kraetschmer et al., 1990) индексируют его как (100) , а отсутствие отражения (101) объясняют присутствием плоских дефектов. Помимо указанных имеются и другие аномалии в интерпретации экспериментальных данных.

Наряду с естественными ограничениями современных экспериментальных методов указанные пробелы обусловлены и отсутствием в «классической» кристаллографии аппарата, позволяющего адекватно описывать структуру фуллеритов. Таким аппаратом является аппарат алгебраической геометрии, в рамках которого, в частности, решается задача об

укладке кластеров с икосаэдрической симметрией в евклидовом и неевклидовом пространствах. Нами предпринимается попытка использования этого аппарата для сборки из фуллеренов C_{60} (икосаэдрических молекул) структуры, позволяющей устранить отмеченные противоречия в интерпретации дифракционных картин. Фуллерит является икосаэдрической тетракоординированной структурой, для которой возможен переход в аморфную фазу, поэтому в качестве примера рассмотрим сначала модель икосаэдрического тетракоординированного квазикристалла.

Икосаэдрический тетракоординированный квазикристалл как модель аморфной структуры

Адекватные модели аморфных тетракоординированных структур должны обладать экспериментально установленными геометрическими характеристиками: 1) неограниченностью (в атомном масштабе), 2) некристаллическостью, 3) почти идеальной тетракоординированностью, 4) почти изотропностью. Условия 1, 2 определяют квазикристаллы, реализующие некристаллическое заполнение E^3 . Условия 1–4 выполняются для тетракоординированных квазикристаллов, из которых наиболее «традиционными» являются икосаэдрические тетракоординированные квазикристаллы (Schmitz et al., 1996). Наиболее близким к «кристаллическому» является метод построения (икосаэдрических) квазикристаллов посредством «качения политопа» по определенным направлениям в E^3 (Mosseri et al., 1985), в рамках которого фактически строится и рассматриваемая модель.

Тetraкоординированным политопом, обладающим точечной икосаэдрической подгруппой, является лишь политоп $\{5,3,3\}$ — face-to-face объединение 12 додекаэдров на поверхности трехмерной сферы S^3 . (Этот политоп — «четырёхмерный додекаэдр», аналог додекаэдра как объединения 12 пентагонов на поверхности сферы S^2 , погруженной в E^3). Каждая вершина $\{5,3,3\}$ является общей для четырех додекаэдров, угол между ребрами (108°) достаточно близок к тетраэдрическому; радиус соответствующей сферы S^3 определяет постоянную положительную «кривизну» $\gamma(\{5,3,3\})$ политопа. Увеличение радиуса соответствующей сферы S^3 при сохранении точечной икосаэдрической подгруппы и тетра-

координированности достигается лишь в политопе {3000}, который представляет собой политоп {5,3,3} с введенными в него дополнительными 2400 вершинами, принадлежащими высокосимметричным тетракоординированным кластерам «large barrelan» (L. В.). Каждый додекаэдр face-to-face окружен двенадцатью L. В., а каждый L. В. — двумя додекаэдрами и пятью L.В. (рис. 1.4.1). В {3000} вершина каждого додекаэдра принадлежит ему полностью, а не на 1/4 как в {5,3,3}; при этом {3000} можно рассматривать как объединение лишь L. В., в котором додекаэдры — «пустоты» между ними (Mosseri, Sadoc, 1982).

Оси C_5 икосаэдра совпадают с ребрами острого и тупого аммановских ромбоэдров, face-to-face объединение которых образует икосаэдрическое разбиение E^3 (3-мерное разбиение Пенроуза). L. В. обладает точечной группой D_{5h} , поэтому прокатывание политопа {3000} вдоль ребер ромбоэдров обеспечивает их декорирование (рис. 1.4.1). Если острый ромбоэдр разбивается на целое число L. В., то во внутренней части тупого ромбоэдра необходимо добавить еще 6 атомов и 6 атомов оставить трехкоординированными (т. е. 6 связей остаются «торчащими»). Таким образом, на 170 атомов острого ромбоэдра и 110 атомов тупого ромбоэдра приходится 6 торчащих связей.

Экспериментально измеряемые свойства тетракоординированных аморфных структур сравниваются с соответствующими свойствами кристаллической фазы. Кристаллическую фазу можно рассматривать как рациональную p/q аппроксимацию (p/q — соседние члены ряда Фибоначчи) квазикристалла, поэтому можно сопоставить геометрические свойства полученной модели с экспериментальными данными. Плотность модели составляет 96.5 % от плотности кристаллического аппроксиманта, что соответствует экспериментальным данным: 94—100 %. Модель почти тетракоординирована — 3.98 связи на атом. Отклонения длин связей и углов между связями от кристаллических находятся в пределах экспериментальных данных и составляют: 3.69—12.1 и 6.38—6.69 %. Распределение торсионных углов и других не определяемых экспериментально данных соответствует моделям типа Полка (Polk, 1971) аморфных тетракоординированных структур.

В рассмотренной модели додекаэдры и L. В. соединились по общим пентациклам, это явилось одной из причин трактовки нами фуллерита как объединения фуллеренов по пяти-

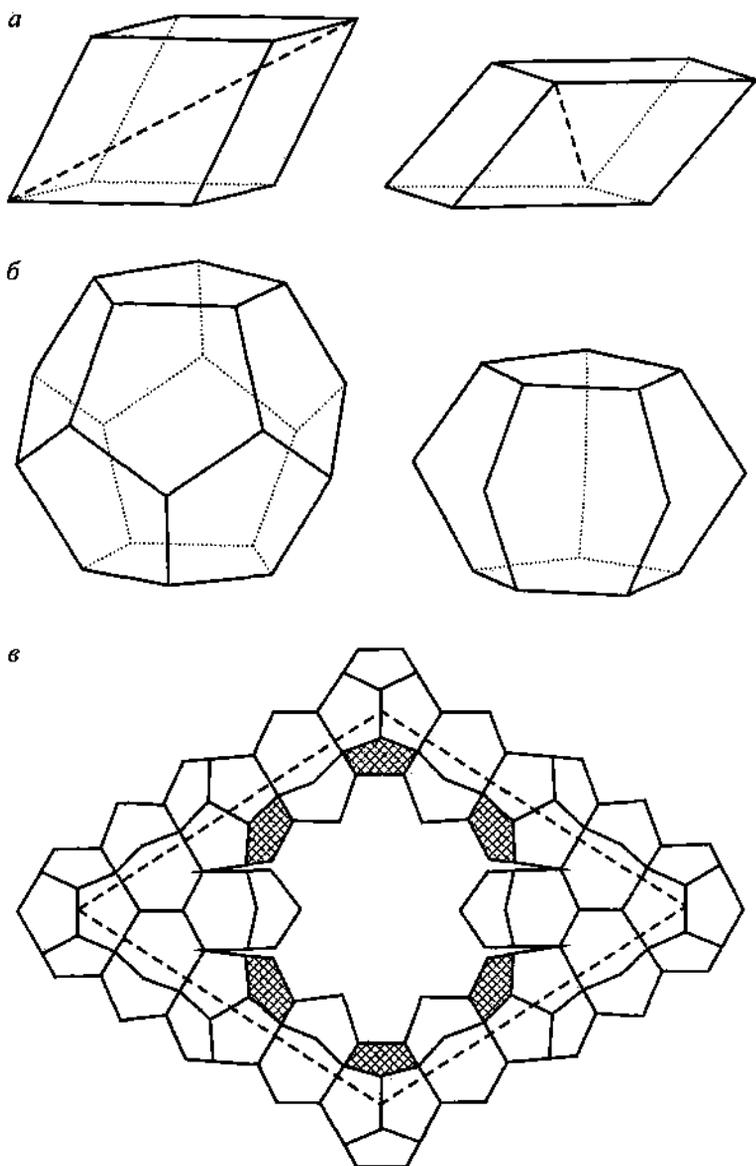
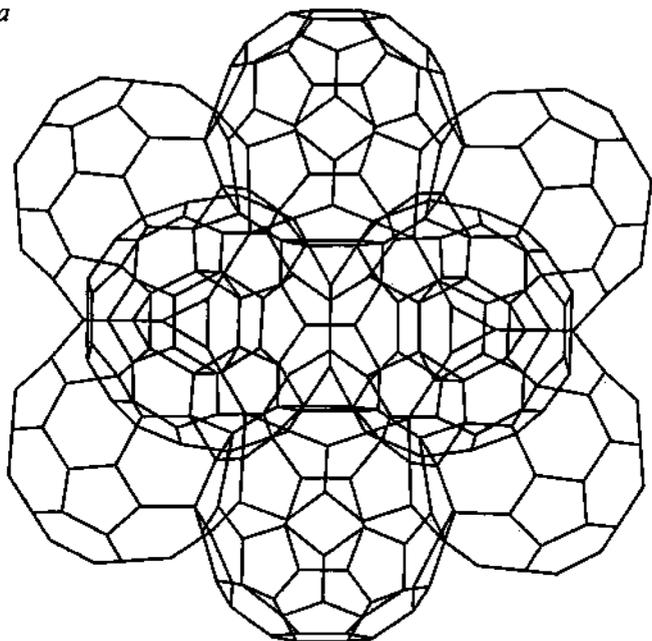


Рис. 1.4.1. Модель тетракоординированного икосаэдрического квазикристалла (Меден, Шо, 1991).

а — острый и тупой ромбоэдры, ребра которых совпадают с пятерными осями икосаэдра; *б* — додекаэдр и «большая бочка» (L. В.); *в* — упаковка додекаэдров и L. В. вдоль ребер грани ромбоэдра.

a



b

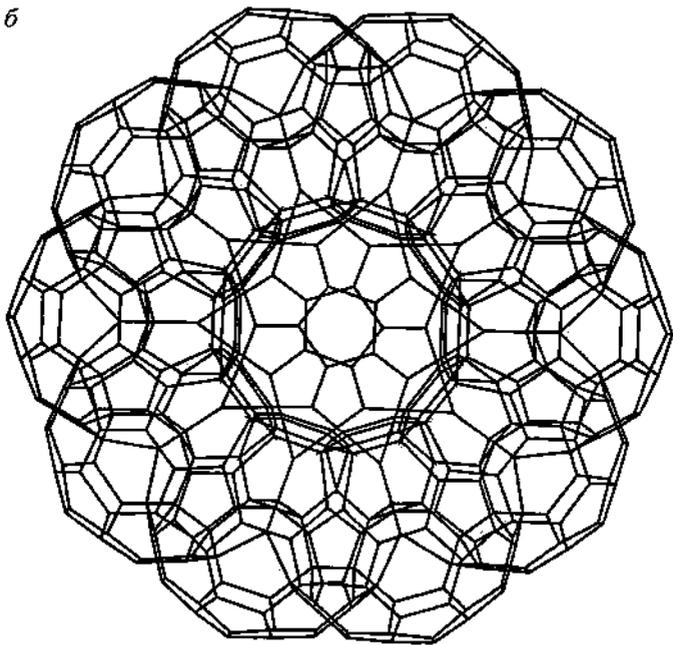


Таблица 1.4.1

Сечения политопа {5,3,3}, начиная с ячейки (ребро $2\tau^2$)

Сечения	x_4	(x_1, x_2, x_3)	Число вершин	Полиэдр
1_3	τ^2	$(\tau^{-1}, \tau^{-1}, \tau^{-1})$ $(1, 0, \tau^{-2})$ $(1, 1, 1)$	20	Додекаэдр, ребро $2l$
2_3	$\sqrt{5}$	$(\tau, 0, \tau^{-1})$ $(2, 0, 0)$	20	Додекаэдр, ребро $2l\tau$
3_3	2	$(\tau, \tau^{-1}, 1)$ (τ, τ, τ^{-2})	30	Икосидодекаэдр, ребро $2l\tau$
4_3	τ	$(\sqrt{5}, \tau^{-1}, 0)$ $(2, 1, \tau^{-1})$	60	
5_3	1	$(\sqrt{5}, 1, 1)$ $(\tau^2, \tau^{-2}, 0)$ $(2, \tau^{-1}, \tau)$	60	
...

членным углеродным циклам, когда атомы одного пятиугольника принадлежат одновременно двум соседним молекулам. Гексациклы четырех соседних молекул образуют «пустой» полиэдр Фриауфа—Лавеса (усеченный тетраэдр). На рис. 14.2 изображено такое объединение 12 фуллеренов C_{60} вокруг центрального. Это объединение обладает икосаэдрической симметрией, а координаты входящих в него атомов углерода могут быть получены аналитически (Coxeter, 1971), посредством использования трехмерных сечений политопа {5,3,3} (табл. 1.4.1). Традиционно фуллерен рассматривают как усеченный икосаэдр {3,5} (Heibey et al, 1985; Kraetschmer et al., 1990), но {3,5} вкладывается в нететракоординированный политоп {3,3,5}, поэтому при такой трактовке фуллерена мы сохраняли икосаэдрическую симметрию в фуллерите, но потеряли тетракоординированность. Наше рассмотрение фуллерена как усеченного додекаэдра (а не икосаэдра) позволяет получить икосаэдрический и тетракоординированный клас-

Рис. 14.2. Объединение 12 фуллеренов C_{60} вокруг центрального в проекции на его двойную (а) и пятерную (б) оси. Фуллерены соединены по общим пентациклам. Гексациклы 4 соседних фуллеренов образуют пустой полиэдр Фриауфа—Лавеса (усеченный тетраэдр).

тер фуллерита как результат проекции из тетракоординированного политопа $\{5,3,3\}$. Дальнейшая сборка фуллерита из таких 13 фуллереновых кластеров может производиться как в рамках кристаллографических моделей (Крапошин, 1998), так и в рамках алгебраической геометрии.

Некристаллические тетракоординированные структуры в рамках алгебраической геометрии

Строение (две сдвинутые на вектор склейки нормы (Конвей, Слоэн, 1990) ГЦК-решетки) структуры, получившей название алмазоподобной, таково, что ее особенности невозможно сохранить для квазикристаллографических систем, получаемых стандартным методом среза (иррациональной плоскостью) многомерного кристалла или эквивалентным методом проекции. Тем не менее, как ниже будет показано, если не ограничиваться так называемыми «физическими» квазикристаллографическими группами G , которые характеризуются не только конечными точечными группами $R = G/T$, но и квадратичностью квазирешеток T , можно построить квазикристаллографические алмазоподобные системы. Еще в 1986 г. С. П. Новиковым (Дубровин и др., 1979) было предложено наиболее общее определение квазикристаллографических групп, а именно подгруппа G группы Ek всех движений n -мерного евклидова пространства называется n -мерной квазикристаллографической группой, если ее пересечение с подгруппой R с E_n всех трансляций есть некоторая квазирешетка $Tc R$. При этом квазирешеткой в R называется конечнопорожденная подгруппа $Tc R$, порождающая R как линейное пространство (т. е. имеет ранг и дискретна). В стандартной терминологии группа ортогональных частей $R = G/T$ называется точечной группой квазикристаллографической группы G , а квазирешетка T является подгруппой трансляций в S .

В отличие от кристаллографических групп квазикристаллографические группы никогда не являются конечными дискретными подгруппами движений, так как их подгруппы трансляций всюду плотны и их нельзя интерпретировать как группы симметрии некоторых покрытий евклидова пространства (Конвей, Слоэн, 1990). При таком определении группа R может быть бесконечной, поскольку это подгруппа

движений, переводящих в себя некоторую квазирешетку. Далее приведем (доказательство см. (Ле Ты Куок Тханг и др., 1993)) два важных для дальнейшего рассмотрения утверждения. Показано, что если R бесконечна, то соответствующая квадратичная форма не может быть знакоопределенной, хотя представление $\rho(R): R \rightarrow \text{Aut } T = GL(n, Z)$ для компактных групп является дискретной конечной группой и сохраняет некоторую знакопеременную (но не вырожденную) целочисленную форму. Второе — при переходе к группам, не содержащимся ни в какой конечнопорожденной квазикристаллографической группе, взаимосвязь между конечными и бесконечными группами определяется следующим образом: группа линейных частей произвольной «-мерной квазикристаллографической группы G лежит в группе линейных частей некоторой конечнопорожденной квазикристаллографической группы G' , причем такая группа будет алгебраической подгруппой в $GL(n, Z)$, заданной над кольцом Zi сохраняющей s целочисленных базисов ($s \leq l^2$, l — ранг T), здесь $G(n, K)$ — как обычно общая линейная группа над полем K .

Как известно, главная структурная проблема при алгебраическом подходе состоит в разложении данной алгебры на простые компоненты, по которым может быть восстановлена исходная система (сами по себе эти компоненты, как правило, образуют ту или иную, в частности геометрическую, решетку). При локальном подходе возникает обратная задача, а именно задача построения различных типов решеток — алгебр в рамках ограничений, накладываемых как евклидовостью пространства, так и «физичностью» решаемых задач. Первая из таких проблем при таком подходе возникает при переходе к локальному изоморфизму и локальным группам в связи с необходимостью соотнесения (координатизации) групповых многообразий с точечными. При такой замене неизбежным является рассмотрение алгебраических групп и их автоморфизмов (т. е. преобразований не нарушающих объективных соотношений между точками), которые, скорее, относятся к абстрактным группам, хотя любая группа преобразований может «служить» группой автоморфизмов.

В дальнейшем будет рассматриваться случай, когда R — бесконечная группа, а следовательно, потребуется перейти от ортогональных групп преобразований $O(n)$ и $SO(n)$, точечные или дискретные подгруппы которых конечны, к другим типам преобразований. Для этого следует сформулиро-

вать физические требования, предъявляемые к моделируемым структурам. Первая особенность при описании твердотельных систем состоит в необходимости сохранения не только координационного (т. е. полиэдрального) задания, но и стандартного квантомеханического подхода, используемого для расчета и описания зонной структуры электронных подсистем в твердых телах. Это требование в рамках локального подхода и линейных алгебр может быть сведено к заданию целочисленных точек полиэдральных комплексов. Как известно (Талис, 1999), необходимым и достаточным условием такой целочисленности при любом $b \in \mathbb{Z}^n$ является унимодулярность задающей матрицы A (полиэдральный конус K задается условием $x \in \mathbb{E}^n, Ax \geq 0$, т. е. как выпуклое ограниченное множество решений системы линейных неравенств). В этом случае множество минимальных элементов, отвечающих целочисленным точкам полиэдра, является его единственным порождающим множеством, а сама по себе такая целочисленная решетка \mathbb{Z}^n образует полугруппу относительно сложения (кольцо). В рамках проективной геометрии (модулярных решеток) и в случае произвольного поля K необходимо, чтобы каждая коллинеация, сохраняющая систему координат, соотносилась автоморфизмам поля K , а чтобы элементы такого модифицированного группового кольца, соответствующие заданной конечной группе (в рамках линейных преобразований), удовлетворяли требованиям точности регулярных представлений, необходимо, чтобы эти автоморфизмы образовывали группу Галуа соответствующего поля. В этом случае элементы порождающего множества матриц будут соответствовать матричной алгебре, заданной над полем K , и в случае конечных полей этой алгеброй (ассоциативной) и будет конечное поле Галуа.

Выполнение второго требования при определенных условиях можно обеспечить, приняв во внимание, что расчет зонной структуры твердотельных систем предусматривает использование адиабатического приближения, в котором координаты ядер рассматриваются не как переменные, а как параметры, от которых зависит полная потенциальная энергия электронной подсистемы (в методе самосогласованного поля каждый электрон к тому же считается находящимся в усредненном поле других электронов). Если твердотельная структура описывается кристаллографической группой, электронная подсистема едина и односвязна в физическом смысле этих тер-

минов. Интегралы перекрытия, определяющие как строение энергетических зон, так и соответствующие потенциалы, зависящие от среднего положения ядер, рассчитываются в пределах зон Бриллюэна (многогранника Вороного обратной решетки), на которые разбито все пространство волновых векторов одноэлектронных функций. Таким образом, в жестком требовании трансляционной эквивалентности кристаллографических групп в общем случае нет необходимости, поскольку достаточно обеспечить полиэдральное разбиение обратного пространства, а также сохранение статистики Ферми—Дирака (т. е. числа электронов на выделенном конечном подпространстве и идентичность или хотя бы заданную близость для соответствующих уровней энергии на их границах).

Экспоненциальное убывание электронных функций (свыше 90 % величины интеграла перекрытия определяется первой и второй координационными сферами) и данные по особенностям строения энергетических зон таких твердотельных структур, как например аморфный кремний (Меден, Шо, 1991), показывают, что в случае, когда среднеквадратичные отклонения положений атомов (от их положений в соответствующих кристаллических структурах, например алмаза) не превышают 2—3 %, можно утверждать, что в этом случае имеют место незначительные изменения в строении зонной структуры и незначительная плотность «хвостов» локализованных состояний. «Идеальным» случаем является вариант, когда суммарное среднеквадратичное отклонение в положениях атомов в пределах каждого параллеледра близко к нулю или равно нулю, при этом трансляционная инвариантность отсутствует. Во всяком случае наблюдается пропорциональность плотности локализованных состояний такому суммарному среднестатистическому сдвигу атомов в случае аморфного кремния. Ранее такие структуры, сохраняющие определенную преемственность физических свойств «при потере кристалличности» были нами определены в терминах максимально детерминированных некристаллических алмазоподобных структур (Талис, 1999).

Собственно связь координационного подхода с заданием симплицальных и полиэдральных комплексов при локальном алгебраическом описании определяется тем, что для задания такого комплекса требуется, чтобы любой его идеал являлся точечной полурешеткой, при этом комплексы, все идеалы которого симплексы, называются симплицальными.

Само по себе условие ориентируемости многообразий может быть сведено к условию самодвойственности, при этом если задан полиэдр, то множество его минимальных элементов, отвечающих целочисленным точкам, является его единственным порождающим множеством, так что полугруппа (кольцо) целочисленных векторов будет конечнопорожденным. В кольцах рассматриваемого типа каждый неприводимый идеал является примарным, что позволяет установить прямую связь с соответствующими простыми числами и полями Гауа, а следовательно, позволяет перейти от бесконечных групп к их конечным аналогам — формально это переход от подкольца целых чисел к элементам поля Гауа. Поскольку $GL_n(g)$, с другой стороны, возникает как группа аффинных коллинеаций конечного аффинного n -мерного пространства, оставляющих на месте выделенную точку, то, используя процедуру соотнесения подрешеток, задаваемых точечными многообразиями, и соответствующих им решеток корней (алгебр), можно найти подалгебру, чей подходящий идеал и конечная подрешетка будут «играть роль» квазирешетки T , оставляемой на месте соответствующей квазикристаллографической группой. Очевидно, такого рода кластеры в рассматриваемой твердотельной системе должны отвечать конформным преобразованиям (указанные группы для любого риманова многообразия являются движениями), причем для случая когда «тензор деформации» измеряющий искажения расстояний, обращается в нуль. Такие преобразования остаются движениями в евклидовой метрике, хотя и в общем виде движения (изометрии) связного риманова многообразия образуют группу Ли. Переход к некомпактным группам необходим для получения бесконечных дискретных подгрупп, а алгебра Ли конформных преобразований (близких к тождественным на сфере S^n или на R^n) есть алгебра группы $SO(n+1,1)$, отвечающая псевдовращениям и однопараметрическим преобразованиям вида $\exp(tA)$ (здесь A — векторное поле). Говоря о канформных преобразованиях, особое внимание следует обратить на 2π -дисклинации и другие преобразования, носящие сдвиговый характер (подробнее в работе М. Рагунатана (1977)).

Сами по себе преобразования, сохраняющие конформный вид метрики в рассматриваемом случае относятся к так называемым дробно-линейным группам и возникают из групп всех линейных автоморфизмов $GL(n, q)$ n -мерного век-

торного пространства над полем Fq (где q — любая степень простого числа). Необходимость алгебраического рассмотрения при локальном подходе обусловлена не столько тем, что локальные свойства групп сводятся, как правило, к алгебрам (при этом алгебра является инвариантом относительно выбора системы координат эквивалента совокупности ее структурных констант), а в возможности рассмотрения конечных расширений полей, над которыми эти алгебры заданы, а так же тем, что алгебры физических свойств борелевы (т. е. описываются борелевыми подгруппами). Сама по себе проблема независимости физических уравнений от выбора системы координат далеко нетривиальна, если рассматривать группы и их алгебры Ли, не относящиеся к ортогональным. Ситуация предельно упрощается в случае, когда решетку, представленную точечным многообразием, можно «заменить» соответствующей решеткой корней, т. е. решеткой, порождаемой системой корней, задаваемой полупростой или простой алгеброй Ли. Группы отражений (группы Коксетера) определяются отражениями относительно гиперплоскостей, перпендикулярных корневым векторам, системы которых являются инвариантом алгебры. Корневые вектора, перпендикулярные к стенкам фундаментальной области, называются фундаментальными и в случае решеток образуют фундаментальный базис, порожденный этой системой корней (подгруппа отражений H является подгруппой в $Aut A$, и если решетка L унимодулярна, то эти корни суть в точности вектора решетки нормы $[[1]]$ и $[[2]]$).

Для дальнейшего рассмотрения важно, что соответствующие группы Коксетера содержатся в качестве подалгебр в алгебре Ли групп типа $SO(n, l)$. При этом условием, что они образуют решетки, является то, что над полями замкнутых алгебраических чисел их базисы могут быть записаны в целочисленном базисе. Поскольку необходимо оставаться в рамках подгрупп движений, приведем еще два определения для групп Коксетера, которые, как известно, являются при ранге l группами Вейля с образующими ρ^i ($1 \leq i \leq l$) и условием $(\rho_i \rho_j)^{m(i,j)} = e$, где $m(i, i) = 1$ и $2 < m(i, j) = m(j, i) \leq \infty$. Поскольку группы Вейля системы Титса ранга ≤ 2 есть группы Коксетера, то в случае, когда ранг системы Титса равен 1, ее группа Вейля порождается одним элементом ρ с одним соотношением $\rho^2 = e$, тогда как при ранге системы Титса = 2 для двух образующих ρ_1 и ρ_2 необходимо задать по крайней

мере два соотношения $\rho_i^2 = e$ ($i = 1, 2$) и порядок элементов ρ_1, ρ_2 . Если порядок конечен (m), то группа Вейля W есть гомоморфный образ абстрактной группы с двумя образующими, то есть соответствует диэдральной группе порядка $2m$. Если элемент ρ_1, ρ_2 имеет бесконечный порядок, то группа W есть бесконечная диэдральная группа. Можно также показать (Ле Ты Куок Тханг и др., 1993), что группы Коксетера сводятся к редуктивным группам, порождаемым централизаторами сингулярных торов, причем фактор-группа такого централизатора по его центру по существу является неразрешимой группой присоединенного типа $PGL(2, K)$. Для связанных разрешимых групп G каждый полупростой элемент лежит в максимальном торе и централизатор любого тора в такой группе G связан. Как уже отмечалось централизаторы сингулярных торов порождают редуктивные группы, корневые системы которых хорошо известны (в частности, группы Коксетера сводятся к редуктивным алгебрам). Даже в таком простом случае, когда G — бесконечнопорожденная группа (циклическая или абелева) или дискретная коммутативная локально бесконечная группа, а Γ — алгебраическая группа с делением, то группа G/Γ не имеет отличных от нуля элементов конечного порядка. Отметим, что D_3 является стабилизатором (централизатором) нуля для D_4 и для групп Вейля соответствующих систем корней этих алгебр имеем

$$\left| \frac{W(D_4)}{W(D_3)} \right| = 8.$$

В решеточно упорядоченных группах всякая групповая трансляция является порядковым автоморфизмом. Если же алгебра составлена из простых элементов над конечным полем K , тогда T есть трансляция в виде умножения на число k из поля K различных элементов абелевой подгруппы, составленной из целочисленных комбинаций конечного числа элементов этой алгебры.

В работе Ле Ты Куок Тханга и др. (1993) рассмотрен случай трехмерных квазикристаллографических групп с бесконечной точечной группой R и показано, что задача их построения сводится к построению бесконечнопорожденной квазикристаллографической подгруппы $R \subseteq O(n)$, которая не является квазиразрешимой (т. е. не содержит разрешимой

мую подгруппу конечного индекса, а следовательно, является свободной подгруппой с бесконечным числом образующих — достаточно двух образующих для абелевой группы свободного действия) и переводит в себя некоторую квазирешетку $T \subset R^n$. Переход к спинорным представлениям (простейший случай двулистных накрытий, «удовлетворяющих» спину электрона) соответствует группам Коксетера с бесконечной группой Вейля, что неудивительно, поскольку спинорные представления описывают автоморфизмы евклидова поля с любой характеристикой (именно для проективной плоскости универсальная накрывающая двулистна).

В общих чертах проблема перехода к конечным полям в рамках локального рассмотрения может быть описана по следующей схеме. Если группа G задана над полем K , то она известна и над конечным расширением Галуа, т. е. $GL(n, K)$ разложима над любым подполем поля K и, следовательно, обладают своим разложением Брюа (Хамфри, 1980). Редуктивная группа G k -разложима (а следовательно, обладает максимальным тором разложимым над K , т. е. пространство $K(T)$ натянута на $X(T)_k$ и тор T k -изоморфен $G_m \times G_m \dots$, всего d — экземпляров, где $d = \dim T$). Редуктивные группы естественно также разложимы над конечными расширениями поля Галуа. Если группа G не содержит k -разложимых торов положительной размерности, то она называется K -анизотропной. В случае произвольных полей полупростые K -группы можно также классифицировать над этими полями. Для этого необходимо выбрать максимальный k -разложимый тор S , содержащийся в минимальной k -параболической подгруппе P и далее найти максимальный тор T , содержащий S и содержащийся в P , также определенной над K . В этом случае параболические подгруппы P (а у группы типа $SL(2, k)$ их четыре) будут определять базу ${}_k\Delta$ системы корней Φ , которая будет состоять из всех нетривиальных ограничений на S — корни некоторой базы Δ системы корней Φ относительно этого тора T . В случае конечного расширения поля Галуа, группы G становятся k -разложимыми, при этом существует k -тор группы $G(S)$, так что централизатор такого тора $C_G(S)$ — редуктивен и определен над K . В этом случае каждая орбита Галуа системы корней состоит из одной точки. Ситуация упрощается, если G — линейное множество, состоящее из инволюций, и тогда G не только определено над конечным расширением Галуа поля K , но и содержится

в так называемой параболической подгруппе, которая содержит борелевскую — что и позволяет перейти к группам Вейля W (подгруппам отражений).

Как известно, линейные подпространства, содержащие начало координат или неподвижную точку, образуют в аффинной n -мерной геометрии модулярную геометрическую решетку называемую $(A_3 - 1)$ -мерной проективной геометрии над телом D , при этом (алгебраический случай) существует только одно тело D и его группа автоморфизмов, а именно поле Галуа. При локальном рассмотрении также важны следующие два обстоятельства, в проективном многообразии точки обладают окрестностью, которая устроена точно так же как аффинное многообразие и второе, если K локальное компактное поле, то группы типа $SL(2, K)$ через свое вложение в K^4 наследуют структуру компактной топологической группы (напомним, что при рассмотрении некомпактных групп типа $SO(p, q)$ не теряется ничего существенного алгебраического, если рассматривать их максимальные компактные подгруппы).

Как известно, в проективном пространстве P^n каждая точка описывается однородными координатами, которые определены с точностью до ненулевого множителя из поля K . Для однозначности задания необходимо, чтобы соответствующее множество в P^n являлось решениями системы однородных полиномов или линейных комбинаций одночленных полиномов. Тогда можно топологизировать P^n выбирая в качестве замкнутых подмножеств общие нули идеала, которые порождаются этими полиномами. Если задана некоторая алгебра Ли R над полем K и S ее идеал, то векторную группу R можно разбить на смежные классы по подгруппе S так, что полученное множество смежных классов образует в свою очередь векторное пространство над полем K , и если в нем введена стандартная операция взятия коммутанты, то получим алгебру вычетов R/S .

Если G — алгебраическая группа и H ее замкнутая подгруппа, то однородное пространство G/H можно снабдить структурой многообразия, причем при некоторых H она не обязательно будет аффинной. Наиболее интересен случай построения проективного пространства (в частности, когда H нормальная подгруппа). В этом случае можно достаточно просто проследить связь структур многообразия с подгруппами Бореля и неподвижными точками, поскольку, если B под-

группа Бореля группы G , то G/B наибольшее однородное пространство, имеющее структуру проективного многообразия (множество всех борелевских подгрупп можно отождествить с многообразием G/B , и все подгруппы Бореля группы G сопряжены с B). В дальнейшем потребуется еще одно понятие, а именно тора, т. е. алгебраической подгруппы, изоморфной подгруппе диагонализированных матриц $D(n, K)$. Торы в группе G различают по числу неподвижных точек в множество борелевских подгрупп, а именно, если множество B^s — конечно, то тор S — регулярен, если B^s — бесконечна, то тор S сингулярен. Напомним, что борелевские подгруппы определяются как разрешимые замкнутые алгебраические группы, не содержащиеся ни в каких других подгруппах и оставляющих на многообразии, на котором они действуют, неподвижные точки. Например, в группе $SL(n, K)$ максимальные (по размерности) торы регуляренны, тогда как компоненты алгебры, соответствующие связному ядру корневой системы, оказываются сингулярным тором (можно показать, что размерность сингулярного тора относительно максимального равна единице).

Ниже рассмотрим, как физический подход позволяет сформулировать основные требования и ограничения при рассмотрении некристаллических алмазоподобных систем в рамках алгебраической геометрии. Для того чтобы построенная квазикристаллическая система сохраняла основные свойства зонной структуры алмаза, необходимо в качестве квазирешетки «использовать» параллелоэдр алмаза (в смысле выделения подалгебры, соответствующей локально изоморфной подгруппе — не обязательно замкнутой, например множество унипотентных элементов, принадлежащих $SL(n, K)$). Само по себе построение может быть осуществлено в рамках двух подходов. Первый связан с использованием решеток корней типа Z^4 и D_4 , поскольку в случае алмазоподобной решетки $D_4^+ = D_4 \cap ([1] + D_4) = Z^4$ и решетки корней D_4 имеем, что их конечная группа отражений совпадает (хотя бесконечные и различаются). Последнее естественно, поскольку решетка Z^4 порождается системой корней B_4 , а короткие фундаментальные корни систем B_4 и D_4 соответствуют друг другу (коммутативные подалгебры D_n и B_n совпадают и факторизацией такой коммутативной и связной подгруппы по векторному пространству той же размерности можно получить универсальную накрывающую этой группы).

Проще всего воспользоваться особенностями строения фундаментальной группы (Λ/Λ_r) для алгебраической группы D_4 , которая оказывается имеет вид свободной абелевой группы с двумя образующими $(Z/2Z \times Z/2Z)$. Такая свободная группа с двумя образующими (а следовательно, содержащая свободную подгруппу с бесконечным числом образующих) не является квазиразрешимой, и поскольку центр искомой квазикристаллографической группы изоморфен подгруппе фундаментальной группы и централизатор сингулярного тора должен соответствовать неразрешимой группе $PGL(2, K)$, то вопрос заключается в задании квазирешетки T , которую будет переводить в себя найденная квазикристаллографическая группа с бесконечным R . Последнее нагляднее всего рассмотреть, исходя из требования целочисленности базиса, при этом можно использовать как систему корней B_4 , так и неприводимую группу Коксетера — систему корней H_4 , поскольку в обоих случаях будем получать связную подгруппу из 14 (2 по 7) корней, образующих целочисленный базис, и, следовательно, соответствующей некоторой искомой подалгебре. Кроме того, если G — группа кватернионов, равных по модулю 1, то имеет место гомоморфизм $G \times G$ на группу H^4 (группе вращений 4-мерного евклидова пространства), а сама по себе алгебра Ли группы G есть алгебра группы H^3 (т. е. группа вращений трехмерного евклидова пространства). Появление группы H_4 , являющейся максимальной неприводимой некристаллической группой отражений, особенно наглядно в связи с тем, что она соответствует политопу $\{3,3,5\}$ в E^4 , который в свою очередь удовлетворяет требованию сплошного заполнения тетраэдрами трехмерного пространства (в данном случае имеем «кристалл» на S^3 , вложенный в E^4).

При переходе к конечным расширениям полей, а также к конечным группам и их алгебрам необходимо использовать, как впервые указал Г. Вейль (1954), принцип унитарного ограничения, а именно каждую группу можно заменить подгруппой тех ее элементов, которые являются унитарными преобразованиями — при этом не теряется ничего алгебраически существенного. Представления конечных групп над алгебраически замкнутыми полями обладают ортогональностью и полнотой. Если множество коммутативно, то надлежащим выбором системы координат все унитарные преобразования можно одновременно привести к диагональному виду, т. е. рассматривать торы.

Рассмотрим унимодулярные решетки, которые, как известно, делятся на четные и нечетные (т. е. содержащие четные и нечетные пары векторов $(x \cdot x)$). В размерностях от $n = 0$ до $n = 7$ все такие решетки содержат вектора с нормой 1, т. е. все нечетные — решетки типа Z^n (уже это делает невозможным получение D_3^+ стандартным методом иррационального среза из D_5^+ , D_6^+ или E_7). Первая четная решетка в евклидовом пространстве это решетка типа $E_8 = D_8^+$ (рассматривать которую нет смысла, ибо при требовании квадратичности в случае квазикристаллов ее рассмотрение может быть сведено к D_4). Решетки типа D_3 , D_4 , D_5 , E_6 , E_7 , E_8 являются также плотнейшими упаковками в указанных размерностях. В случае решетки D_4 все четыре вектора склейки имеют норму $[[1]]$, к тому же это самодвойственная решетка, т. е. $D_4 = D_4^*$.

В упрощенном виде ситуацию можно представить следующим образом. Алгебра группы кватернионов G есть трехмерное векторное пространство, прочем множество кватернионов образует тело только над полем действительных чисел, тогда как над полем комплексных чисел это уже поле. Поскольку G — связная линейная алгебраическая группа и H — ее дискретная подгруппа, то $G \rightarrow M = G/H$ является накрытием M пространства G , причем фундаментальная группа M изоморфна H . Если взять целочисленную часть конечной неприводимой некристаллографической группы Кокстера H_4 (целочисленный базис) и G как векторную группу, то имеет место гомоморфизм $G \rightarrow T^n = G/H^n$, где T^n — тор размерности n ($n = \dim G$). Поскольку G в рассматриваемом случае подгруппа кватернионов, равных по модулю единице, то она односвязна (гомоморфна S^3) и ее центр состоит из двух элементов (фундаментальная группа порядка два). Задание над полем комплексных чисел возникает, когда необходимо задать точки, соответствующие проективной плоскости Галуа порядка 2, в этом случае алгебра кватернионов изоморфна алгебре матриц второго порядка и элементы фундаментальной группы образуют свободную группу с двумя независимыми образующими. Задание плоскости Галуа с двумя независимыми порождающими соотносится с заданием подполя поля комплексных чисел, что формально и позволяет выделить в рассматриваемом подмножестве кватернионов унитарную часть соответствующей подалгебры. В данном случае, если G' — мультипликативная группа кватернионов,

равных по модулю единице, то в группе $G' \times G'$ имеется торовидная подгруппа $H \times H$, так что однопараметрическая подгруппа заполняет тор всюду плотно и ей соответствует (при определенных ограничениях) подалгебра, которой в группе $G' \times G'$ не соответствует никакая замкнутая подгруппа.

Используя политоп $\{3,3,5\}$, можно задать алмазный полуполитоп $\{240\}$, имеющий алмазоподобное тетракоординированное строение в отличие от решетки корней Z^4 , которая, будучи кубической лишь формально, является алмазоподобной. Для наглядности снова вернемся к системе корней D^4 , группа автоморфизмов соответствующей ей конечной абелевой группы есть $G(D^4) = S_3 = GL(2,2)$ и совпадает с группой автоморфизмов, действующих на этой группе. Таким образом, в общем виде квазирешетка представляет собой полиэдральный комплекс — подконфигурацию, выделяемую в проективной геометрии $PG(2,2)$. Если задано R^{n+1} векторное действительное пространство и группа G_k^n — группа его линейных преобразований, оставляющих инвариантной невырожденную квадратичную форму, содержащих в каноническом виде l -положительных и k -отрицательных составляющих, то ни одна из групп G_k^n локально не изоморфна G_0^n ($k = 0, 1, \dots, n$) в действительной области, тогда как все комплексные расширения G_k^n изоморфны между собой. На проективной плоскости можно задать коническое сечение, изоморфное группе движений (группе дробно-линейных преобразований), и заданию искомого полиэдра соответствуют инварианты целочисленной квадратичной формы. Отметим, что если G_0^n — компактна, то G_k^n — некомпактные группы, с точностью до локального изоморфизма имеются две трехмерные простые группы Ли G_0^3 и G_1^3 — локально изоморфные (т. е. характеризующейся одной подалгеброй — подрешеткой) в указанном смысле между собой. В дальнейшем можно использовать то, что каждый p -адический целочисленный автоморфизм есть произведение p -адических целочисленных отражений, а проективное пространство P можно получить из сферы S^n склейкой диаметрально противоположных точек, т. е. введением периода 2 (инволютивный автоморфизм).

Поскольку каждому элементу группового кольца, задающему порождающее множество целочисленных точек полиэдра, соответствует оператор — автоморфизм поля Галуа, который соотносится с целочисленным базисом фундамен-

ной области (n -мерное векторное пространство будет абелевой группой со сложением векторов в качестве групповой операции, т. е. аддитивной группой кольца, для которого можно построить мультипликативную группу). Если R^{n+1} векторное пространство задано над ЛГ-полем вычетов по модулю 2, то соответствующая проективная геометрия строится следующим образом. Каждая прямая содержит только три (линейно независимые) точки — одномерное векторное подпространство (для решеток корней проективная геометрия реализуется особенно наглядно), содержащее вектора α , β , $\alpha + \beta$, а прямая — как двумерное векторное подпространство имеет базис из двух векторов. Собственно известно, что любая аксиоматически построенная проективная геометрия изоморфна проективной геометрии над некоторым телом K (чтобы тело K было коммутативным, необходимо чтобы над ним выполнялась теорема Паскаля для шестиугольника). Используя теорему Дезарга (при $n > 3$) в соответствующем множестве элементов проективной геометрии можно ввести алгебраические операции так, чтобы K стало телом (полем) с нулем и единицей.

Таким образом, построение квазикристаллографической группы с бесконечными R по крайней мере для алмазоподобных систем тесно связано с локальным подходом и с рассмотрением конечных проективных геометрий, что неудивительно, поскольку именно проективные многообразия обеспечивают аффинную локальность. В более общем виде эти результаты могут быть сформулированы в следующем виде: группа $SL(2, K)$ обладает системами Титса ранга 1 и 2, в том числе с бесконечной группой Вейля, связанной с любым подполем поля K . В любой характеристике поля K верно, что алгебра Ли замкнутой нормальной подгруппы алгебраической группы G является идеалом алгебры Ли (напомним, что группа кватернионов является гамильтоновой, т. е. все ее подгруппы нормальны), при этом группа Вейля действует на корневой системе как группа перестановок.

Вариант с рассмотрением группы Коксетера H_4 , особенно привлекателен тем, что в качестве линейной части рассматриваемой квазикристаллографической группы с бесконечной R может использоваться полуполитоп {240}, что в значительной мере связано с принципом унитарных ограничений пак появляется политоп {3,3,5} и подгруппа H_4). Собственно 14-вершинные модули типа 30/11 и 40/9 соответствуют цело-

численному базису в связной подгруппе H_4 и являются в определенном смысле линейным «образом» алмазного параллелоэдра (модуля). Проективная плоскость Галуа порядка 2 может быть преобразована в сторону большего упорядочения, например за счет отказа от дезарговости при сохранении конечной проективности за счет наложения ограничений на S и выбора того или иного базиса корней. Сама по себе рассматриваемая трехмерная бесконечнопорожденная квазикристаллографическая группа порождается квазирешеткой T и элементами вида $\{a_i, e \otimes g_i\}$, где g_i — бесконечное число образующих (содержащихся в свободной группе с двумя образующими); a_i — последовательность независимых алгебраических чисел над полем; e — произвольный вектор из линейного пространства, порожденного T . Сама по себе линейная группа $SL(1+1, K)$ как алгебра порождает замкнутую подгруппу множества нулей полинома вида $\det T_{ij} - 1$, который и соответствует независимым алгебраическим числам.

Следует остановиться на двух особенностях введения общих линейных групп. Возникающие для полей Галуа $GF(q)$ общие линейные группы $GL_n(q)$ — это группы линейных автоморфизмов векторного пространства или группы аффинных коллинеаций n -мерного аффинного пространства, оставляющие выделенную точку на месте. Соответственно проективная группа $PGL_n(q)$ — это подгруппа коллективной коллинеации, а $PSL_n(q)$ — подгруппа коллективных коллинеаций с определителями 1. Порождаемой полем Галуа $GF(2)$ проективная геометрия $PG_2(2)$ соответствует конечномерному аффинному пространству $EG_3(2)$ и группе $GL_3(2)$, т. е. случай $q = 2, n = 3$. Над алгебраически замкнутыми полями имеем $PGL(2, k) = PSL(2, k)$.

Известно, что группа автоморфизмов группы $PSL_3(2) = L_3(2)$ это группа $PSL_2(7)$, и поскольку $L_3(2)$ порождает трехмерное векторное пространство E над полем $GF(2)$, то E вместе с $L_2(7)$ порождает группу F порядка 8×168 (порядок группы $PGL_3(2) = 168$) индекса 15 в группе A_8 , причем группа $L_2(7)$ транзитивна на множестве из 7 инволюций вида и порождается элементами: $\alpha(x \rightarrow x + 1)$, $\beta(x \rightarrow kx)$ и $\gamma(x \rightarrow -x^{-1})$. Если рассматривать нормы 1, то последнее преобразование эквивалентно $x \rightarrow -x$. Таким образом, это множество можно рассматривать как унипотентную часть подгруппы, соответствующей заданию такими кватернионами трехмерного евклидова пространства.

В связи с этим следует напомнить теорему Силова, что если порядок конечной группы делится на p^r (где p — простое число), то эта группа имеет подгруппу порядка p^r , а если порядок группы делится на p , то в группе имеется элемент периода p . Данная примарная подгруппа и «служит» идеалом кольца, которое рассматривалось выше (простому подполю соответствует $r = 1$).

Известно, что если подгруппа $GL(n, k)$ замкнута, то она содержит как унипотентную, так и полупростую части каждого элемента. В рассматриваемом случае с $\text{char} K = p > 0$ имеем для группы G морфизм $x \rightarrow x^p$ и образ $G^p = e$ связан, т. е. группа G имеет экспоненту p . Таким образом, можно перейти к коммутативным алгебраическим группам (e -группы), примером которых являются группы вида $Z/pZ \times Z/pZ \dots$ (это унипотентная группа) или множество K^n аффинных пространств в виде произведения $G_\alpha \times G_\alpha$ (n — компонент, G_α — аддитивная группа). Любая ее группа изоморфна векторной (решеточно упорядоченной) группе с размерностью на единицу больше. Можно вспомнить, что требование аффинности, в частности, возникает из свойства локальной аффинности проективных многообразий. Следует также воспользоваться аналогией между торами (d -группами) и e — (векторными) группами. Замкнутость может быть «обеспечена» использованием решетки корней $A_3 = D_3$, поскольку это алгебра, соответствующая нулям полиномов вида $\det T_{ij} - 1 = 0$ для специальной линейной группы.

Следует также напомнить, что группа F содержит как бы две группы $L_2(7)$, а именно исходную $L_2(7)$, которая транзитивна на $L_3(2)$, и так называемую исключительную $L_2(7) = L_3(2)$, которая оставляет неподвижной ∞ . Исключительность обусловлена единственностью для F внешнего автоморфизма вида $\theta^2 = 1$ (θ — тривиальна на E и E/F , но не тривиальна на F). Такой подход позволяет построить естественный граф, задаваемый инволюциями, преобразуемый элементами из A_8 (Хамфри, 1980).

Если G полупростая группа (как например D_4 или B_4), то над конечными полями она становится квазиразложимой (но не обязательно k -разложимой), т. е. обладает определенной над k борелевской подгруппой. Фактический смысл сказанного заключается в том, что некоторые корни относительно максимального тора T становятся «зависимыми», если их ограничить на тор меньшего ранга. Так, если задано ко-

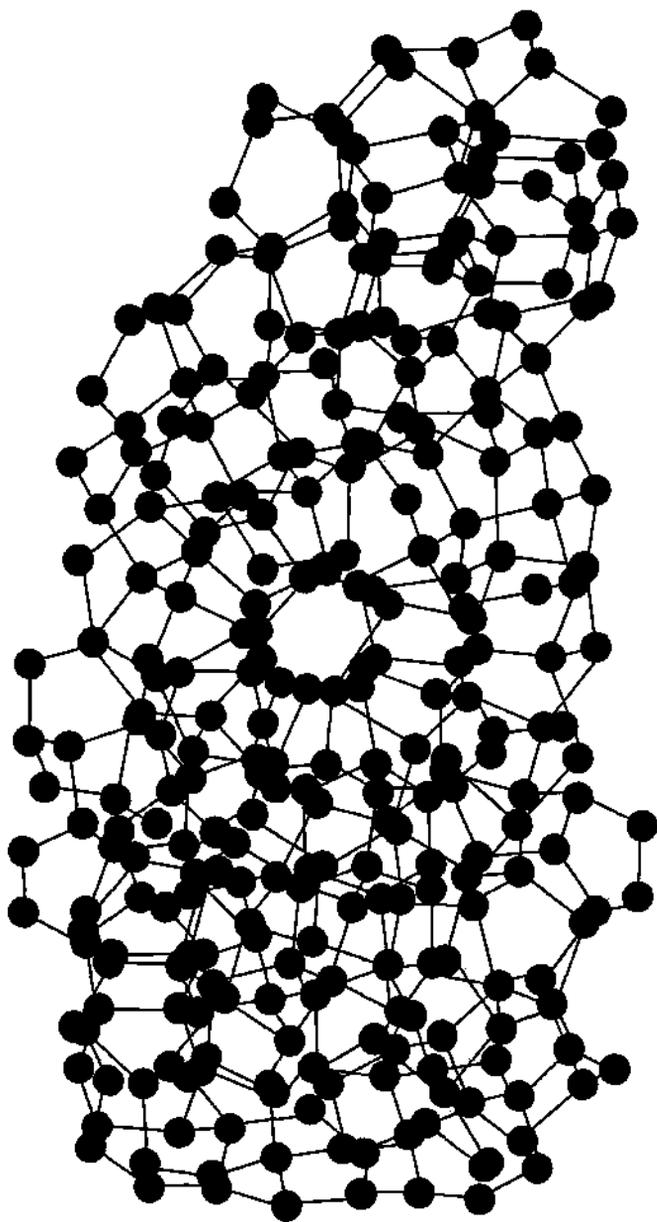


Рис. 1.4.3. Модель максимально детерминированной некристаллической алмазоподобной структуры, собранная из 14-атомных кластеров двух типов: невыпуклого параллеледра алмаза (темные атомы) и порождающего канала 30/11 алмазоподобного «политопа» {240} (светлые атомы). Канал 30/11 расположен в центре модели.

нечное поле k и система корней D_4 , то существуют (как квазиразложимые) группы такого типа, а именно относительные системы корней типа B_3 и G_2 (последняя обладает системой положительных корней вида $\alpha, \beta, \alpha + \beta, 2\alpha + \beta, 3\alpha + \beta, 3\alpha + 2\beta$). Появление корневой системы типа G_2 неудивительно, поскольку ее можно представить как корни, соответствующие нормам [[2]] и [[4]] для системы корней B_4 , порождающей решетку Z_4 . Все вышесказанное относится к случаю, когда корневая система обладает нетривиальным автоморфизмом графа (A_l при $l > 2$, D_l и E_6). В остальных случаях k -квазиразложимость сопровождается k -разложимостью над K . Нетрудно увидеть, что корневая система G_2 соответствует конечной проективной геометрии вида $PG_2(3)$ и задает кластер, соответствующий плоскому слою структуры алмаза.

Рассмотрение квазикристаллографических систем с R бесконечной ставит целый ряд вопросов по формам учета нелинейного взаимодействия между «линейными» частями электронной подсистемы. Имеются все основания считать, что сверхупругие состояния сплавов связаны с такого рода структурами. С физической точки зрения полученная алмазоподобная система может быть в упрощенном виде описана следующим образом. Твердотельная система, описываемая квазикристаллографической группой с бесконечной R , «собирается» из 14-вершинных кластеров, соответствующих (в смысле комбинаторной эквивалентности) алмазному параллелепипеду, но взятых из политопа $\{3,3,5\}$ по закону соответствия центров тяжести этих кластеров аналогичным центрам в структуре алмаза (рис. 1.4.3). Формально это осуществляется заданием подгруппы автоморфизмов — базиса корней и самой квазирешетки, соответствующей таким кластерам, и редуцированной группы, задаваемой сингулярным тором. Сам по себе закон сборки линейных частей как бы определяется строением политопа $\{240\}$, тогда как остальные типы реальной «сборки» будут задаваться такими условиями, как минимизация числа разорванных связей или иных параметров, или же заданием конфигураций, близких по строению к алмазу (подробнее в работах (Самойлович и др., 1998; Микро- и нанодисперсные структуры..., 1999; Самойлович и др., 1999а, 1999б; Талис, 1999)).

1.5. АЛМАЗОПОДОБНЫЕ СТРУКТУРЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Открытие твердотельных материалов, характеризующихся некристаллографическими группами симметрии, т. е. не переводящих в себя никакую решетку в трехмерном пространстве, стимулировало интерес в физике твердого тела к квазипериодическим или почти периодическим многообразиям и функциям. То же самое можно сказать и о структурных работах, связанных с появлением «аморфного» (на самом деле далеко не аморфного) кремния и полупроводниковых стекол. Особый интерес, как ранее отмечалось (М. Самойлович и др., 1997, 1998, 1999а, 1999б; Белянин и др., 1998; С. Самойлович, 1999; С. Самойлович и др., 1999), вызывают тонкие пленки, в которых отсутствие (частичное или полное) монокристалльности и возникновение напряжений (деформаций) как бы программируются изначально, а небольшая толщина таких твердотельных систем значительно расширяет возможности согласования напряжений с упругими (и неупругими) характеристиками материала пленки. Именно поэтому можно было утверждать, что для ряда целей, в частности в нано- и микроэлектронике, большую перспективу по сравнению с получаемыми в настоящее время поликластерными алмазными пленками будут иметь *максимально детерминированные некристаллические алмазоподобные структуры* (далее в тексте алмазоподобные структуры или МДНАС), топологическим особенностям строения которых и посвящен настоящий параграф.¹

¹ Необходимым условием физической реализации МДНАС является существование особых — порождающих кластеров (ПК). Структуры, собранные из ПК, ограничены с одной стороны тетракоординированными кристаллами, а с другой — МДНАС.

Изучение некристаллических тетраэдрических структур, и в частности алмазоподобных пленок, основывается на необходимости замены принципа трансляционной инвариантности более общим принципом, который должен иметь под собой алгебраическую основу и выполняться для кристаллических и некристаллических структур. При условии существования разбиения трехмерного евклидова пространства E^3 на правильные тетраэдры тетраэдрические структуры можно было бы рассматривать как его подструктуры. Однако двугранный угол правильного тетраэдра 70.53° немного меньше $72^\circ = 360^\circ/5$, и поэтому такое разбиение E^3 не реализуется. Известно, что 600 правильных тетраэдров могут образовать политоп $\{3,3,5\}$ на трехмерной сфере S^3 , погруженной в E^4 , подобно тому как невозможное в E^2 разбиение на правильные пентагоны реализуется в пентагондодэкаэдре на сфере S^2 , погруженной в E^3 .

Политоп $\{3,3,5\}$ генерируется тетраэдром по принципу «20 тетраэдров (икосаэдр) в каждой вершине». Если в каждом икосаэдре зацентрировать четыре тетраэдра, центры которых образуют тетраэдр, получим политоп $\{240\}$ (строго говоря, он не является политопом, а именно Платоновым телом в E^4), каждая вершина которого является центром 27-точечного Т-узла, образованного 18 твист-ваннами (рис. 1.5.1, *a*). В МДНАС образование кластера по закону политопа $\{240\}$ энергетически выгодно до 50 атомов, дальнейший рост по этому закону невозможен из-за роста напряжений.

Политоп $\{240\}$ относится к хиральным, его полной группой симметрии является четырехмерная группа $(O' \times Y')/Z_2$ порядка 2880, в которой группы O' и Y' (порядка 48 и 120) представляют собой группы O и Y (порядка 24 и 60), «поднятые» в $SU_{(2)}$. В политопе $\{240\}$ имеются некристаллические геликоидальные подструктуры, состоящие из цепочек, подобных цепочкам $\langle 110 \rangle$ алмаза, закручивающихся вокруг осей 30/11 и 40/9 политопа $\{240\}$. Симметрия тетракоординированного политопа $\{240\}$ намного богаче кристаллографической, поэтому его можно рассматривать в качестве прафазы, определенные подструктуры которой могут быть (с допустимыми искажениями) «выпрямлены» либо непосредственно, либо при введении отрицательных дисклинаций. Подтверждением этого может служить возникновение Т-узлов и геликоидов $\{30/11\}$, $\{40/9\}$ в базовых моделях МДНАС (рис. 1.5.1 и рис. 1.5.2).

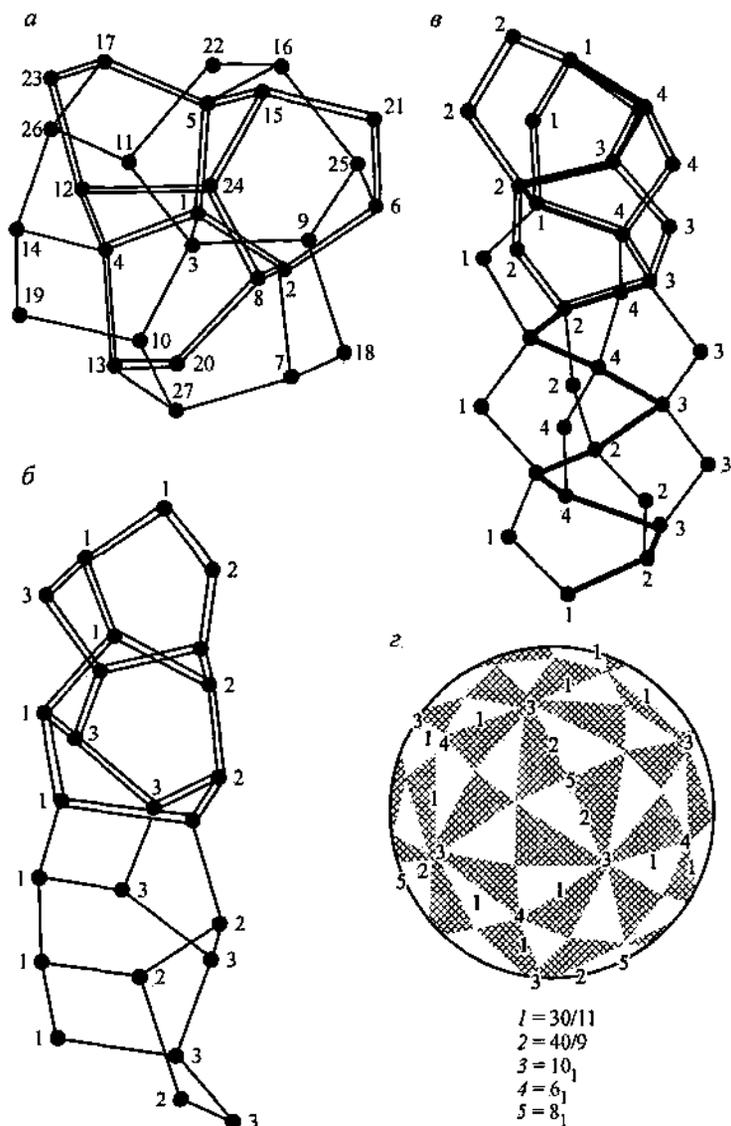


Рис. 1.5.1. Подструктуры и оси политопа $\{240\}$.

a — 27-атомный T -узел, где 2—5, 24—27 — тетраэдр, 6—17 — икосаэдр, 18—23 — октаэдр, «пропеллер» выделен двойными линиями; b, c — геликоиды $\{30/11\}$, $\{40/9\}$ — объединение трех, четырех $\langle 110 \rangle$ -подобных целочек, модули выделены двойными линиями, канал геликоида $\{40/9\}$ — жирной; d — оси симметрии, проходящие через вершину политопа $\{240\}$; e — политоны $30/11$ и $40/9$, возникающие при ортогональной проекции $\{240\}$ вдоль осей $30/11$ и $40/9$.

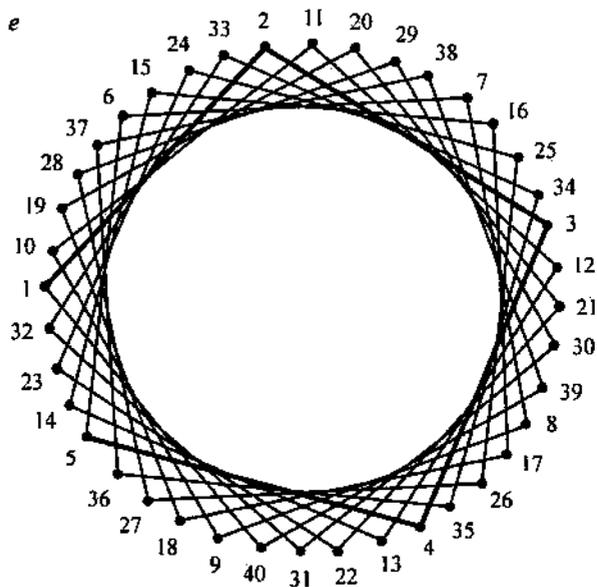
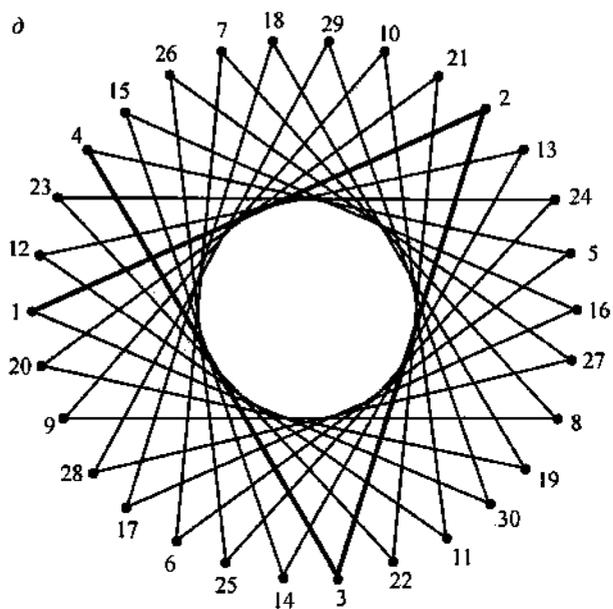


Рис. 1.5.1. Продолжение.

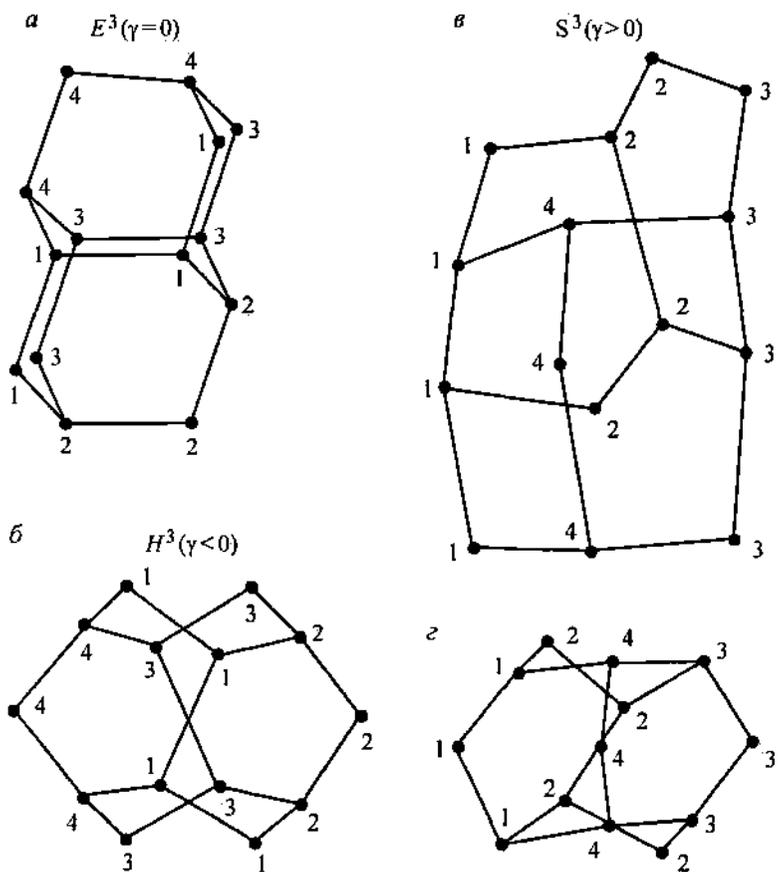


Рис. 1.5.2. Модули алмаза.

a — модуль M с симметрией D_{2d} ; $б$ — модуль M^a с симметрией D_2 (трансформация M в M^a — результат введения 60° -й диспирации вдоль $[110]$); $в, г$ — модули $\{30/11\}^{dc}$ и $\{40/9\}^{dp}$ (вставка 4-й цепочки превращает $\{30/11\}$ в $\{30/11\}^{dc}$, а разворот 2-й цепочки — $\{40/9\}$ в $\{40/9\}^{dp}$).

Рассмотрение такого рода структур при условии сохранения основных характеристик зонной структуры алмаза топологически означает переход к локальным правилам сборки, так что многообразие и группы симметрии характеризуются с точностью до локального изоморфизма (в отличие от изоморфизма кристаллов). В этом случае, как известно (Манжор, 1993), приходится сталкиваться с проблемой определения дальнего порядка (квазипериодичности) через ближний порядок, поскольку таков характер полей при образовании

твердотельных систем и, что самое главное, таковы зависимости для интегралов перекрытия и функций плотности состояний. Ниже термин «квазипериодичность» будет использоваться относительно квазикристаллографических групп в смысле общепринятого определения квазирешетки в евклидовом пространстве E^n как конечно порожденной подгруппой $T \subset E^n$, формирующей E^n как линейное пространство. В качестве квазикристаллографических групп (в частности, групп отражения) используются группы, которые не являются дискретными подгруппами движения, так как их трансляции всюду плотны в евклидовом пространстве E^3 . Квазикристаллографические группы с порождающей конечной точечной подгруппой характеризуются такими топологическими инвариантами, как класс эквивалентных точных «-мерных целочисленных представлений (с точностью до автоморфизмов) и класс когомологий (Вейль, 1949). Отказ от трансляционной инвариантности имеет довольно много физических аспектов, основные из которых связаны с проблемой построения блоховских функций и с калибровочной инвариантностью.

Помимо ограничений федоровской симметрии недостатком классического подхода является его «глобальность» в смысле трактовки кристалла как объединения бесконечных решеток. Ранее подробно рассматривался алгебраический подход (М. Самойлович и др., 1997), согласно которому структура генерируется особым порождающим кластером. Для политопа $\{3,3,5\}$ таким кластером является пентагональная бипирамида (пять тетраэдров вокруг общего ребра), для политопа $\{240\}$ — «пропеллер» (рис. 1.5.1, *a*), кластеры геликоидов $\{30/11\}$ и $\{40/9\}$ (рис. 1.5.1, *б*, *в*). Кластер алмаза M (рис. 1.5.3, *a*) — 60° -й диспирацией (дисклинацией с трансляцией) может быть преобразован в модуль M^a (рис. 1.5.3, *б*), который можно рассматривать как низкоэнергетический конфигурационный дефект из собственных атомов. M^a генерирует двухслойную структуру из седловидных слоев, которая представляет собой «выпрямленную» в евклидовом пространстве E^3 подструктуру трехмерного гиперболического пространства H^3 ($g < 0$).

В более общем случае (можно употребить термин «квазипериодичности») следует рассматривать введение в многообразии группы «искусственной» топологии, такой, что если задана функция $f(s)$, то для всех элементов многообразия

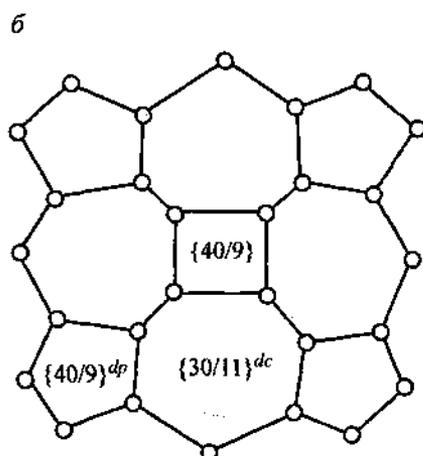
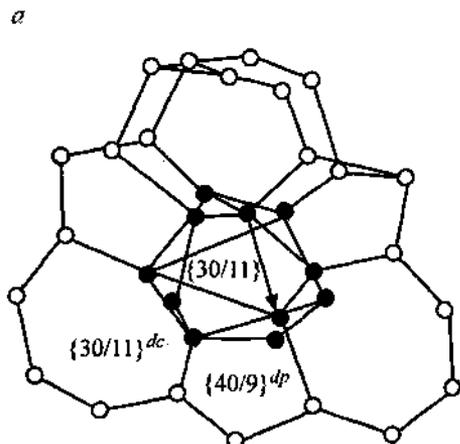


Рис. 1.5.3. Объединение геликоидов $\{40/9\}^{dp}$ и $\{30/9\}^{dc}$ вокруг центрального геликоида $\{30/11\}$ (а); атомы, принадлежащие $\{30/11\}$, зачернены. Схема источника геликоидального роста в алмазе вдоль $[100]$ (б).

выполняется условие, если $|s - s_0| \leq \varepsilon$, то $|f(st) - f(s_0t)| < \varepsilon$, что означает ограничение групповых многообразий только такими, которые можно покрыть конечным или счетным числом «сфер» радиуса ε . По существу такими группами являются произведения компактных групп на некоторое число групп одномерных сдвигов. Необходимость задания интегрируемых и однозначных функций при построении зонных структур ограничивает рассмотрение их группами Ли, в которые можно ввести дифференцируемые координаты, и их

алгебрами. Еще Г. Вейль обращал внимание на то, что в группе $GL(n)$ нельзя вводить такие почти периодические функции и рассмотрение почти периодичности надо комбинировать с унитарными группами, поскольку последние являются связными и компактными многообразиями. Важно, что при таких ограничениях не теряется ничего существенного в топологическом смысле и определенные классы групп (в частности, конечные) можно заменить их унитарными подгруппами.

Существенным ограничением числа и классов используемых групп является такое естественное требование для МДНАС, как необходимость сохранения в основных чертах зонной структуры (т. е. «единства» электронной подсистемы) и требование сохранения сплошности (Белянин и др., 1998; М. Самойлович и др., 1997, 1998). Однако рассмотрение МДНАС, а именно структур с упорядочением, большим, чем в стеклообразных системах, невозможно без использования соответствующего математического аппарата, а именно аппарата расслоенных пространств, который позволяет, в частности, приписать каждому геометрическому элементу многообразия одно или несколько определенных, в том числе и материальных, свойств, также характеризующихся определенными закономерностями. Применение гамильтонового формализма уже само по себе подразумевает необходимость использования кокасательного расслоения в фазовом пространстве с определенной метрикой. Кроме того, следует обратить внимание на то, что применение при описании зон Бриллюэна или, как принято в математике, многогранников Вороного, являющихся многогранниками, заполняющими пространство, как бы обеспечивает сплошность и единство электронной подсистемы, что необходимо при использовании зонного приближения.

Как задание групп (алгебр) с порождающими элементами, между которыми существуют определенные типы связей — генетический код, так и необходимость сохранения преемственности определенных физических свойств (например, зонной структуры в случае алмазоподобных материалов) приводят к необходимости задания некоторого минимального фрагмента (области) решетки алмаза или его образа в обратной решетке, который по построению (локальным правилом) полностью ее определяет. Согласно Бульенкову (1991) и А. Л. Талису (1995), в структуре алмаза кластер M_4 представ-

ляет собой «предстабильную» звезду (многогранник) Делоне, состоящую из 14 атомов (минимизация осуществляется за счет того, что центр модуля «пустой» и, естественно, что все это рассмотрение базируется на локальной теореме (Локальный критерий..., 1976)). Такой кластер содержит алгоритм сборки системы (алмаза), и нет необходимости задавать элементарную ячейку и вектора трансляции. Введение кластера, а фактически конечнопорожденной группы, позволяет перейти к рассмотрению локальных правил, которые представляют собой «список» правил состыковки «строительных» ячеек в топологическом смысле. Такой подход при рассмотрении многомерных пространств оказался весьма эффективным (Белянин и др., 1998; Талис, 1995; М. Самойлович и др., 1998).

Следующие шаги в рассмотрении топологических особенностей некристаллических, но упорядоченных систем определенного класса основываются на двух подходах. Во-первых, каждая конечная группа порядка h порождает алгебру рангом h (Вейль, 1949), так что алгебра g выступает, с одной стороны, как совокупность элементов $a \in g$, каждому из которых соответствует преобразование (a) , с другой — как h -мерное векторное пространство, подвергнутое этим преобразованиям (соответствие $a \rightarrow (a)$ и есть регулярное представление). Таким образом, пространство (многообразие) может быть сведено к изучению своего топологического образа, причем использование линейных (матричных) алгебр как касательного пространства к единице группы позволяет существенно упростить рассмотрение и, самое главное, однозначно (с точностью до локального изоморфизма) определить по алгебре и группу (по ряду причин в данном случае рассмотрение можно свести к полупростым алгебрам). Во-вторых, задание в качестве образующего элемента кластера (многогранника) позволяет перейти к рассмотрению случаев «искажений» указанного многогранника, а именно к проблеме задания целочисленных и комбинаторно-эквивалентных многогранников с определенными ограничениями (используя, в частности, диаграммы Коксетера—Дынкина (1990)), которые собственно и будут обеспечивать необходимую преемственность от алмаза к некристаллическим алмазоподобным системам (сохранение зонной структуры в случае алмазоподобных систем — подробнее в работе (Белянин и др., 1998)). Особого внимания заслуживает тот факт, что для решетки

корней задаваемой алгеброй $D_3 = A_3$ многогранника Вороного соответствует по числу вершин и граней кластера алмаза. Указанные ограничения (наряду с требованием согласования с метрикой и сохранения евклидовости) можно сформулировать: во-первых — в рамках использования аффинных групп Вейля (тесно связанных с группами отражений) преобразований фундаментального симплекса, а во-вторых — ограничениями типов преобразований (например, носящих сдвиговой характер). В рассматриваемом случае способ заполнения пространства — что необходимо для сохранения единства электронной подсистемы — многогранниками Вороного не ограничивается параллельным переносом, т. е. это не параллелоэдры, как для кристаллографических групп.

Следует обратить внимание на то, что именно задание алгебры позволяет как бы заменить рассмотрение модуля изучением его образов в многообразиях аффинных групп, а многогранника Вороного — как совокупности образов фундаментального симплекса. Использование аффинных групп Вейля «обеспечивает» переход к абстрактным группам. Можно отметить, что применение определенных типов конформных преобразований (в частности, отвечающих псевдповращениям) в сочетании со стандартными процедурами определения форм связности обеспечивает не только выполнение этого требования, но и калибровочную инвариантность. В свою очередь задание порождающего кластера как комплекса вершин и ребер (граней) фактически переводит рассмотрение в аффинное пространство, а задание, соответствующее корневой системе алгебры, устраняет неоднозначность в задании фундаментальной области. Используя соответствующую алгебру и группу отражения (в E^4 , где $D = D_n^+$), а также политоп {240} (Талис, 1995), можно построить по стандартной процедуре квазирешетку. Формальное определение алмазной упаковки — $D_n^+ = D_n([1] + D_n)$, где $[1]$ — вектор склейки с нормой $[1]$, только при четных n — это решетка, а приведенный объем многогранника Вороного D_n^+ равен 1. Более подробные сведения о многогранниках Вороного и Делоне в решетках корней даны в статье А. Л. Талиса (1995). По ряду чисто физических соображений, в частности по требованиям статистики Ферми—Дирака и инвариантности относительно обращения времени, обсуждение можно ограничить группами Ли и связанными с ними полупростыми алгебрами Ли, а также рассматривать конечные группы Коксетера и связан-

ные с ними аффинные группы Вейля (конечные и бесконечные группы отражений), что будет соответствовать квазикристаллическим формам и менее упорядоченным фазам с «введенными» дефектами. Дальнейшее рассмотрение сводится к построению групп Ли «с точностью» до локального изоморфизма по заданным локальным правилам сборки (однозначность обеспечивается свойствами универсальной накрывающей — главного расслоения и особенностями ассоциированных расслоений).

Однако поскольку проекция из E^n ($n > 3$) в E^3 всегда связана с введением напряжений (деформаций), к рассматриваемой задаче тесно примыкает проблема использования топологически устойчивых дефектов (в частности, линейных, обеспечивающих сдвиговую деформацию). В указанной задаче можно выделить два аспекта. Так, при закономерности введения таких линейных дефектов, как дисклинации, дисперации и дислокации определенного типа, можно рассчитывать на минимизацию среднестатистических отклонений положения атомов от их положений в идеальной структуре алмаза, что и обеспечит минимизацию «хвостов» локализованных состояний и отклонений в строении зонной структуры (Меден, Шо, 1991). Физический смысл данных преобразований заключается в том, что интегралы перекрытия и функции плотности состояний определяются расстояниями, тогда как группа симметрии определяет классификацию уровней и правила переходов.

Использование же известных правил минимизации нормализованных вторых моментов многогранников позволяет такой подход рассматривать в более широком смысле, по аналогии с решетчатыми квантезаторами (как переход от атомной «сборки» к модульному) или атомными кластерами. Указанные линейные дефекты как бы обеспечивают локальные флуктуации кривизны при сохранении инвариантности свободной энергии, а формально (топологически) это построение гарантируется тем, что введение одномерных дефектов не «портит» регулярную часть многообразия (E^d) и алгебры. Данное ограничение следует учитывать при построении симметрических (с постоянной кривизной) многообразий, в том числе локально однородных (уместно напомнить о коммутативности групп Ли в первом приближении), и в этом заключается основной смысл термина топологически устойчивых дефектов. При этом необходимо, чтобы твердое

тело находилось в термодинамическом равновесии и изменения векторов деформации носили периодический (квазипериодический) характер.

Применение аппарата расслоенных пространств позволяет классифицировать электронную подсистему, используя классификацию главного и ассоциированного расслоения. Общий подход заключается во введении в рассмотрение не только ортогональных преобразований (кристаллографические точечные группы), но и групп «аффинных» и, вероятно, даже «унитарных» отражений, что собственно и вкладывается в смысл и термин максимальной детерминированности. Для дискретных групп и многообразий универсальное накрытие является расслоением, у которого все слои дискретны, и задача сводится к определению групп монодромии. Подробные сведения о построении квазикристалла (одного из возможных вариантов) на основе ячейки $\{960\}$ приведены в работе А. Ф. Беянина с соавторами (1998), в которой аналогичным образом рассмотрен случай алмазоподобной системы, описываемой непрерывной группой Ли (менее упорядоченной, но более сложно устроенной системой), а также обсуждаются расслоенные пространства с учетом особенностей построения универсальной накрывающей и одного пространства для группы $V(n)$ и некоторых типов дискретных (конечных) групп. Во всяком случае, теоретико-симметричное рассмотрение позволяет предсказать существование этих фаз (в частности, в виде квазикристалла с периодически введенными линейными дефектами) и основные топологические особенности их строения, а также дать некоторые рекомендации по их получению.

Алгебраический подход дает возможность рассматривать алмазные и алмазоподобные пленки как непрерывный набор тетракоординированных матриц, ограниченный алмазной кристаллической структурой, с одной стороны, и максимально детерминированными некристаллическими структурами — с другой. Более неупорядоченные углеродосодержащие пленки не рассматриваются. Сам по себе термин «алмазные» означает лишь принятие определенного закона («алмазного») сборки кластеров или, по физическому смыслу, задание кристаллографической эквивалентности атомов углерода. Введение конечного числа искажений определенного типа (а следовательно, уход от правильного тетраэдра с переходом к тетракоординированным структурам) не только значительно рас-

ширяет число возможных модулей и законов их сборки, но и позволяет использовать соответствующие математические аппараты для их описания (например, групп сверхсимметрии, расслоенных пространств и т. п.).

Наиболее близкими к кристаллическим алмазным пленкам являются так называемые поликластерные алмазные пленки, сборка кластеров которых (из алмазных) обусловлена требованием минимальности числа разорванных связей. Если число разорванных связей не минимизировать, то мы можем получить алмазоподобные пленки, собранные из отдельных осевых подструктур (тетракоординированных поли типов) или отдельных кластеров. Таким кластером может быть, например, *T*-узел с ближайшей оболочкой, дающей область когерентного рассеивания до 20—30 Å. Количество разорванных связей, а следовательно, и содержание связанного водорода — протонов будут составлять 2—5 % в первом случае и достигать до 20—30 % во втором. Возникает и множество промежуточных структур, что свидетельствует о возможных «неалмазных» типах сборки.

Симметричные условия являются лишь необходимыми, поэтому очевидно, что для структурной классификации алмазоподобных пленок необходимы разумные физические ограничения, исходящие из таких экспериментальных параметров, как эффективные длины связей, размеры когерентных областей, соотношение различных типов гибридизации и т. п. Переход к кластерной сборке ставит новые вопросы, главным образом о соответствии возникающих напряжений упругим и неупругим характеристикам материала в варианте реального строения пленки. Симметричное рассмотрение само по себе ответа на эти вопросы дать не может. Решение может быть найдено только экспериментальным путем. В настоящее время нами ведутся такие исследования в области получения МДНАС методом построения пленочных структур из атомных кластеров определенных размеров и форм, что обеспечивается использованием лазеров с заданными частотами излучения в УФ-диапазоне для воздействия на вещества, имеющие необходимую структуру.² Такой материал (один из возможных алмазных аналогов аморфного кремния)

² Получение «каркаса» из молекул трициклического углеводорода за счет отрыва протонов при УФ-лазерном воздействии возможно в двух вариантах: $\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}$ — основная реакция, $\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4 + \text{H}_2$ —

может быть сконструирован, например, при сборке с использованием только двух кластеров: алмазного и {30/11}. Модуль {30/11} представляет собой часть линейной подструктуры политопа {240}, которую с допустимыми напряжениями удастся выпрямить в трехмерном евклидовом пространстве E^3 (рис. 1.5.4). Модель данной МДНАС была минимизирована по программе, учитывающей следующие потенциалы: упругий $\Delta E_b = kb(\Delta l)^2/2$ для каждой связи, где Δl — разница между реальной и заданной равновесной длинами связей; деформационный $\Delta E_t = ka(\Delta\theta)^2/2$ для каждого угла; торсионный $\Delta E_t = v/2(1 + \cos(w))$ для каждого торсионного угла с учетом знака вырождения, а также кулоновский и ван-дер-ваальсовский. Как показывают расчеты, при заданных искажениях длин и углов связей в пределах 3 %, среднестатистические отклонения положения атомов от «алмазных» являются допустимыми.

Таким образом, кластерная «сборка» позволяет в обмен на потерю монокристалльности получать твердотельные структуры с закономерным (но не кристаллическим) распределением линейных дефектов, а следовательно, и напряжений, что собственно и отличает тонкие пленки от тонких автоэпитаксиальных слоев. Предположительно такие пленки можно будет «собирать» из соответствующих по строению молекул углеводородов, из которых удалены протоны, но в них сохранены углеродные каркасы типа рассматриваемых моделей. Претендентами на эту роль являются углеводороды типа адамантана (диамантана) и [6]-«дитвистана» для близкие к ним молекулы углеводородов, структура углеродного каркаса которых близка к рассматриваемым модулям.

Предлагаемый подход обеспечивает ситуацию, когда среднеквадратичные отклонения атомов от их положений в кристаллической структуре алмаза не превышают заданных величин, что приводит к незначительным изменениям в строении зонной структуры и плотности «хвостов» локализованных состояний в собранных из модулей структурах. Данный подход определяет и сохранение соответствующих физических характеристик у таких МДНАС.

«подстраховка» на случай образования «осколков». При этом длины волн УФ-лазеров соответствуют энергиям разрываемых водородных связей: 2700 Å (458 кДж/моль) и 2880 Å (430 кДж/моль).

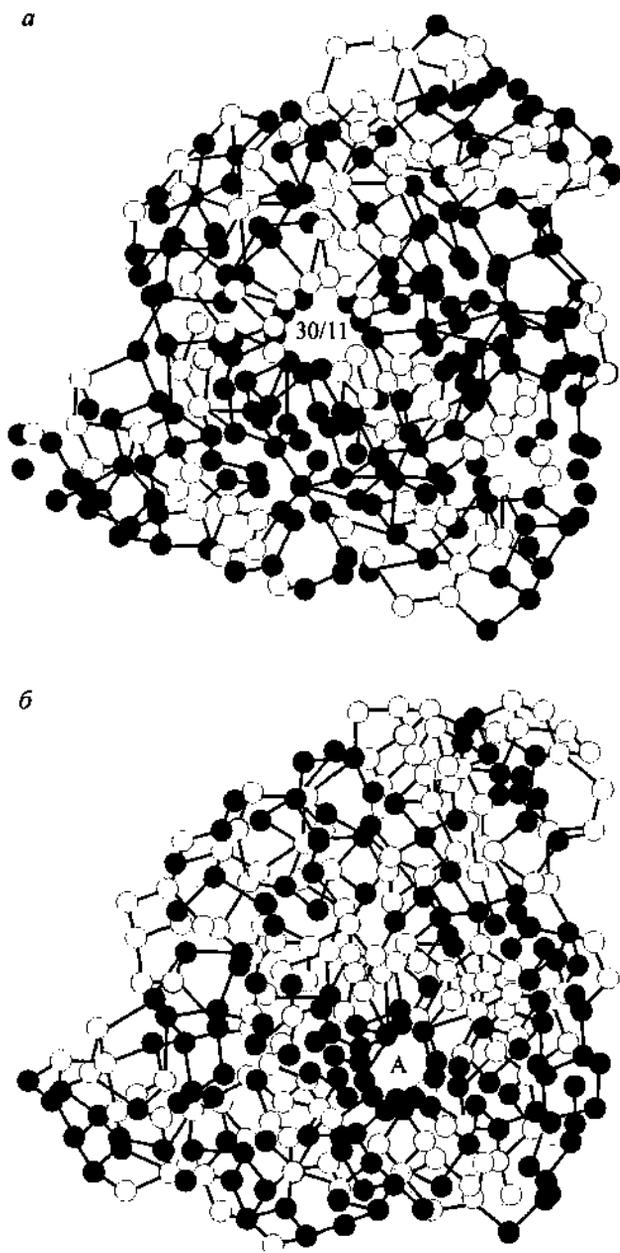


Рис. 1.5.4. «Выпрямленная» в E^3 подструктура политона, состоящая из модулей $m_{30/11} M_a$.

a — канал 30/11, светлые атомы; *b* — канал *A*, темные атомы.

Указанные выше адамантоидные углеводороды получили название углеродов алмазного строения с общей формулой $C_{4n} + {}_6H_{4n+12}$, где n — число групп трет-бутильного строения состава C_4H_4 , число общих атомов углерода равно 6. В случае диамантана — $C_{14}H_{20}$, каркас которого по геометрии совпадает с алмазным модулем, одним из изомеров являются соединения типа [6]-«дитвистана», по геометрии совпадающие с модулем {30/11}. Необходимо отметить, что пространственная изометрия у производных адамантана появляется только при наличии в этих молекулах мостиковых заместителей. Из трициклических углеводородов адамантан является наиболее устойчивым соединением, причем его каркас сохраняется и в более сложных соединениях, в частности в диамантане. Поэтому значения теплоты плавления адамантана и диамантана почти совпадают (30.1 кДж/моль), соответственно близки температуры их плавления ($\sim 270^\circ$) и количества энергии сублимации (60 кДж/моль при 25°).

Поскольку обсуждаются возможности получения как бы алмазного аналога аморфного кремния, соответствующие усилия, скорее всего, окупятся. МДНАС могут стать основой для электронных приборов, работающих в высокотемпературных и агрессивных средах, включая среды с повышенной радиационной обстановкой.

1.6. АДсорбОФИЗИЧЕСКИЕ ПОЛЯ МИКРО- И НАНОДИСПЕРСНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ

В процессе изучения приповерхностной области минералов и способов ее модификации (активации) возникла необходимость сфокусировать исследования на микро- и нанодисперсных минеральных системах — актуальном и перспективном объекте различных областей минералогии, в том числе технологической минералогии. Наибольший интерес и широкое поле научно-исследовательской деятельности в этом плане представляет система газ—минерал, в которой адсорбофизические поля влияют на приповерхностную область кристалла (в случае с микро- и нанодисперсными частицами — на весь образец).

Влияние адсорбофизических полей в микро- и нанодисперсных минеральных системах обусловлено уникальной связью между молекулярными и электронными процессами, протекающими в этих системах. Поверхность минералов при обычных условиях покрыта адсорбированными молекулами соседней фазы. Кристалл в целом нейтрален. Эту нейтральность можно нарушить в результате смещения адсорбционно-десорбционного равновесия. Адсорбция молекул соседней фазы приводит к насыщению поверхностных связей и, таким образом, влияет на физико-химические свойства образца. Как правило, рассматривают влияние различных полей (электрических, магнитных, температурных) на адсорбционную способность минеральных частиц, забывая, что сами адсорбированные частицы способны внести свои изменения в различные физические характеристики. Адсорбированные молекулы создают новые поверхностные состояния или изменяют параметры существующих электронных поверхностных состояний. Поверхностные состояния имеют

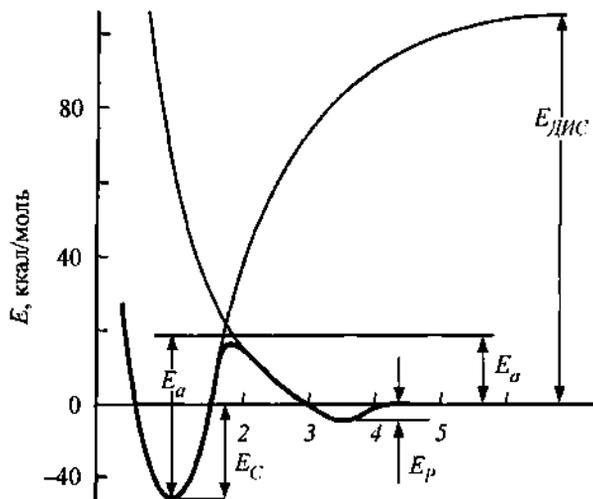


Рис. 1.6.1. Потенциальные ямы, соответствующие физической адсорбции и хемосорбции.

существенное значение для кинетики роста кристаллов при травлении затравочных пластин и формировании физико-химических свойств кристаллов (Румянцев, 1993).

Различают два типа адсорбции. Первый тип — физическая, или низкотемпературная, адсорбция, поскольку чаще происходит при температурах, близких к температуре кипения адсорбата. Например, при $T \sim 77$ К в системе кислород-корунд идет интенсивная адсорбция, которая с повышением температуры значительно уменьшается и при $T \sim 100$ К практически не наблюдается при тех же давлениях (Котова, 2001).

Второй тип адсорбции — хемосорбция. Энергия связи здесь на порядок больше, силы связи — химической природы и возникают при обменном взаимодействии электронов в микро- и нанодисперсных минеральных системах и молекул газовой фазы. Наибольший интерес представляет второй тип адсорбции, в результате которой может произойти изменение физико-химических свойств образцов микро- и нанодисперсных минеральных систем (рис. 1.6.1).

Хемосорбция изменяется со временем по логарифмическому закону. Электронный обмен между поверхностным уровнем и энергетическими зонами определяется энергией активации E_a .

Физически адсорбированные молекулы экранируют частицу кристалла и препятствуют химической адсорбции, таким образом можно объяснить эффект несмачиваемости поверхности частиц алмазов, платины и золота.

В то же время экспериментально показано, что при облучении, увеличении давления, температуры физическая адсорбция способна переходить в хемосорбцию (Юшкин, Асхабов, Котова и др., 1999). Десорбция таких атомов наблюдалась при высоких температурах. Для сравнения можно привести результаты исследований других авторов, например, в случае с алмазами этот процесс сопровождается вырыванием атомов углерода из решетки и образованием молекул диоксида и оксида углерода (Лаптев, 1991).

Следует отметить избирательную способность молекул газовой фазы взаимодействовать с поверхностными активными центрами (Котова, 1993). Благодаря такой избирательности открываются широкие перспективы направленного модифицирования поверхности в микро- и нанодисперсных минеральных системах, возникает возможность идентифицировать поверхностные центры в отличие от объемных, создавать определенные соотношения электронных (или дырочных) центров. По фотосорбционной активности к донорным и акцепторным газам были выявлены два типа минералов: с предполагаемым дефицитом поверхностных электронных центров (рутил, баделейт, касситерит, периклаз и др.) и минералы, на поверхности которых характерно наличие долгоживущих электронных центров (цинкит).

Рассмотрим адсорбоэлектростатические поля микро- и нанодисперсных минеральных систем. Нарушение адсорбционно-десорбционного равновесия приводит к образованию поверхностного нескомпенсированного заряда Q_s . Согласно развиваемым в настоящее время представлениям, в роли регулятора активности поверхности частиц минералов выступает уровень Ферми (Котова, 1999), который и определяет соотношение электронных и дырочных центров на поверхности ($Q_s^-/Q_s^+ = L$, где L — длина экранирования) (рис. 1.6.2). При электронном равновесии поверхность и объем кристалла имеют общий уровень Ферми, положение которого характеризуется расстоянием от дна зоны проводимости V^- или от потолка валентной зоны V^+ , причем

$$V_V^-(x) + V_V^+(x) = \Delta E_V,$$

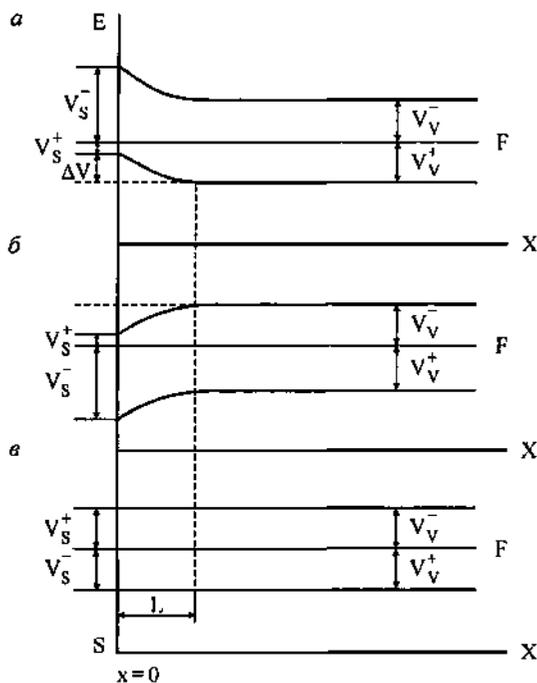


Рис. 1.6.2. Связь между энергетическими зонами в объеме и на поверхности кристалла.

a — соответствующем отрицательному заряду частиц; *b* — положительному заряду поверхности; *c* — нейтральной поверхности.

где ΔE_V — ширина запрещенной зоны кристалла. Тогда соответствующие величины на поверхности частиц кристалла будут

$$\begin{cases} V_V^-(0) = V_S^-, \\ V_V^+(0) = V_S^+. \end{cases}$$

На поверхности кристалла положение уровня Ферми сдвинуто на некую величину ΔV по сравнению с его положением в объеме:

$$\Delta V = V_V^+ - V_S^+ = V_V^- - V_S^-.$$

Рассмотрим частный случай, когда весь поверхностный заряд обусловлен десорбцией частиц одного сорта, например

при дегидроксилировании ОН-групп. Если кристалл в целом нейтрален, то можно записать

$$\rho_s + \int_0^{\infty} \rho_V(x) dx = 0, \quad (1.6.1)$$

где $\rho_s(P, T, V_s^+)$ — плотность поверхностного заряда при температуре T и давлении P ; $\rho_V(x)$ — плотность объемного заряда в плоскости X , причем

$$\rho = q(\Pi^+ - \Pi^-),$$

где q — абсолютная величина заряда электрона; Π^+ — доля частиц в состоянии акцепторной связи; Π^- — доля частиц в состоянии донорной связи.

Величину $\rho_V(x)$ можно найти из уравнения Пуассона:

$$\frac{d^2V^+}{dx^2} = -\frac{d^2V^-}{dx^2} = -\frac{4\pi q}{\chi} \rho(V^+),$$

где χ — диэлектрическая проницаемость частиц кристалла. Если $V^+ = V^+(x)$, то

$$\int_0^{\infty} \rho(x) dx = -\frac{\chi}{4\pi q} \int_0^{\infty} \frac{d^2V^+}{dx^2} dx = \frac{\chi}{4\pi q} \left(\frac{dV^+}{dx} \right)_{x=0},$$

$$\int_{V_s^+}^{V_V^+} \rho(V^+) dV^+ = -\frac{\chi}{4\pi q} \int_{V_s^+}^{V_V^+} \frac{d^2V^+}{dx^2} dV^+ = \frac{\chi}{8\pi q} \left(\frac{dV^+}{dx} \right)_{x=0}^2,$$

следовательно,

$$\int_0^{\infty} \rho(x) dx \sqrt{\frac{X}{2}} \int_{V_s^+}^{V_V^+} \rho(V^+) dV^+ = R(T, V_s^+, V_V^+).$$

Тогда (1.6.1) можно переписать как

$$\rho_s(P, T, V_s^+) + R(T, V_s^+, V_V^+) = 0. \quad (1.6.2)$$

Отсюда V_S^+ можно найти как явную функцию V_V^+ :

$$V_S^+ = f(P, T, V_V^+).$$

Поскольку поверхностные свойства кристалла (например, величина поверхностного заряда) определяются величиной V_S^+ , а объемные свойства (например, электропроводность) величиной V_V^+ , то уравнение (1.6.2) устанавливает функциональную зависимость между этими двумя свойствами.

Рассмотрим механизм влияния смещения адсорбционного равновесия на величину и знак заряда поверхности. Существующая связь между электронными и молекулярными процессами в приповерхностной области кристалла выражается в том, что молекулы соседней газовой фазы, обладающие акцепторными свойствами, взаимодействуют с электронными центрами, а молекулы газа, обладающие донорными свойствами, — с дырочными центрами. Роль активных поверхностных центров могут играть любые поверхностные дефекты, оборванные связи, свободные валентности, сами адсорбированные молекулы. Любая обработка поверхности кристалла приводит к смещению уровня Ферми и искажению энергетических зон при выходе на поверхность кристалла (рис. 1.6.2). Положительное зарядение поверхности частиц ($Q > 0$) приводит к обогащению приповерхностного слоя электронами и обеднению его дырками, а отрицательное зарядение поверхности ($Q < 0$) вызывает обогащение приповерхностного слоя дырками. Таким образом, можно повлиять на проводимость в приповерхностной области кристалла или даже изменить ее на противоположный тип, а у микро- и наночастиц — для всего образца.

Следует отметить, что одни и те же частицы могут играть роль и доноров, и акцепторов. Это происходит, например, в том случае, когда наряду с адсорбцией идет растворение адсорбированного вещества в кристалле. Рассмотрим взаимодействие кислорода с поверхностью цинкида. Адсорбированные атомы кислорода осуществляют функции акцепторов, заряжая поверхность отрицательно. Если часть атомов кислорода проникает в решетку кристалла (в междоузлие решетки), то он обогащается акцепторной примесью, вызывая тем самым перемещение уровня Ферми вниз, приближая его к валентной зоне. При достаточном количестве растворенного кислорода его атомы, адсорбированные на поверхности,

теряют акцепторные свойства и превращаются в доноры. Поэтому если при малых количествах поглощенного кислорода поверхность кристалла может быть заряжена отрицательно, то при достаточном количестве поглощенного газа знак поверхностного заряда может измениться.

Необходимо отметить еще одно важное обстоятельство, влияющее на величину и знак заряда поверхности частиц. Кислород решетки кристалла может переходить в адсорбированные формы. Ранее автором показано (Котова, 1992), что при облучении оксида галлия в вакууме ($T = 110$ К) происходит перестройка поверхности и часть решеточного кислорода переходит в более слабую адсорбированную форму. В процессе перестройки кислород газовой фазы способен конкурировать с подвижными ионами кислорода решетки при «захвате» энергетически выгодных положений. Кислород решетки кристалла может переходить в адсорбированные формы в результате разрушения решетки при нагреве, что наблюдалось на ряде образцов микродисперсных минеральных систем. Такие системы могут служить генераторами кислорода.

Рассмотрим влияние адсорбостатического поля на величину напряженности электрического поля, при этом для определенности будем рассматривать только десорбцию ОН-группы с поверхности минеральных частиц.

Если минеральные частицы поместить между обкладками конденсатора, то за счет индукционного механизма зарядки частиц, возникающего при соприкосновении с заряженным электродом, и за счет десорбции ОН-групп на поверхности частиц образуется заряд $Q^+ = Q_i^+ + Q_s^+$.

Частицы с зарядом Q^+ движутся к отрицательно заряженному электроду при малых полях. Последнее достигается за счет наличия Q_s^+ .

Таким образом, на i -ю частицу с зарядом q_i в поле E действует сила F_i , определяемая по формуле:

$$F_i = q_i E.$$

Такая частица двигается к верхней противоположно заряженной обкладке конденсатора при условии

$$F_i \geq m_i g,$$

где m_i — масса i -й частицы; g — ускорение свободного падения.

Для N частиц

$$F = QE, \quad (1.6.3)$$

$$F_i \geq mg, \quad (1.6.4)$$

где

$$Q = \sum_{i=1}^N q_i, \quad m = \sum_{i=1}^N m_i.$$

Тогда

$$Q = \frac{mg}{E}.$$

При десорбции ОН-групп на поверхности частиц образуется положительный заряд

$$Q_s^+ = \sum_{i=1}^N q_{s,i},$$

где q_i — заряд на поверхности одной частицы за счет разрыва связей ОН-групп с поверхностью. Тогда на частицы с зарядом $Q^+ = Q_i^+ + Q_s^+$ будет действовать сила F в поле E :

$$F = (Q_i^+ + Q_s^+)E. \quad (1.6.5)$$

Из уравнений (1.6.3)—(1.6.5) следует, что

$$Q_s^+ = mg \left(\frac{1}{E} - \frac{1}{E_1} \right),$$

где $mg \frac{1}{E_1} = \text{const}$ для частиц данной природы и одного размера. Постоянная для частиц определенного размера будет отличаться для разных минералов.

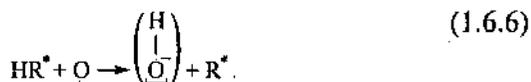
При повышении температуры вакуумирования исследованных минеральных систем наблюдается частичная дегидратация поверхности. Полностью дегидроксилированный образец (например, периклаз) может быть получен откачкой при температурах порядка 1000 К.

По мере ухода гидроксильных групп с поверхности увеличивается необходимость в компенсации поверхностных электронных полей и частичном перекрытии поверхностных связей, что вызывает различные релаксационные процессы и

реконструкцию поверхности. По мере дегидроксилирования поверхности микро- и наноминеральных систем количество основных центров на поверхности может первоначально увеличиваться, а затем уменьшаться. Состояние гидроксильного покрова минеральных агрегатов влияет на формы адсорбции молекул и последующие поверхностные процессы.

Адсорбофизические поля проявляют себя особым образом в случае взаимодействия простых молекул газовой фазы с фотоиндуцированными дырочными центрами типа О-микродисперсных минеральных систем. При диссоциативной адсорбции водородсодержащих молекул газовой фазы (водорода, метана, этана, этилена) на ряде оксидсодержащих микродисперсных минеральных системах возможна туннельная реакция переноса электрона. При туннельной рекомбинации электронных и дырочных центров имеет место люминесценция. Вероятность этого процесса велика, поскольку хемосорбция молекул обычно сопровождается большими величинами теплот адсорбции в отличие, например, от физической адсорбции.

При взаимодействии водородсодержащих молекул газовой фазы с фотоиндуцированными дырочными центрами происходит реакция диссоциации



Избыточная энергия при диссоциативной адсорбции водородсодержащих молекул определяется по формуле

$$Q_{\text{адсНН}} + Q_{\text{адсНН}^*} + Q_{\text{обрОН}} = Q_{\text{дис.адс}} + E_{\text{воз}},$$

где $Q_{\text{адсНН}}$ — энергия, выделяющаяся при диссоциативной адсорбции HR^* ; $Q_{\text{адсНН}^*}$ — энергия адсорбции радикала на поверхности; $Q_{\text{обрОН}}$ — энергия, выделяющаяся при образовании ОН-групп на поверхности; $Q_{\text{дис.адс}}$ — энергия диссоциативной адсорбции метана.

Энергия возбуждения $E_{\text{воз}}$ может идти либо на возбуждение центра люминесценции: $Z + h\nu \rightarrow Z^* \rightarrow Z$, либо на возбуждение комплекса, состоящего из активного центра и адсорбированной молекулы.

Результаты проведенных исследований кинетики затухания фотоиндуцированной адсорболоминесценции (ФИАЛ)

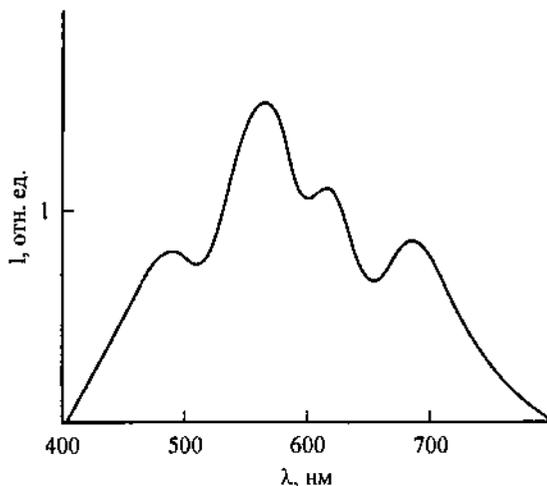
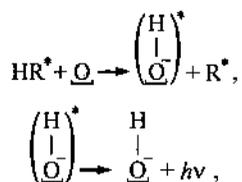


Рис. 1.6.3. Фотоиндуцированная адсорболоминесценция HR^* — микро- и нанодисперсная минеральная система.

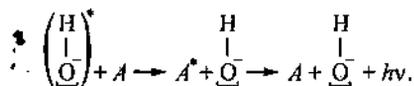
(Котова, 1992) позволили предположить, что коротковолновая часть спектра принадлежит ОН-группам (рис. 1.6.3), так как при увеличении гидроксильного покрова минерального агрегата в результате реакции (1.6.6) наблюдается возрастание интенсивности ФИАЛ в синей области, в то же время кислород наиболее активно «тушил» эту часть спектра. Характер спектра фотоиндуцированной адсорболоминесценции не зависит от того, какие водородсодержащие молекулы взаимодействовали с фотоиндуцированными дырочными центрами. В работах (Андреев, Котельников, 1974; Котова, 1992) также отмечалось, что высвечивание групп ОН наблюдалось в синей области.

Очевидно, что при диссоциативной адсорбции водородсодержащих молекул типа HR^* на фотоиндуцированных дырочных центрах на поверхности оксидсодержащих минеральных агрегатов образуются возбужденные группы ОН:



что сопровождается люминесценцией образцов.

Спектр ФИАЛ отличается от спектра люминесценции исследованных образцов; есть полосы, характерные для фотолюминесценции образцов, следовательно, можно предположить существование каналов передачи избыточной энергии, которая выделяется при адсорбции молекул типа HR^* твердому телу, например,



Очевидно, этим каналом может быть туннелирование электронов с поверхностных уровней в объем микрористалла и их рекомбинация с дефектом твердого тела A^+ :



Предварительное облучение образца в кислороде приводит к увеличению концентрации дырочных центров и, таким образом, к увеличению интенсивности фотоиндуцированной адсорболоминесценции.

Существует аналогичное влияние адсорбофизических полей микро- и наноминеральных агрегатов на перераспределение спинов. Полученные в работе (Котова, 1992) результаты однозначно говорят о влиянии состояния поверхности на величину намагниченности M (суммарный магнитный момент единицы объема) и интересны тем, что адсорбция способна повлиять лишь на поверхностную составляющую величины намагниченности M_v . Таким образом, если мы имеем $M = M_v + M_s$, то на основании полученных результатов можно попытаться повлиять на величину M_s путем сорбции газов различной природы. Предполагалось, что адсорбция акцепторного газа (кислорода) приведет к увеличению M_s , а адсорбция донорного газа (водорода) — к уменьшению этой величины.

Поверхность ряда образцов (ильменита, гематита, магнетита) была покрыта адсорбированными молекулами различных газов (O_2 , H_2 , CO , CO_2). В любом случае магнитная проницаемость уменьшалась с ростом сорбционного слоя молекул газовой фазы. К уменьшению магнитной проницаемости приводили как донорные адсорбаты, так и акцепторные. Может показаться странным, что адсорбаты разной природы приводят к аналогичному результату, ведь участие кислорода

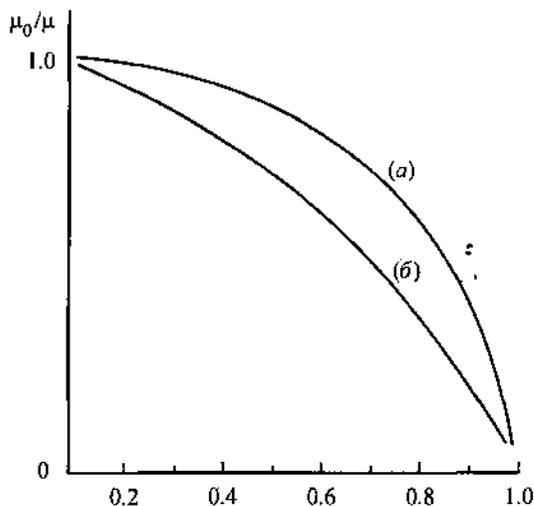


Рис. 1.6.4. Температурная зависимость относительной магнитной проницаемости μ_0/μ для магнетита (*a* — для частиц с $D > 3$ мкм; *b* — для частиц с $D < 3$ мкм).

(или окисление с участием электронов, имеющих не основное направление спина) должно привести к возрастанию поверхностного магнитного момента. Очевидно, что при наличии поверхностного магнетизма любая инородная примесь способна или имеет тенденцию подавлять магнитные эффекты поверхности образцов, поскольку адсорбированные молекулы приводят к разрушению, а не к усилению магнитной упорядоченности.

Для большей убедительности были исследованы температурные зависимости относительной магнитной проницаемости μ_0/μ . Согласно полученным выше результатам, были взяты образцы с «чистой поверхностью», и для них была получена температурная зависимость магнитной проницаемости для зерен разной крупности. Для наиболее крупных зерен была получена кривая (*a*) (рис. 1.6.4). На рис. 1.6.4 представлены данные для магнетита, для остальных исследованных образцов получены аналогичные результаты. Уменьшение размеров частиц приводит к выпрямлению кривой (*b*) (рис. 1.6.4).

Для интерпретации полученных результатов обратимся к литературным данным. Экспериментальное доказательство поверхностного магнетизма дает прежде всего электронная

спектроскопия. В частности, для разных температур было установлено, что поверхностная намагниченность уменьшается практически линейно при приближении к температурам Кюри (T_c). Теоретически, в рамках приближения среднего поля, была найдена намагниченность в произвольной точке A объема как среднее значение флуктуирующего локального магнитного момента $S(A)$, который фигурирует в гамильтониане, описывающего парное взаимодействие локальных моментов (Siegmann, 1984). При $M(A) = \langle S(A) \rangle$

$$M_v \sim (T - T_c)^{1/2}, \quad (1.6.7)$$

Зависимость такого типа и была получена на кривой (а) (рис. 1.6.4).

Если взять произвольную точку A на поверхности, которая не расположена симметрично по отношению ко всем своим ближайшим соседям, то есть $M(A) = M(Z)$, то в этом случае в рамках приближения среднего поля

$$M_S \sim T - T_c \quad (1.6.8)$$

намагниченность на поверхности убывает по иному степенному закону, что хорошо согласуется с полученными нами экспериментальными результатами для исследованных образцов, то есть с уменьшением размеров частиц зависимость (1.6.7) стремится к зависимости (1.6.8), что, очевидно, говорит об увеличении вклада M . Однако, согласно с данными, представленными на рис. 1.6.4, величина M в целом при этом уменьшается (Котова, 2001).

Обнаружено, что для широкозонных оксидсодержащих микро- и наноминеральных агрегатов не характерно дефектообразование в объеме кристалла в регулярной решетке за счет распада низкоэнергетических возбуждений, как это происходит на галогениадах щелочных металлов. Вместе с тем эти процессы имеют место на поверхности даже таких кристаллов. Наличие дефектообразования в регулярных и собственнодефектных участках поверхности наблюдали на ряде тонкодисперстных минеральных систем (Котова, 1999). Выявлены центры окраски двух типов с максимумами полос поглощения 850 и 450 нм, что приводит к интенсивному окрашиванию образца в синий и желтый цвета в результате фотосорбции соответственно водорода и кислорода. Очевидно, что большую роль в изменении окраски образцов

играет поверхностный гидроксильный покров. Это подтвердили эксперименты по изменению окраски образцов тонкодисперсных кварцевых песков кор выветривания (Приполярный Урал), для которых характерна большая величина удельной поверхности из-за наличия сверхтонких частиц, «залипших» на частицах основной тонкодисперсной среды.

Влияние адсорбофизических полей в тонкодисперсных минеральных системах обусловлено:

1) тесной связью между молекулярными и электронными процессами, протекающими в этих системах;

2) адсорбофизические поля проявляют себя заметным образом (т. е. становятся соизмеримыми, скажем, с электрическими) при достаточно малых размерах кристаллов, для которых

$$\frac{V}{S} \leq L,$$

где S — площадь поверхности; V — объем кристаллов; L — длина экранирования (обычно $L \approx 10^{-4} - 10^{-5}$ см).

ГЛАВА 2

МИКРО- И НАНОМИНЕРАЛЫ

2.1. НАНОМИНЕРАЛОГИЯ ПЛАТИНОИДОВ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ

Платина — нетрадиционное сырье для севера Урала и Тимана. Но такое представление начинает меняться. Попутно с золотом в некоторых россыпях стало попадаться заметное количество платины и платиноидов (Макеев, Крапля, Брянчанинова, 1996). Соотношение золота к платиноидам от 100 : 1 до 100 : 2.5. На микроанализаторе изучен состав платиноидов из пятнадцати рек бассейна р. Печоры. Обнаружено 26 минералов и их разновидностей, главными среди которых в большинстве изученных водотоков, являются изоферроплатина, иридий, осмий и рутений. Эти минералогические находки свидетельствуют о возможном продолжении Среднеуральского платиноносного пояса далеко на север Урала вплоть до полярных областей, а также установлении такого же пояса на Тимане. В наиболее заметных количествах минералы платины встречены в двух россыпях — р. Пелинчичей (Кожимский район) и р. Кыввож (Средний Тиман). В первой из них могло быть добыто и сдано на аффинажные заводы вместе с золотом до 4 кг платины, а из второй вместе с золотом в результате опытных добычных работ отмыто и выделено до 100 г платиноидов. Судя по геолого-минералогическим признакам, на Приполярном Урале и Тимане могут быть обнаружены и самостоятельные россыпи платины, прогнозными ресурсами которых могут быть оценены в несколько тонн (Макеев, 1996).

Большой интерес вызывают твердые включения минералов платиновой группы (МПП) в Fe-Pt сплавах, обнаруженные нами при изучении зерен платиноидов на растровом электронном микроскопе с энергодисперсионной приставкой. Включения позволяют более точно установить парагенетиче-

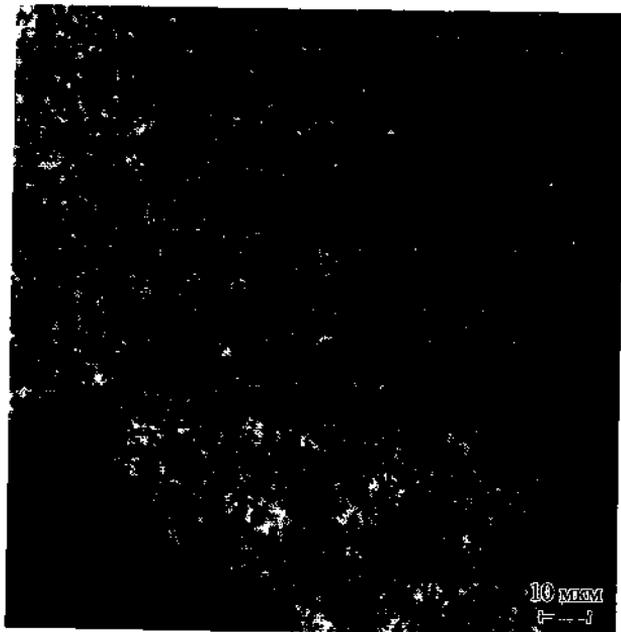


Рис. 2.1.1. Включение самородного осмия в изоферроплатине. Россыль р. Косью, Вересовоборский массив, Средний Урал. Снимок в характеристическом излучении PtM_{α} .

скую ассоциацию МПГ, выявить данные об эволюции составов МПГ, важные для построения эволюционных рядов платиноидов. Сведения о видовом и химическом составе включений в МПГ позволяют с большей надежностью интерпретировать результаты определения их возраста Os-Re методом. Наблюдаемые под электронным микроскопом включения размером от 1 до 15 мкм, изредка больше, имеют характерную морфологию (рис. 2.1.1, 2.1.2), свидетельствующую о распаде твердых растворов первичных минералов. В виде твердых включений в изоферроплатине обнаружены осмий, иридий, Pt-иридий, иридосмин, осмирид, Pt-осмирид, Ir-изоферроплатина, ирарсит, лаурит (табл. 2.1.1).

Еще более интересные результаты получены при изучении сколов нескольких зерен МПГ (изоферроплатины) с помощью туннельного электронного микроскопа (рис. 2.1.3). Полученное изображение может быть интерпретировано следующим образом. На полированной поверхности препарата изоферроплатины, окончательная доводка которого произ-

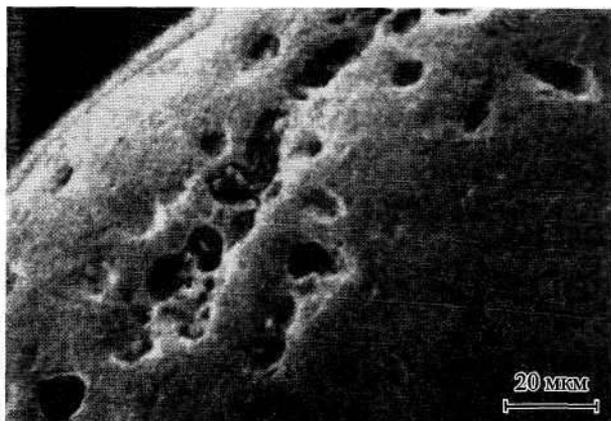


Рис. 2.1.2. Зерно губчатой Fe-платины (россыпь р. Кожим). Каверны в платине — следы от «испарившегося» в процессе метаморфизма (при $T > 600^\circ\text{C}$) самородного осмия.

Таблица 2.1.1

Состав включений Os-Ir сплавов в изоферроплатине, мас. %

Os	Ir	Pt	Rh	Ru	Pd
0.97	18.40	68.22	1.2	0.5	0.6
92.79	2.86	1.95	1.0	3.4	0.6
54.33	40.68	0.55	0.1	3.3	0.1
20.19	76.47	0.82	0.3	1.1	0.2
15.36	70.82	10.26	3.0	1.0	0.8
24.68	69.83	2.86	0.4	1.2	—
18.72	53.69	23.01	2.1	1.1	0.4

Таблица 2.1.1 (продолжение)

Fe	Ni	Cu	Σ	Минерал
10.5	0.16	0.72	101.28	Ir-Pt ₂ Fe
—	0.05	0.13	102.72	Осмий
0.6	0.09	0.54	100.32	Иридосмин
0.5	0.06	0.76	100.50	Иридий
0.3	0.03	0.66	102.32	Rt-иридий
0.4	0.11	1.05	100.49	Осмирид
1.5	0.03	0.72	101.31	Pt-осмирид

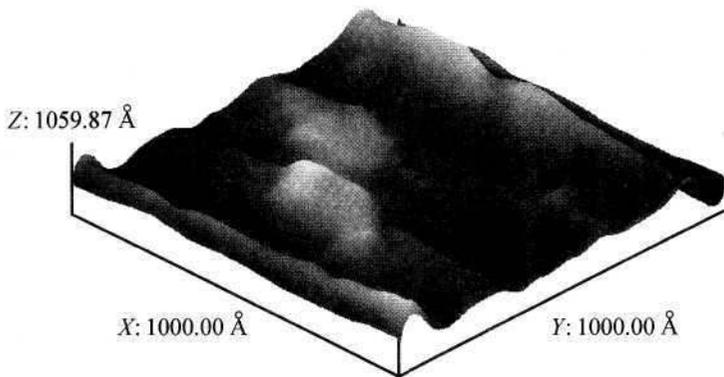


Рис. 2.1.3. Электронно-микроскопическое изображение распада твердого раствора изоферроплатины и самородного осмия (россыпь Кив-вож, Средний Тиман). Туннельный микроскоп, операторы Е. Голубев и В. Радаев.

водилась алмазной пастой (с размером зерен 1—2 мкм), при большом увеличении, порядка 5000 раз, видна поверхность скола. Грубая штриховка может быть интерпретирована как выход слоев роста Fe-Pt сплава. Толщина слоев 100—200 Å. Между этими слоями зажаты отчетливо различимые на участке препарата четыре гексагональные призмы, которые с большой долей уверенности могут быть интерпретированы как мельчайшие кристаллы самородного осмия гексагонального габитуса (Ir-Os сплав). Минимальный размер нанокристаллов минерала самородного осмия, как следует из анализа изображения, составляет чуть больше 200 Å. Это означает, что линейный размер минимального кристалла самородного осмия состоит примерно из 60 элементарных ячеек. Это свидетельствует о распаде твердого раствора природного сплава (Pt, Fe, Ir, Os) на два самостоятельных минерала: изоферроплатину (Pt₂Fe) и самородный осмий. Отсюда можно сделать вывод о том, что при низких *P*—*T* параметрах существует либо ограниченная изоморфная смесимость осмия в изоферроплатине, либо она полностью отсутствует.

Этот вывод может иметь весомые геохимические следствия. Дело в том, что в последнее время все большую популярность для определения возраста МПГ и других минералов и пород ультраосновного парагенезиса приобретает Os-Re метод. Считается (Костянов, 1998), что первичное изотопное равновесие, достигнутое между стабильными изотопами

осмия в мантии в коровых условиях, нарушить очень сложно. И будто бы процессы метаморфизма и перекристаллизации МПГ не могут вмешаться в соотношение радиогенных и стабильных изотопов осмия.

Иридий растворяется в изоферроплатине в пределах от 0 до 20 ат. %, а Os — от 0 до 5 ат. %. Перекристаллизация иридиевой изоферроплатины (первичного минерала) и распад твердого раствора приводят к образованию твердых включений Os-Ir сплавов. Микрозондом обнаружены и еще более мелкие включения (1—2 мкм) с высоким содержанием P, As, Cu, Cr, Cl и других компонентов, которые могут свидетельствовать о высоком миграционном потенциале МПГ. Находки включений в изоферроплатине — явление очень частое, но в ней также нередки пустоты и каверны, как в губчатой платине (рис. 2.1.2). Известен факт высокой летучести Ir и Os при температурах выше 600 °С. Можно предположить, что пустоты и каверны в изоферроплатине — свидетели улетучившихся включений Os-Ir сплавов. Часто вместо них в пустотах кристаллизуются другие вторичные минералы — водные силикаты — серпентины, хлориты, паргасит и др. Итак, можно выстроить эволюционный ряд состояния состава и текстуры изоферроплатины: Ir изоферроплатина (богатая Ir и Os) → изоферроплатина с включениями Os-Ir сплавов → → изоферроплатина с пустотами или водными силикатами. Налицо вынос Os и Ir из Fe-Pt интерметаллидов.

Существует гипотеза о космическом происхождении осмиевых и иридиевых аномалий в терригенных морских осадках и породах, т. е. при взрыве в атмосфере крупного болида, содержащего платиноиды. Мы предлагаем новую (земную) гипотезу образования этих аномалий, предполагая, что вынос Os и Ir происходил в период внедрения концентрически-зональных массивов в земную кору, связан с их декомпрессией и раскрытием ультраосновной системы. В это время был возможен вынос в земную атмосферу значительной массы тяжелых летучих платиноидов, а затем накопление их в морских осадках. Ясно, что образование платиновых поясов и отдельных массивов в земной коре проходило многократно, поэтому разнообразен и возраст аномалий в осадочных породах. Нам представляется, что накопление осмия и иридия в осадочных породах, в Fe-Mn конкрециях дна мирового океана и других образованиях более логично объяс-

нять земными процессами, не привлекая для этого гигантские космические самородки ЭПГ.

В последнее время появились данные о суммарной добыче платины на Урале за всю историю разработок платиноносных массивов и россыпей вокруг них порядка 410 т (Лазаренков и др., 1994), а время внедрения Нижнетагильского массива определено свинцовым методом в 375 млн лет. Первичные соотношения растворенных в платине Os и Ir можно оценить как 89 : 3 : 8. Таким образом, «улетучившихся» в процессе декомпрессии уральских концентрически-зональных массивов осмия и иридия вполне могло хватить на все аномалии платиноидов в осадочных породах Земли.

На модернизированном отечественном масс-спектрометре МИ-1300 во ВСЕГЕИ определен модельный возраст МПГ Тимано-Уральского региона по методике, предложенной для датирования осмиевых минералов (Allegre, Luck, 1980). Изотопный состав осмия определялся посредством NTIMS (negative thermal ionization mass-spectrometry) метода. Погрешность измерений не превышала 0.3 %.

Возраст платиноидов из тиманской россыпи Кыввож варьирует весьма широко. Так, возраст изоферроплатины оценивается от 1090 до 400 млн лет при соотношении $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ от 0.1199 до 0.1246, а рутениридосминов и осмиридов от 360 ± 30 до 330 ± 10 млн лет при варьировании отношения изотопов $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ от 0.1180 до 0.1251 (табл. 2.1.2). Полученные датировки вполне отвечают возрасту тиманских образований и отражают, вероятно, многоэтапность формирования платиновой минерализации в массивах (первичная кристаллизация, распад твердого раствора, рекристаллизация, раскрытие системы и вынос летучих компонентов), с одной стороны, и совмещение в россыпи МПГ из нескольких разновозрастных массивов или даже поясов, с другой стороны. Содержание рения в изученных МПГ изменяется от следов до 0.35 %. Такое количество Re не может существенно повлиять на возраст Ru-Os-Ir сплавов, но может несколько омолодить возраст Fe-Pt.

Для сравнения приведем такие же оценки возраста для МПГ из россыпей района р. Кожим, Приполярный Урал (табл. 2.1.3): изоферроплатина — 690 ± 11 млн лет ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.1226 \pm 4$), рутениридосмин — 590 ± 12 млн лет ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.1233 \pm 5$). Не исключено, что более древний возраст изоферроплатины по сравнению с рутениридосмином может быть

Таблица 2.1.2

**Отношение изотопов осмия и возраст МПГ россыпи Кыввож
(Средний Тиман)**

Рутений, осмий и иридий			
Возраст, млн лет	Отношение изото- пов $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	Возраст, млн лет	Отношение изото- пов $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
1360 ± 41	0.1180 ± 3	740 ± 20	0.1223 ± 4
1090 ± 33	0.1196 ± 6	620 ± 17	0.1231 ± 4
1090 ± 33	0.1199 ± 4	610 ± 18	0.1232 ± 4
1070 ± 32	0.1200 ± 5	400 ± 12	0.1244 ± 15
1030 ± 31	0.1203 ± 4	330 ± 10	0.1251 ± 5
770 ± 23	0.1221 ± 6	330 ± 10	0.1251 ± 7
740 ± 22	0.1223 ± 4		
Изоферроплатина			
1090 ± 33	0.1199 ± 6	520 ± 16	0.1238 ± 5
880 ± 26	0.1226 ± 15	430 ± 13	0.1244 ± 1
690 ± 21	0.1226 ± 14	400 ± 12	0.1246 ± 12

Таблица 2.1.3

**Отношение изотопов осмия и возраст МПГ россыпи Кожим
(Приполярный Урал)**

Осмий и иридий		Рутений	
Возраст, млн лет	Отношение изото- пов $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	Возраст, млн лет	Отношение изото- пов $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
1040 ± 31	0.1202 ± 3	825 ± 30	0.1217 ± 5
825 ± 25	0.1217 ± 4	720 ± 35	0.1224 ± 7
810 ± 17	0.1218 ± 2	590 ± 25	0.1233 ± 5
800 ± 30	0.1219 ± 8	590 ± 12	0.1233 ± 5
710 ± 25	0.1225 ± 2	520 ± 15	0.1238 ± 3
Изоферроплатина			
690 ± 11	0.1226 ± 4	550 ± 25	0.1236 ± 6
680 ± 15	0.1227 ± 3		

Таблица 2.1.4

**Отношение изотопов осмия
и возраст МПГ россыпей Полярного Урала**

Осмий и иридий (р. Лонгот-Юган)		Рутений (р. Елец)	
Возраст, млн лет	Отношение изото- пов $^{187}\text{Os}_s/^{188}\text{Os}_s$	Возраст, млн лет	Отношение изото- пов $^{187}\text{Os}_s/^{188}\text{Os}_s$
490 ± 14	0.1240 ± 3	400 ± 15	0.1246 ± 4
460 ± 12	0.1242 ± 3	370 ± 19	0.1248 ± 5

обусловлен разновозрастностью их источников: соответственно концентрически-зональных платиноносных ультрабазитовых массивов уральско-аляскинского типа и альпинотипных хромитоносных массивов.

Наиболее молодым оказался возраст МПГ из аллювия рек Полярного Урала (Елец и Лонгот-Юган), питающихся вблизи альпинотипных Райизского и Сыумкеуского массивов (табл. 2.1.4). Для Os-Ir-Ru сплавов оценки возраста колеблются от 490 до 370 ± 12 млн лет (Макеев, Брянчанинова, Костоянов, 1998; Makeyev, Kostoyanov, Bryanchaninova, 1999). Ясно, что более молодые платиноиды Урала не могут служить источником МПГ тиманских россыпей, ледниковый механизм дальнего переноса может быть исключен.

Широкий разброс значений изотопных соотношений осмия и модельного возраста МПГ из современных россыпей, по нашему мнению, может быть обусловлен не только разным возрастом их коренных источников, но и процессами перекристаллизации и метаморфизма МПГ (на методах термодиффузии и разгонке летучих соединений основано разделение изотопов урана и других элементов в технике), обязательно нарушающими первичные изотопные соотношения изоморфного и примесного осмия.

2.2. ЦЕПНЫЕ СХЕМЫ КАТИОННОГО ИЗОМОРФИЗМА В КАРБОНАТАХ КАК ПРОЯВЛЕНИЕ НАНОМЕТРИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ МИНЕРАЛОВ

В последние годы на Полярном Урале выявлены необычные породы, вероятно, криогенного происхождения (Силаев, 2002), представляющие собой перигляциальный реголит четвертичного возраста, фрагментарно сцементированный карбонатами. Мы предполагаем, что кристаллизация последних явилась результатом пересыщения грунтовых вод в периоды их охлаждения, как это происходит в криогенных зонах (Толстихин, 1982; Черников, 2001). В нашем случае соответствующие образования вызывают интерес не только в связи с развитием минерализации в промышленно перспективной зоне марганцевого оруденения (Силаев, 2001), но и как факт реализации в природе ионообменного механизма эпигенетического карбонатного омарганцевания (Силаев и др., 2002).

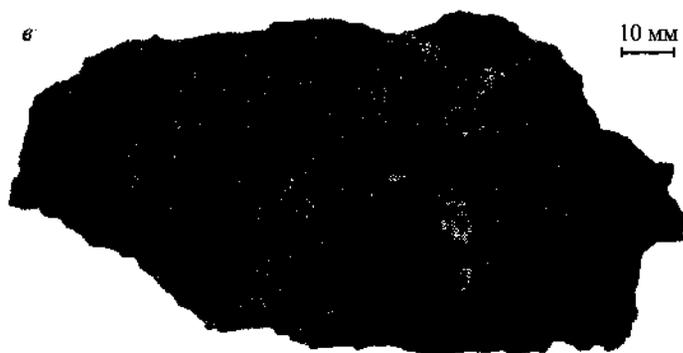
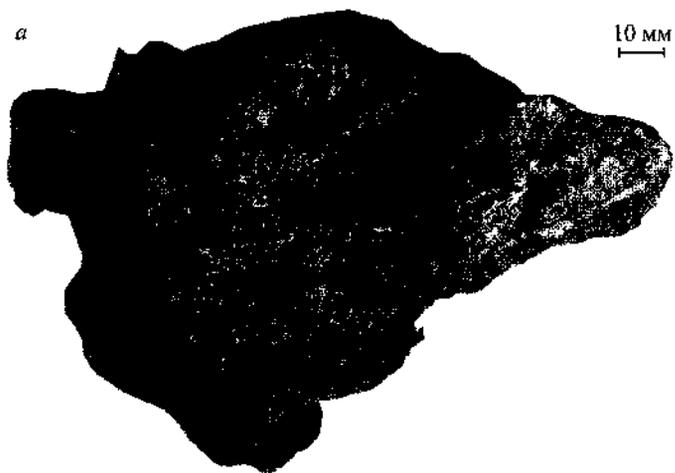
Одно из исследованных нами проявлений криогенной минерализации обнаружено в правом борту р. Собь в полосе распространения карбонатно-терригенно-кремнистых пород няньворгинской свиты позднедевонско—раннекаменноугольного возраста. Рассматриваемый объект представляет собой подпочвенный горизонт рыхлых буровато-серых, бурых, черновато-бурых несортированных гравийно-песчано-суглинистых пород, насыщенных карбонатными стяжениями. Мощность горизонта достигает 4 м. Структурность в суглинках проявлена слабо. В направлении сверху вниз в рыхлых породах возрастает содержание гравия и щебня, выветрелых и ожелезненных с поверхности кремнистых сланцев, а также увеличивается количество и размеры карбонатных стяжений. В качестве цоколя рассматриваемого профиля выступают породы няньворгинской свиты, выщелоченные на глубину до 10 см.

По данным В. А. Душина с коллегами, в верхней части рассматриваемого рыхлого горизонта встречаются остатки гастропод (не древнее юры), карликовой березки *Betula nana* L. и отпечатки современной листвы. Все это свидетельствует о голоценовом возрасте исследуемых образований.

Карбонатные стяжения наблюдаются в виде несколько уплощенных эллипсоидальных тел размером от 2 x 3 до 10 x x 25 см. В большинстве случаев эти тела сложены брекчий с обломками кремнистых сланцев и карбонатным цементом (рис. 2.2.1, *a—б*). Размер обломков колеблется от 3 до 30 мм, а их содержание варьирует интервале 5—30 об. %. Реже встречаются почти нацело карбонатные тела, отличающиеся значительной кавернозностью (рис. 2.2.1, *в*). В карбонатном цементе брекчий под растровым электронным микроскопом наблюдаются многочисленные спиралевидные (рис. 2.2.2, *a—в*) и нитчатые (рис. 2.2.2, *г—е*) бактериальные формы. Характерный для этих форм свежий облик обычно расценивается как признак недавней и очень быстрой фоссилизации бактерий в условиях циркуляции грунтовых вод (Tazaki, 1977; Kohler et al., 1994; Процесс..., 1996; Гептнер, Протасевич, 2000). Карбонатное вещество исследуемых пород характеризуется изотопно-легкими как углеродом (—11.1...—13.5 ‰), так и кислородом (12.8... 14.2 ‰).

На кривых нагревания стяжений фиксируются три эндоэффекта с максимумами при 130—220, 375—420 и 770—820 °С и соответствующие им три этапа потери массы (рис. 2.2.3). Наиболее низкотемпературный из упомянутых экстремумов отвечает, очевидно, дегидратации, наиболее высокотемпературный обусловлен термической диссоциацией кальцита, а промежуточный соответствует температуре диссоциации железомарганцевых карбонатов бинарного ряда родохрозит-сидерит (Виталь, Штеренберг, 1964). Наблюдающееся занижение температуры максимумов декарбонатизации на 100—150 °С объясняется значительной примесью термопассивного вещества.

На кривой нагревания карбонатного стяжения, отобранного из реголита на его границе с почвой, наряду с выше охарактеризованными эндоэффектами фиксируется достаточно интенсивный экзоэффект с максимумом при 275 °С. Само появление этого экстремума обусловлено, скорее всего, обогащением исследуемых пород органическим веществом, а его низкая температурная отметка свидетельствует о крайне



низкой степени метаморфизма органики (Аронскинд, Паян, 1973).

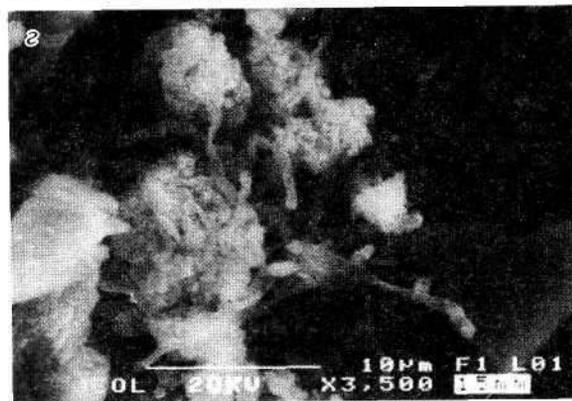
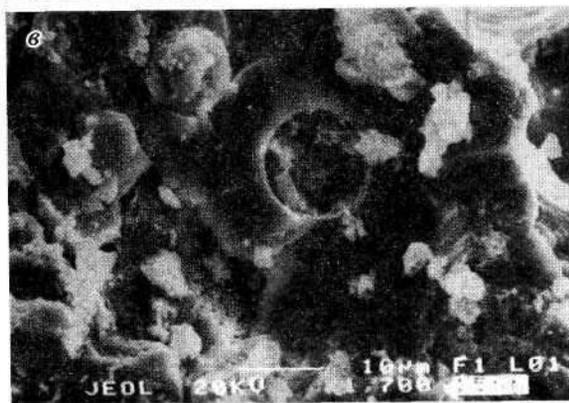
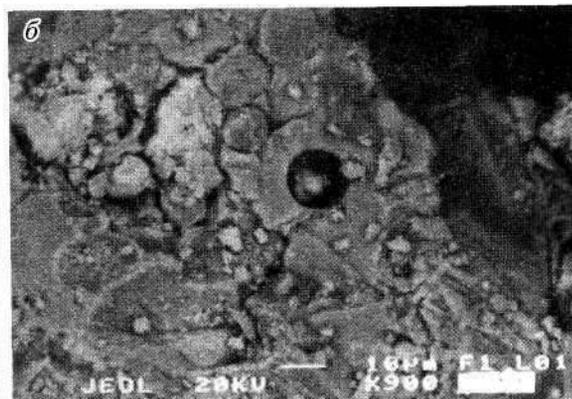
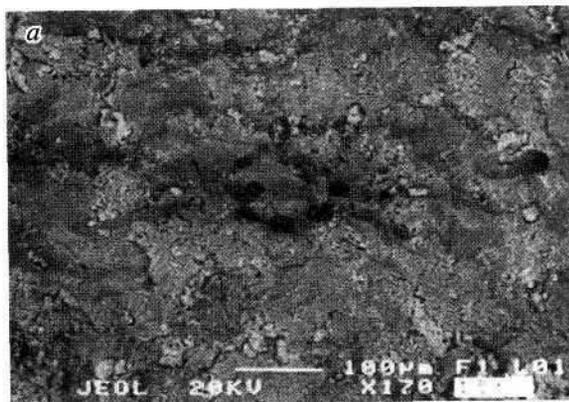
Данные химического анализа стяжений (табл. 2.2.1) показывают, что их некарбонатная часть сложена сильно гидролизованным и ожелезненным материалом терригенно-кремнистых пород. Об этом, в частности, свидетельствует большая величина гидролизатного модуля, которая, даже будучи рассчитанной без учета MnO , входящей в карбонаты, отвечает тем не менее показателю эвгидрализатов. На значительную гипергенную измененность указывает также высокое содержание железа и полная его окисленность. В этой связи важно отметить значительную омарганцованность исследуемых стяжений, о чем можно судить по аномально высокой величине марганцевого модуля.

Согласно данным рентгено-флюоресцентного анализа, исследуемые карбонатные стяжения обогащены никелем (500—3500 г/т), цинком (2500—4600 г/т) и стронцием (400—1200 г/т). Содержания первых двух элементов обратно коррелируются с количеством CO_2 ($r = -0.8...-0.9$), а содержание стронция — прямо ($r = 0.9$). Соответствующие кларки концентраций, рассчитанные относительно осадочных некарбонатных пород, составили в среднем для никеля 16.6, цинка 46.6, стронция 1.9.

По данным карбонатного химического анализа, состав большинства стяжений отвечает практически чистым известнякам, меньшая их часть может быть отождествлена с мергелями (табл. 2.2.2). Карбонаты здесь на 90—98 % представлены кальцитом, в качестве примеси выстригают минералы ряда родохрозит—сидерит. Эти выводы согласуются с данными термогравиметрического и рентгенофазового анализов.

Изучение карбонатных стяжений под растровым электронным микроскопом показало следующее. Основу карбонатного вещества стяжений составляет довольно пористый агрегат волокнистых индивидов кальцита. Как известно, кальцит такого облика выделяется в особую кристалломорфологическую разность — *люблинит*, обычно встречающуюся в составе поверхностной экс- или инфильтрационной минерализации (Зольников, Маршинцев, 1965; Жабин, 1967). В на-

Рис. 2.2.1. Брекчиевидные (а, б) и кавернозные (в) карбонатные стяжения из голоценового перигляциального реголита.



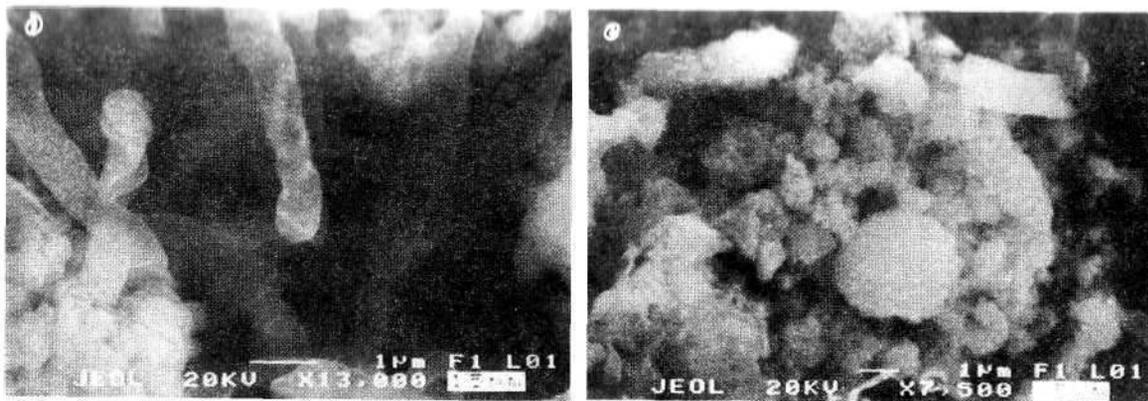


Рис. 2.2.2. Спиралеобразные (а—в) и нитчатые (г—е) бактериальные формы, псевдоморфно замещенные карбонатами. РЭМ в режиме вторичных электронов.

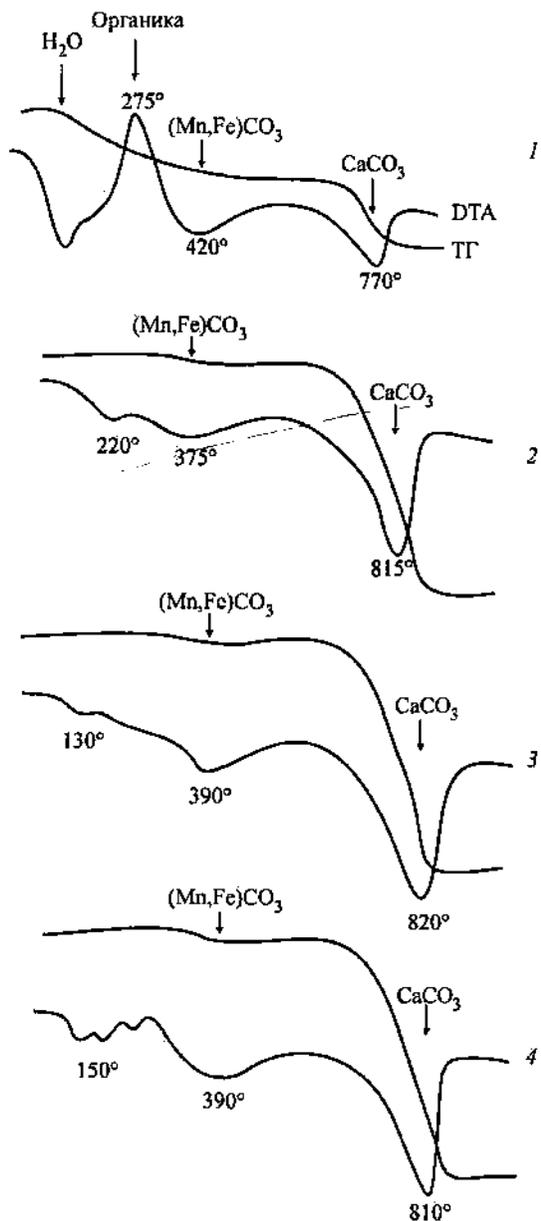


Рис. 2.2.3. Кривые нагревания (ДТА) и потери массы (ТГ) при термической диссоциации карбонатного вещества стяжений.

1—4 — образцы, отобранные в последовательности сверху вниз по профилю реголита.

Таблица 2.2.1
Химический состав карбонатных стяжений
в перигляциальном реголите
Собского железомарганцевого проявления (мас. %)

Компонент	1	2	3	4
SiO ₂	0.54	1.68	1.94	22.34
TiO ₂	0.02	0.02	0.01	0.16
Al ₂ O ₃	0.53	0.86	0.69	3.46
Fe ₂ O ₃	1.72	10.08	8.25	11.65
MnO	2.0	1.63	2.97	3.28
MgO	0.65	0.87	0.28	2.18
CaO	52.03	44.16	45.79	28.89
Na ₂ O	0.17	0.16	0.15	0.23
K ₂ O	0.02	0.06	0.03	0.57
P ₂ O ₅	0.2	0.39	0.38	0.53
H ₂ O	0.68	1.6	2.35	3.04
CO ₂	41.16	38.26	36.89	23.69
SO ₃	0.78	0.72	0.73	0.3
П. п. п	41.88	40.34	39.35	27.28
Сумма	99.76	100.25	99.84	100.57
ТМ	0.04	0.02	0.01	0.05
МНЩ	0.36	0.26	0.26	0.23
ЖМ	4.95	13.31	16.03	4.12
ГМ	4.20	6.52	4.61	0.68
ММ	1.28	0.18	0.36	0.31

Примечание. 1 — шлаковидные стяжения буровато-серого цвета; 2 — то же, серовато-бурого цвета с примесью мелких обломков выветрелых сланцев; 3 — то же, бурого цвета; 4 — крупнообломочная конглобрекция темно-бурого цвета. Модули: ТМ — титановый, TiO₂/Al₂O₃; МНЩ — нормированной щелочности, (Na₂O + K₂O)/Al₂O₃; ЖМ — железный, (Fe₂O₃ + FeO + MnO)/TiO₂ + Al₂O₃; ГМ — гидролизатный, (TiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃)/SiO₂; ММ — марганцевый, Mn/Fe.

шем случае люблинит представлен хаотично ориентированными пучками субпараллельно сросшихся тонких волокон (рис. 2.2.4, а). Электронное сканирование боковой поверхности таких пучков выявляет малоугловую разориентацию отдельных волокон, толщина которых не превышает 10—20 мкм (рис. 2.2.4, б). Минимальное удлинение волокон достигает 8—10. Многие из них заканчиваются плохо развиты-

Таблица 2.2.2

**Химический состав карбонатного цемента в стяжках
из перигляциального реголита
Собского железомарганцевого проявления**

№ п/п	Компоненты, мас. %						Минералы, мол. %		
	CO ₂	CaO	MnO	MgO	Fe ₂ O ₃ ^{общ.}	нер. ост.	CaCO ₃	MnCO ₃	FeCO ₃
1	16.36	18.75	1.4	0.72	15.46	30.07	90.05	5.3	4.65
2	39.17	49.65	0.63	0.15	2.21	3.5	99.6	0.4	—
3	38.94	49.03	0.52	0.37	3.2	3.26	98.93	0.82	0.25
4	40.87	51.94	0.36	0.38	1.72	1.28	99.85	0.15	—
5	39.3	49.76	0.49	0.31	2.93	2.61	99.48	0.52	—
6	36.76	46.1	0.37	0.63	6.13	3.23	98.53	0.62	0.85
7	19.47	23.18	0.52	0.37	11.8	30.28	93.54	1.65	4.81
8	38.8	47.51	0.62	0.9	4.14	4.52	96.21	0.99	2.8

ми конусовидными головками, что придает волокнам копье-видный облик (рис. 2.2.4, в).

Отдельные волокна и их пучки вблизи микропор карбонатного агрегата обнаруживают признаки некоторого ограничения. Это проявляется в смене округлых поверхностей плоскими, а также в совершенствовании формы головок (рис. 2.2.4, г). В конечном итоге пучки волокон превращаются в призмобразные индивиды (рис. 2.2.5).

На некоторых участках исследуемых пород ограниченные кристаллы люблинита несут следы весьма значительного эпигенетического растворения. Как показывают наблюдения, такое растворение начиналось с головок и затем приводило к вытравливанию в теле призматических кристаллов тонких цилиндрических или слегка ограниченных каналов, строго ориентированных по удлинению индивидов (рис. 2.2.6). Толщина упомянутых каналов, очевидно, соизмерима с толщиной выше описанных индивидуальных волокон люблинита. Последнее дает основание предполагать, что картины растворения ограниченных кристаллов отражают избирательное выщелачивание отдельных, вероятно, наиболее дефектных волокон, сохраняющих какую-то индивидуальность и после превращения пучков в призматические кристаллы.

Под растровым электронным микроскопом обнаруживается, что по агрегату кальцита—люблинита эпигенетически

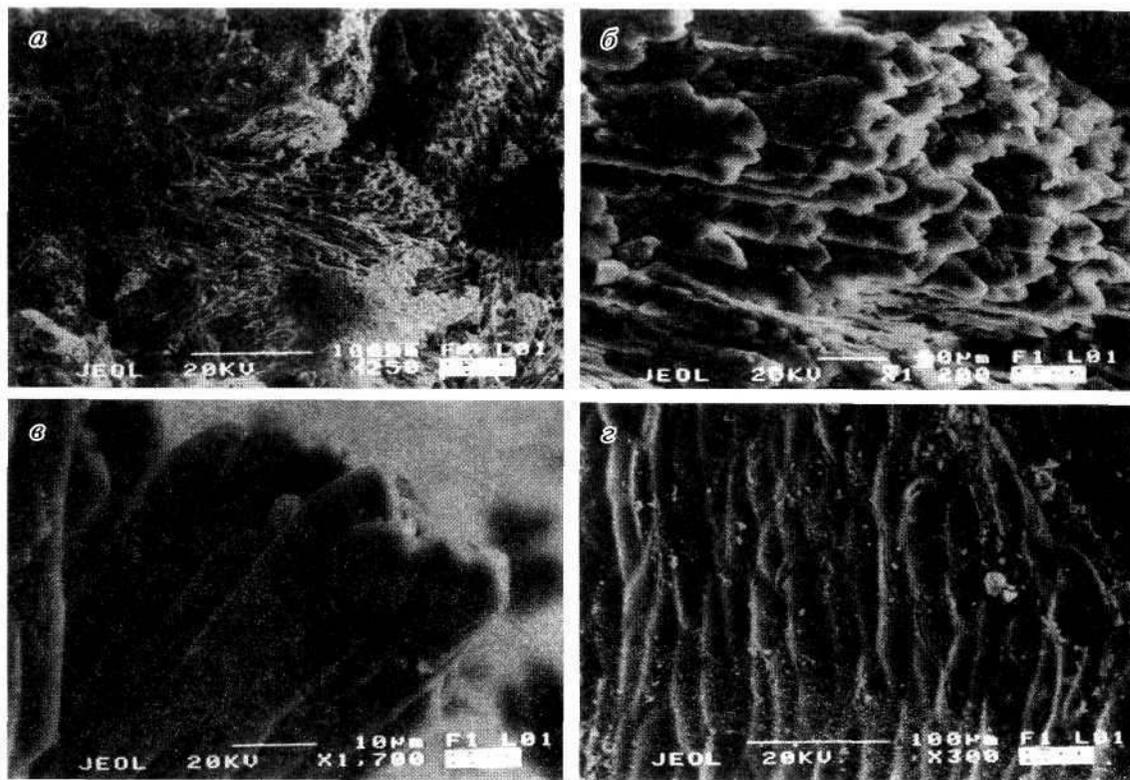


Рис. 2.2.4. Агрегаты люблинита. РЭМ в режиме вторичных электронов.

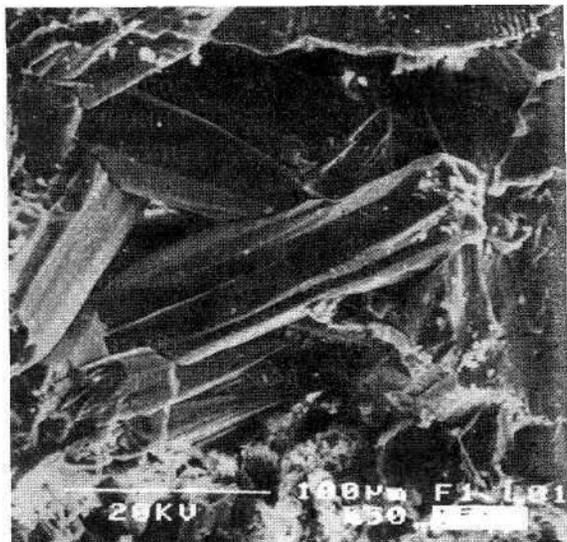


Рис. 2.2.5. Друзовидный сросток оgranенных индивидов лоблинита в микрополости карбонатного стяжения. РЭМ в режиме вторичных электронов.

развиваются железомарганцевые карбонаты. Эти минералы замещают кальцит, заполняют каверны на участках его выщелачивания, нарастают на поверхность кальцитовых индивидов с образованием ультратонких корочек. В результате возникает картина более или менее равномерного распределения по кальцитовому матриксу отдельных гломерообразных скоплений глобулярных индивидов (рис. 2.2.7). Эти образования характеризуются довольно совершенной сферичностью и стабильным размером, составляющим в среднем около 10 мкм (рис. 2.2.8, *a—б*). Некоторые из глобул обнаруживают тенденцию к огранению (рис. 2.2.8, *в*). При больших увеличениях видно, что упомянутые глобулярные индивиды в свою очередь представляют собой агрегаты еще более мелких сферических частиц, размер которых не превышает одного микрона (рис. 2.2.8, *г*). Не исключено также, что этим масштабом фрагментация индивидов железомарганцевых карбонатов не ограничивается.

Согласно данным рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов, карбонаты в исследуемых породах представлены кальцитом, манганкальцитом и минералами ряда родохрозит—сидерит (табл. 2.2.3).

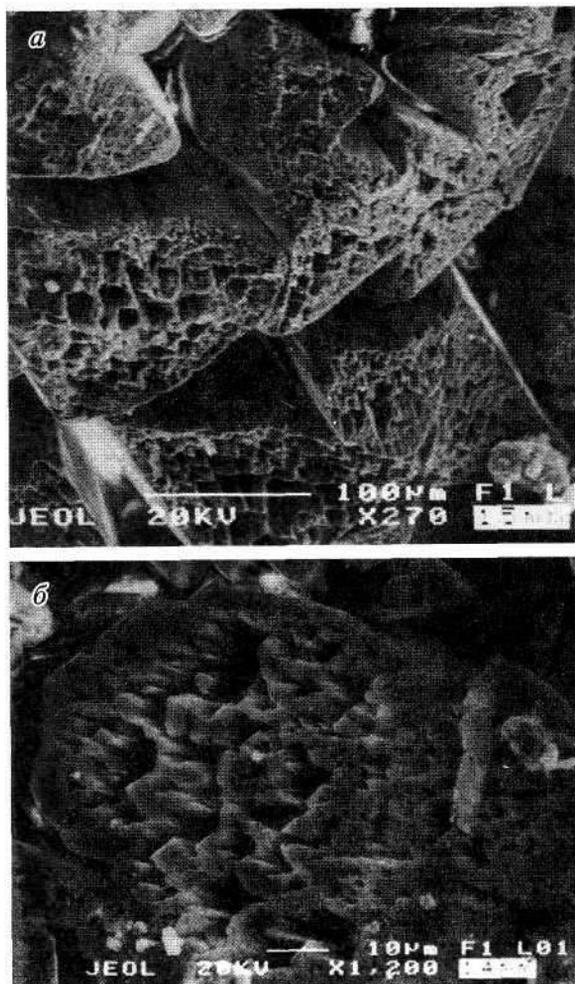


Рис. 2.2.6. Эпигенетическое растворение индивидов люблинита, сопряженное с образованием железомарганцевых карбонатов. РЭМ в режиме вторичных электронов.

Кальцит, слагающий в стяжениях основную массу карбонатного цемента и не обнаруживающий явных признаков эпигенетических изменений, спорадически содержит тем не менее изоморфные примеси. Частота встречаемости: марганца 46, железа 69 и цинка 23 %. Появление этих примесей мы связываем с развитием по первичному кальциту новообразованных железомарганцевых карбонатов. Кроме того, важ-

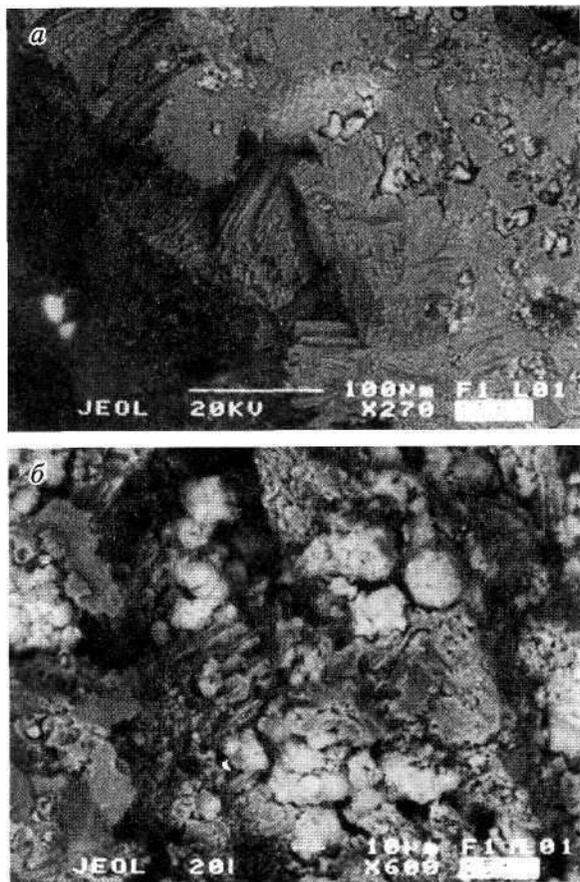


Рис. 2.2.7. Развитие железомарганцевых карбонатов по люблиниту. РЭМ в режимах вторичных (а) и упругоотраженных (б—г) электронов.

ной особенностью рассматриваемого минерала является постоянная примесь в нем серы, что, вероятно, отражает факт псевдоморфного развития кальцита по органическому (растительному?) веществу в реголите.

Манганкальцит онтогенически, морфологически и по содержанию серы близок к кальциту, что подчеркивает тождественность этих минералов по происхождению. Наряду с этим манганкальцит по сравнению с кальцитом характеризуется резко повышенным содержанием примесей. В число последних входят не только марганец, железо, цинк, но и никель.

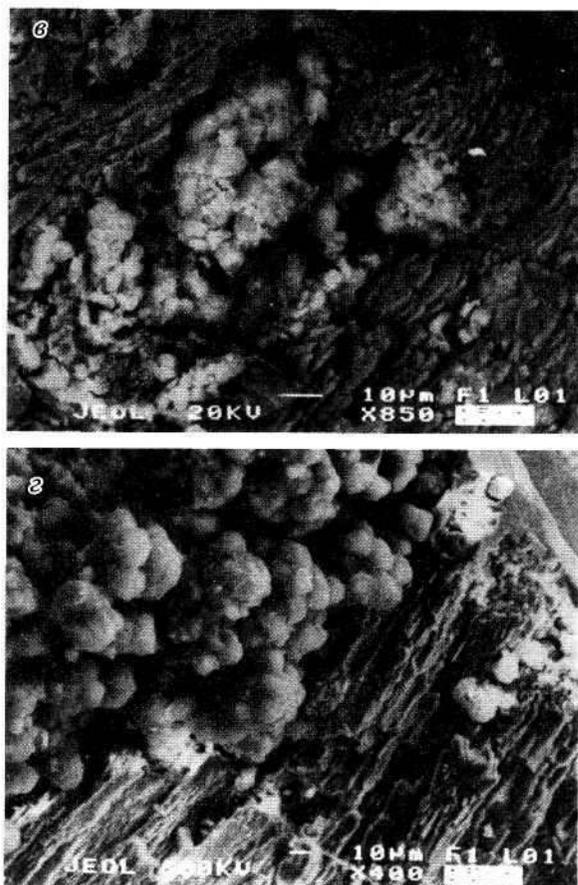


Рис. 2.2.7. Продолжение.

Железомарганцевые карбонаты в основном представлены минералами ряда родохрозит—сидерит. Кроме того, в виде единичных зерен здесь установлен кутнагорит состава $(\text{Ca}_{0.86}\text{Zn}_{0.06}\text{Ni}_{0.06})_{0.98}\text{Mn}_{1.02}[\text{CO}_3]_2$. Все эти минералы отличаются наиболее сложным составом. В качестве основных примесей в них выступают кальций, цинк и никель, спорадически встречается стронций. Содержание серы в железомарганцевых карбонатах резко сокращается, что можно объяснить ее потерей в процессе замещения первичного кальцита.

Корреляционный анализ приводит к выводу о строго упорядоченном характере варьирования состава исследуемых карбонатов (табл. 2.2.4).

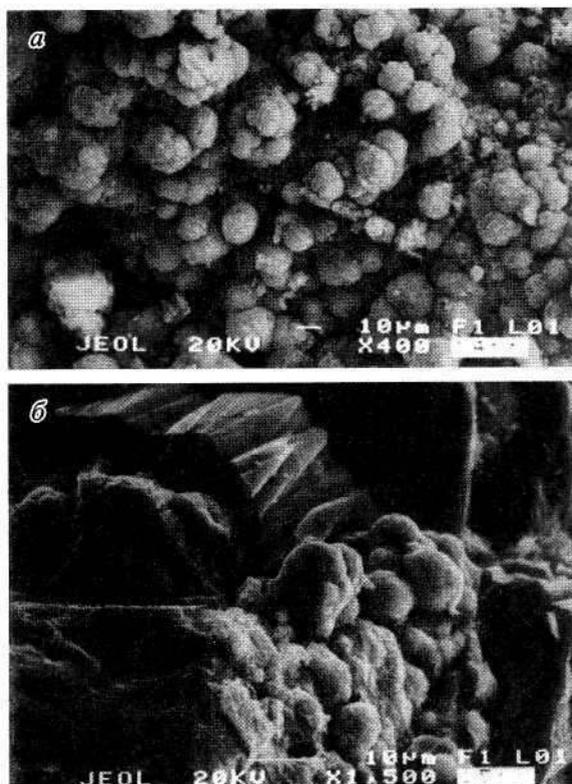


Рис. 2.2.8. Глобулярное строение железомарганцевых карбонатов (а—з). РЭМ в режиме вторичных электронов.

Кальцит характеризуется сильной обратной корреляцией между Ca, с одной стороны, и примесными Mn, Zn и Fe — с другой. Между Mn и Zn фиксируется положительная связь, а Fe с ними не коррелируется. Выявленная система связей может быть объяснена только реализацией в кальците двух взаимно независимых схем катионного изоморфизма: Fe → Ca и (Mn, Zn) → Ca. Кроме того, для кальцита характерна прямая корреляция SO₃ с Ca и обратная с Mn. Это, очевидно, отражает потерю серы при постепенном замещении кальцита железомарганцевыми карбонатами.

С переходом от кальцита к манганкальциту картина корреляционных связей между компонентами не испытывает существенного изменения. Состав манганкальцита определяется прежде всего очень сильной конкуренцией между Ca и

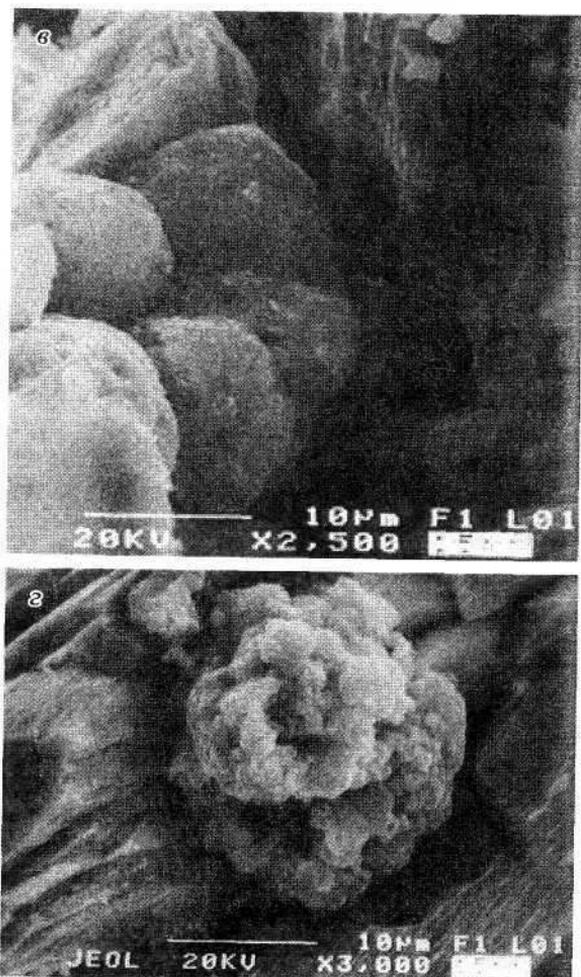


Рис. 2.2.8. Продолжение.

Группой элементов-примесей — Mn, Zn и Ni. Помимо этого обнаруживается сильная обратная связь между Fe и Ni. Таким образом, изоморфные замещения в манганкальците могут быть описаны уже тремя схемами: Fe → Ca; (Mn, Zn, Ni) → Ca; Ni → Fe.

В составе железомарганцевых карбонатов обнаруживается конкуренция между Ca, с одной стороны, и Zn, Ni, Mn, Fe — с другой, а также между Fe и Ni. Все это указывает на последовательную реализацию в рассматриваемых минера-

Таблица 2.2.3

**Химический и минеральный составы карбонатов из карбонатных стяжений
в перигляциальном реголите Собского железомарганцевого проявления**

	Компоненты, мас. %							Минералы, мол. %				
	CaO	MnO	FeO	ZnO	NiO	SrO	SO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	FeCO ₃	ZnCO ₃	NiCO ₃
Кальцит (13)												
Мин	53.62	0	0	0	0	0	0	96.79	0	0	0	0
Макс	55.76	0.83	1.46	1.21	0	0	1.5	100	1.17	2.05	1.84	0
\bar{X}	54.84	0.28	0.3	0.22	0	0	0.78	98.78	0.4	0.51	0.31	0
$S_{\bar{X}}$	0.66	0.34	0.39	0.44	0	0	0.43	1.18	0.48	0.57	0.62	0
Манганкальцит и кутнагорит (5)												
Мин	27.99	0	0.18	0	0	0	0.31	42.78	0	0.27	0	0
Макс	49.48	41.92	0.71	3.0	2.65	0	1.47	89.61	50.53	12.61	3.17	3.02
\bar{X}	39.79	16.5	2.15	1.29	1.04	0	0.71	71.93	22.13	3.08	1.54	1.32
$S_{\bar{X}}$	9.34	16.5	3.68	1.17	1.02	0	0.46	19.71	20.31	5.34	1.28	1.16
Железомарганцевые карбонаты (43)												
Мин	3.48	0	0	1.11	0	0	0	7.12	0	0	1.57	0
Макс	19.62	46.62	53.34	5.6	6.71	0.58	0.84	38.68	74.18	84.78	7.33	10.17
\bar{X}	8.81	35.01	11.62	2.8	3.45	0.01	0.07	17.63	55.22	18.05	3.92	5.17
$S_{\bar{X}}$	3.41	12.93	14.64	1.0	0.17	0.09	0.17	6.68	20.53	23.12	1.42	2.72

Эмпирические формулы минералов:

- 1 — кальцит ($\text{Ca}_{0.97-1}\text{Mn}_{0-0.1}\text{Fe}_{0-0.1}\text{Zn}_{0-0.1}\text{CO}_3$);
- 2 — манганкальцит ($\text{Ca}_{0.61-0.86}\text{Mn}_{0-0.34}\text{Fe}_{0-0.13}\text{Zn}_{0-0.03}\text{Ni}_{0-0.02}\text{CO}_3$);
- 3 — кутнагорит ($\text{Ca}_{0.86}\text{Mn}_{0.02}\text{Zn}_{0.06}\text{Ni}_{0.06}\text{Mn}[\text{CO}_3]_2$);
- 4 — родохрозит-сидерит ($\text{Ca}_{0.02-0.39}\text{Mn}_{0.2-0.74}\text{Fe}_{0-0.65}\text{Zn}_{0.02-0.07}\text{Ni}_{0.01-0.1}\text{CO}_3$);
- 5 — сидерит ($\text{Fe}_{0.79-0.85}\text{Mn}_{0-0.03}\text{Ca}_{0.11-0.16}\text{Zn}_{0.02-0.03}\text{CO}_3$).

Таблица 2.2.4

Матрицы коэффициентов парной корреляции компонентов химического состава карбонатов из карбонатных стяжений Собского железомарганцевого проявления

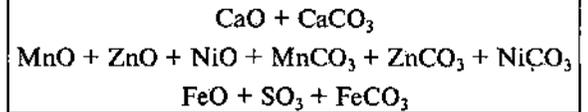
Кальцит

	CaO						$\text{CaO} + \text{SO}_3 + \text{CaCO}_3$ $\text{MnO} + \text{ZnO} + \text{MnCO}_3 + \text{ZnCO}_3$ $\text{FeO} + \text{FeCO}_3$			
CaO	1	MnO								
MnO	-0.37	1	FeO							
FeO	-0.6	0	1	ZnO						
ZnO	-0.77	0.51	0	1	SO ₃					
SO ₃	0	-0.42	0	0	1	CaCO ₃				
CaCO ₃	0.84	-0.75	-0.46	-0.77	0.37	1	MnCO ₃			
MnCO ₃	-0.37	1	0	0.51	-0.42	-0.75	1	FeCO ₃		
FeCO ₃	-0.59	0	0.83	0	0	-0.6	0	1	ZnCO ₃	
ZnCO ₃	-0.77	0.48	0	0.99	0	-0.76	0.48	0	1	

Таблица 2.2.4 (продолжение)

Манганкальцит

	CaO												
CaO	1	MnO											
MnO	-0.93	1	FeO										
FeO	0	0	1	ZnO									
ZnO	-0.97	0.51	0	1	NiO								
NiO	-0.9	0.99	-0.6	0.9	1	SO ₃							
SO ₃	0	-0.58	0.91	0	-0.62	1	CaCO ₃						
CaCO ₃	0.98	-0.97	0	-0.98	-0.96	0	1	MnCO ₃					
MnCO ₃	-0.95	0.99	-0.64	0.92	0.98	-0.6	0.97	1	FeCO ₃				
FeCO ₃	0	-0.59	1	0	-0.6	0.92	0	-0.64	1	NiCO ₃			
NiCO ₃	-0.92	0.99	-0.66	0.89	0.99	-0.65	-0.96	0.99	-0.67	1	ZnCO ₃		
ZnCO ₃	-0.98	0.89	0	0.99	0.85	0	-0.96	0.9	0	0	1		



по крайней мере четырех схем катионного изоморфизма, а именно $\text{Fe} \rightarrow \text{Ca}$; $(\text{Mn}, \text{Zn}) \rightarrow \text{Ca}$; $\text{Ni} \rightarrow \text{Fe}$; $\text{Mn} \leftrightarrow \text{Fe}$.

Результаты растровой электронной микроскопии показывают, что образование железомарганцевых карбонатов в исследуемых породах является конечным результатом постепенного обогащения первичного кальцита изоморфными элементами (рис. 2.2.9). Новообразованные карбонаты в сущности представляют собой поликомпонентные твердые растворы замещения, образованные в результате последовательных ионных обменов между кальцитом (катионит — Ca) и грунтовыми водами (источник обменных ионов — Mn , Fe , Zn , Ni). Очевидно, что возникшие таким образом сложные карбонатные смеси могут быть рассмотрены и как комбинации бинарных смесей, непосредственно отражающих реализацию конкретных схем катионного изоморфизма в карбонатах: $\text{CaCO}_3 - \text{FeCO}_3$ ($\text{Fe} \rightarrow \text{Ca}$), $\text{CaCO}_3 - \text{MnCO}_3$ ($\text{Mn} \rightarrow \text{Ca}$), $\text{CaCO}_3 - \text{ZnCO}_3$ ($\text{Zn} \rightarrow \text{Ca}$), $\text{FeCO}_3 - \text{NiCO}_3$ ($\text{Ni} \rightarrow \text{Fe}$), $\text{MnCO}_3 - \text{FeCO}_3$ ($\text{Mn} \leftrightarrow \text{Fe}$). Анализ исследуемых минералов с таких позиций показывает, что вариации их состава практически полностью перекрывают большинство из обозначенных выше бинарных рядов, включая кальцит—сидеритовый и кальцит—смитсонитовый (рис. 2.2.10). Это явно противоречит данным об ограниченных пределах взаимной растворимости соответствующих монокарбонатов (Голдсмит, 1961).

Возможное объяснение выявленного парадокса состоит в следующем. Как известно, в настоящее время пределы взаимной растворимости карбонатов оцениваются только в рамках двойных систем и из предположения о статистическом характере распределения примесных компонентов (Голдсмит, 1961). В действительности, согласно современным исследованиям, во многих твердых карбонатных растворах уже на ранней стадии смешения спонтанно происходит упорядочение с образованием относительно обособленных сегрегаций изоморфных катионов, например ионов марганца в кальците. Такие сегрегации нанометровой размерности могут, вероятно, существовать достаточно долго в условиях сохранения фазовой гомогенности минерала. При этом они могут выступать в качестве локальных полигонов для изоморфных замещений, в том числе и относительно запрещенных для основного минералообразующего катиона, в нашем случае кальция. Не исключено, что именно так и создаются предпо-

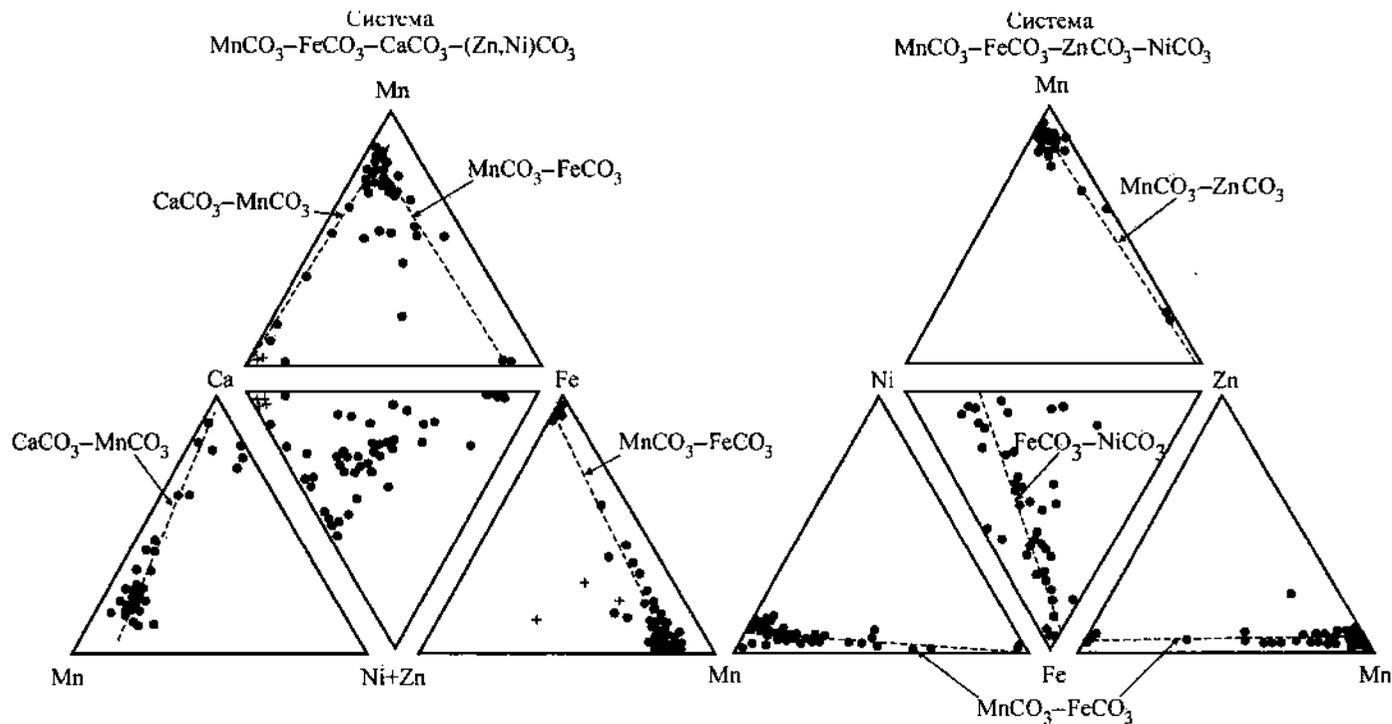
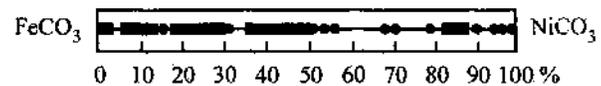
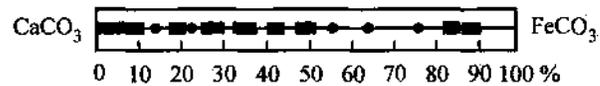
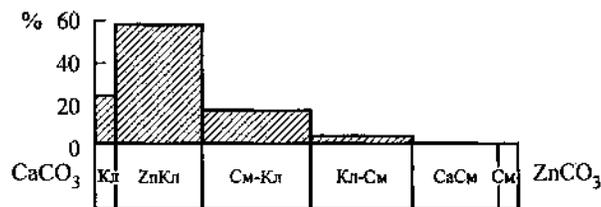
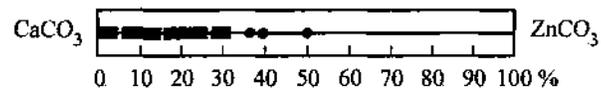
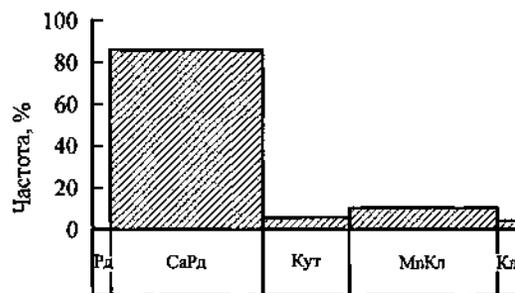
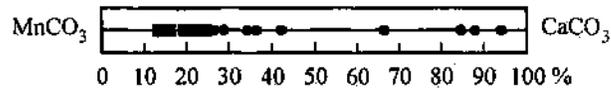


Рис. 2.2.9. Развертка тетраэдрической диаграммы химизма карбонатных твердых растворов. Внутри треугольников линиями показаны пределы вариации состава железомарганцевых карбонатов в рамках важнейших бинарных рядов.



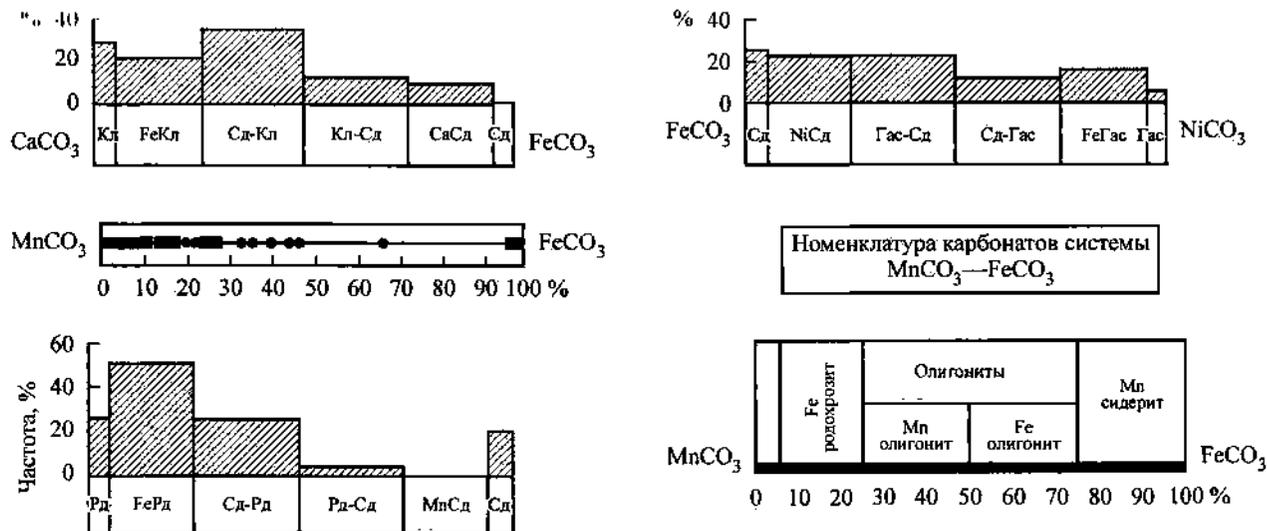


Рис. 2.2.10. Бинарные ряды в исследуемых карбонатных твердых растворах. Гистограммами показана частота встречаемости минеральных видов и разновидностей.

Рд — родохрозит, СаРд — кальциородохрозит, Кут — кутнагорит, MnКл — манганкальцит, Кл — кальцит, FeКл — феррокальцит, Сд-Кл — «сидеритокальцит», Кл-Сд — «кальцитосидерит», СаСд — кальциосидерит, Сд — сидерит, FeРд — феррородохрозит, Сд-Рд — «сидеритородохрозит», Рд-Сд — «родохрозитосидерит», MnСд — мангансидерит, Сд — сидерит, ZnКл — цинковый кальцит, См-Кл — «смитсонитокальцит», Кл-См — «кальцитосмитсонит», СаСм — кальциевый смитсонит, NiСд — никелевый сидерит, Гас-Сд — «гаспеитосидерит», Сд-Гас — «сидеритогаспеит», FeГас феррогаспеит.

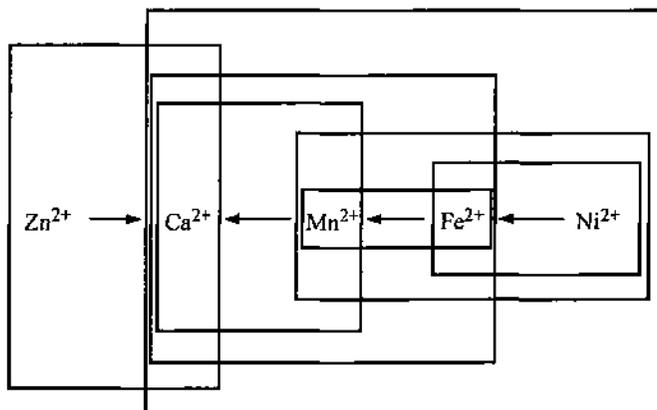


Рис. 2.2.11. Цепные схемы катионного изоморфизма, реализованные в поликомпонентных твердых растворах карбонатов.

сылки для необычного обогащения карбонатов некогерентными изоморфными примесями, например кальцита железом, а сидерита кальцием (Ветошкина, Филиппов, 2000; Ветошкина, 2001).

В контексте рассматриваемой проблемы описанные выше факты сопряжения нескольких схем катионного изоморфизма в исследуемых карбонатах могут быть объяснены последовательными замещениями ионов в соответствии с их кристаллохимическим сродством и ионной силой (Перельман и др., 1949; Челищев, 1986): $\text{Ca} - \text{Mn} - \text{Fe} - \text{Ni}$ (рис. 2.2.11). Нам представляется, что такие упорядоченные последовательности ионных замещений, обусловленные нанометрической кластеризацией гомофазных карбонатов, должны получить собственное определение как *цепные* схемы катионного изоморфизма. В настоящее время есть все основания предполагать, что подобные схемы изоморфных замещений пользуются в природе самым широким распространением.

В заключение необходимо остановиться на вопросе номенклатуры исследуемых железомарганцевых карбонатов, все еще остающемся открытым (Силаев, 2003). Проведенные исследования показали, что вариации химизма этих минералов перекрывают практически весь интервал составов гомогенных родохрозит-сидеритовых смесей (рис. 2.2.10). Очевидно, что этот факт является вполне ожидаемым, поскольку совершенный изоморфизм между ионами марганца и

железа доказан в отношении многих минералов. Как известно, в пределах рассматриваемого карбонатного ряда в качестве промежуточных видов обычно выделяют только мангансидерит и олигонит. При этом в большинстве справочников упомянутые названия рассматриваются как синонимы (Флейшер, 1990; Штрунц, 1962). Реже оговариваются некоторые различия между упомянутыми разновидностями, но при этом охватывается не более 20 % ряда $\text{MnCO}_3 - \text{FeCO}_3$ (Берри и др., 1987). Для остального диапазона составов рассматриваемых карбонатных твердых растворов найти место в рамках современных номенклатур не представляется возможным.

Не меньше проблем возникает и при попытках использования рациональной классификации карбонатов по А. С. Поваренных (1966). В этом случае вместо двух традиционных минеральных видов родохрозита и сидерита предлагается выделять только один вид переменного состава $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{CO}_3$, так называемый «манферцит». Таксономическое положение широко развитых в природе чисто марганцевого и железного «манферцитов» в рамках рациональной номенклатуры вообще никак не оговаривается. Кроме того, при реализации подобного принципа классифицирования сильно усложняются вопросы систематики и наименования железомарганцевых карбонатов, обогащенных изоморфными примесями, например Ca, Zn, Co, Ni.

Смысл нашей классификационной идеи состоит в следующем (рис. 2.2.10). Мы предлагаем, используя современные правила разделения непрерывных изоморфных рядов, весь диапазон переходов между MnCO_3 и FeCO_3 дважды разделить пополам. После этого две крайние четверти отнести соответственно к родохрозитам и сидеритам и в свою очередь разделить на два интервала, отвечающих таксону минерального вида. Первый из этих интервалов (от 0 до 5 мол. %) будет отвечать конечным членам ряда — соответственно чистым родохрозиту и сидериту, а второй (+5 —25 мол. %) — феррородохрозиту и мангансидериту. Оставшуюся промежуточную часть ряда $\text{MnCO}_3 - \text{FeCO}_3$, отвечающую интервалу +25 —75 мол. % каждого из компонентов, мы предлагаем отнести к единому минеральному виду — олигониту. Последний на основе пропорции Mn/Fe может быть разделен на манганолигонитовую и ферроолигонитовую разновидности.

Нам представляется, что только в рамках предлагаемой номенклатуры могут быть даны приемлемые таксономические определения исследуемых нами поликомпонентных карбонатных твердых растворов. Большинство этих сложных карбонатов следует определить как Ca-Zn-Ni разновидности феррородохрозита, ферроолигонита и манганоолигонита. В качестве примеси здесь выступают Ca-Zn разновидность мангансидерита и Zn-Ni разновидность кутнагорита.

2.3. МИКРОМИНЕРАЛОГИЯ ПРИРОДНЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ СЕРЕБРО-ИНДИЕВЫХ ФАЗ

В Институте геологии Коми НЦ УрО РАН в течение многих лет ведутся работы по изучению химического состава хромовых руд, которые относятся к нескольким химическим разновидностям в зависимости от геологического положения в структуре массива. В хромовой руде в малых количествах присутствуют редкие акцессорные минералы: самородные металлы Ag, Au, Cu, Bi, Pb, Fe, Al, интерметаллид Cu_2Zn , сульфиды никеля, железа меди и др. (Макеев, 1992). Очень редко встречаются минералы группы платины (Ir, Pt, PtS_2 , RuS_2 , OsS_2 , IrAsS, PdAsS, RuAsS, RuAs, Ru, Os и др.). Размеры зерен таких минералов составляют от долей до нескольких десятков микрон.

Изучая на микрозонде образцы хромовых руд из Лагортинского проявления Войкаро-Сынинского массива, расположенного в 150 км к юго-востоку от г. Воркуты, в тонком серпентиновом прожилке в густовкрапленной хромовой руде среди мелких включений других акцессорных минералов были встречены три серебряных минерала размером от 2 до 40 мкм: среди них — многочисленные мелкие включения самородного серебра, сульфида серебра — акантита (Ag_2S) и одно изометричное почти квадратное зерно (рис. 2.3.1) серебро-индиевой фазы необычного состава размером 3 мкм (А. Макеев, Б. Макеев, Филиппов, 1998). Это округлое зернышко было тщательно изучено на микрозонде в Институте геологии с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6400 с энергодисперсионной приставкой Link Isis-300 ($U=15$ кВ, $I=1$ нА, $t=50$ с, аттестованные эталоны чистых металлов, оператор В. Н. Филиппов). Химический состав этого зерна состоял всего из двух элементов: In (67 %)

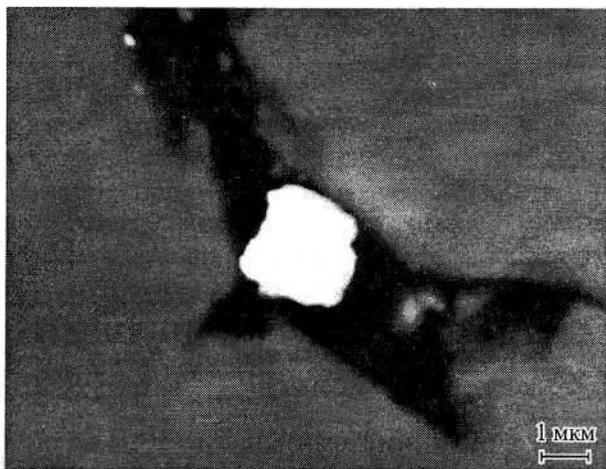


Рис. 2.3.1. Зерно новой природной фазы AgIn_2 в серпентинитовой прожилке.

и Ag (33 %). С помощью съемки в характеристическом излучении и энергодисперсионного спектра было доказано, что других элементов в составе этой необычной фазы нет. Фаза легко пересчитывается на химическую формулу AgIn_2 — это интерметаллид индия и серебра.

Система Ag—In изучалась ранее металлургами (Вол, Коган, 1976). Известно, что в системе Ag—In существует несколько фаз (α , β , γ , φ , ε) постоянного состава, в том числе γ -фаза (Ag_2In) и φ -фаза (AgIn_2), которые являются интерметаллидами с узкой областью гомогенности (рис. 2.3.2). Фаза φ (AgIn_2) имеет тетрагональную объемноцентрированную структуру типа CuAl_2 с параметрами $a_0 = 6.881 \text{ \AA}$, $c_0 = 5.620 \text{ \AA}$, $c/a = 0.8167$. Плотность φ -фазы, отожженной при температуре 160°C в течение пяти суток, составляет 8.23 г/см^3 .

На найденном зерне из-за его малого размера изучить все физические свойства крайне трудно, в процессе исследования оно будет неизбежно уничтожено. Поэтому были предприняты попытки синтезировать эту фазу искусственно и уже на искусственном сплаве изучить все необходимые свойства. Для этого сплавлялось серебро и индий в пропорции 1 : 2 в атмосфере гелия в течение 15 мин при температуре 1000°C (рис. 2.3.3). Один образец был отожжен в течение суток при температуре 160°C (рис. 2.3.4). При этом размер γ -фазы (Ag_2In) увеличился, а φ -фазы (AgIn_2) остался преж-

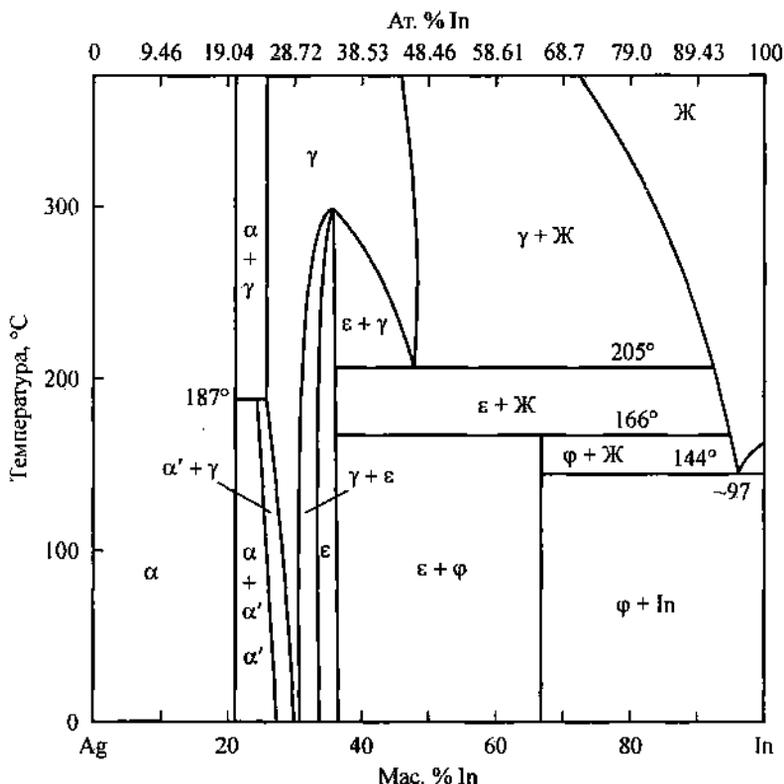


Рис. 2.3.2. Диаграмма состояния системы In—Ag (Вол, Коган, 1976).

ним. Кроме того, фаза AgIn_2 была получена напылением в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) на покровное стекло и представляла собой множество сливающихся шаров фазы AgIn_2 (размером до 0.3 мкм) в остаточном серебре. Как видно из рис. 2.3.3, 2.3.4, ϕ -фаза (AgIn_2) располагается по краям γ -фазы (Ag_2In), между которыми находится In.

Проведенные рентгеновские и микрзондовые анализы состава сплавов подтвердили синтез AgIn_2 . Расчет рентгенограмм дал следующие структурные параметры фазы AgIn_2 : $a_0 = 6.890 \pm 0.009 \text{ \AA}$, $c_0 = 5.614 \pm 0.006 \text{ \AA}$; пространственная группа I4/mcm, $Z = 4$, $\rho_{\text{рас.}} = 8.45 \text{ г/см}^3$, температура плавления $160 \text{ }^\circ\text{C}$.

Измеренная методом микробюреток плотность образцов составила: не отожженного $8.39 \pm 0.09 \text{ г/см}^3$ и отожженного $8.21 \pm 0.09 \text{ г/см}^3$ (эталон — чистый кварц, $\rho = 2.65 \text{ г/см}^3$).

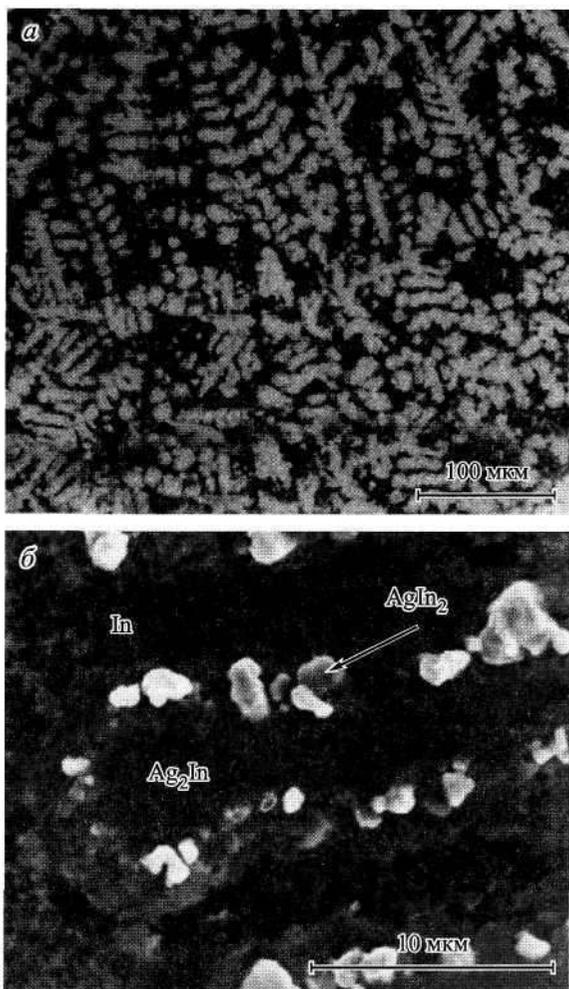


Рис. 2.3.3. Сплав серебра и индия в пропорции 1 : 2.

Твердость синтезированных интерметаллидов измерена на приборе ПМТ-3. При этом твердость фазы Ag_2In составила 222 кгс/мм^2 при нагрузке 50 г. С большим трудом среди синтезированных образцов в препарате было найдено скопление зерен размером 12 мкм нужной нам фазы AgIn_2 , на котором удалось один раз измерить твердость, которая составила 80 кгс/мм^2 при нагрузке 5 г. По табличным данным (Минералогические таблицы..., 1981) твердость природного самородного индия $H = 150 \text{ кгс/мм}^2$. Измерения твердости

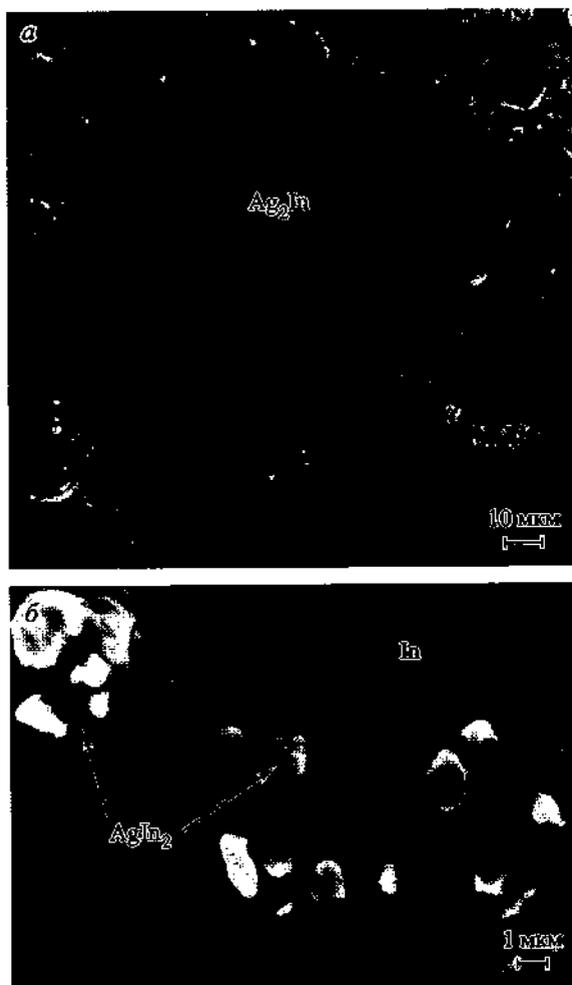


Рис. 2.3.4. Отожженный сплав серебра и индия в пропорции 1 : 2.

металлического In показали результаты, отличающиеся от справочных, твердость составила 6 кгс/мм². Это более правильно, поскольку индий легко царапается ногтем, его твердость приближается к твердости талька.

Дисперсия отражательной способности (R) изучалась на спектрофотометре МСФП-2 (диафрагма 0.06 мм, диаметр зонда 0.025 мм, эталон — металлическое серебро). Препаратами для измерения отражательной способности фазы $AgIn_2$ служили пленки, напыленные в вакууме (10^{-5} атм), толщи-

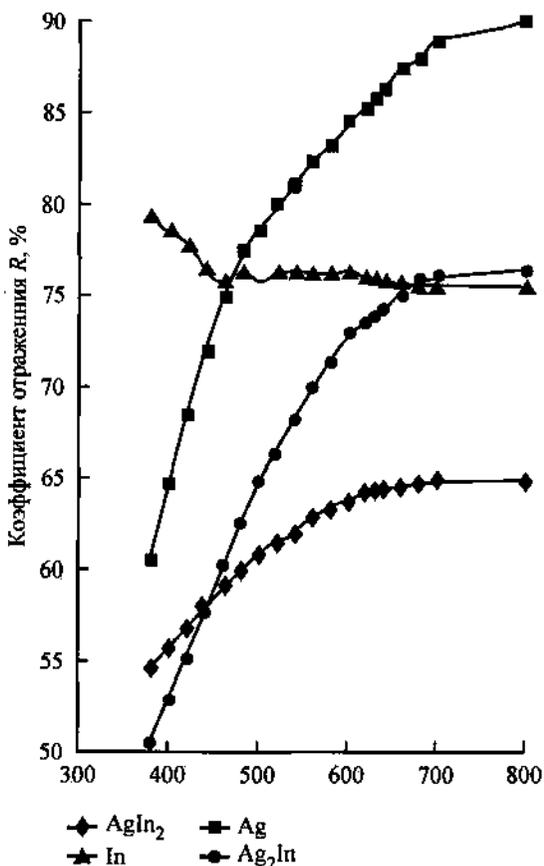


Рис. 2.3.5. Спектры отражения фаз Ag_2In , AgIn_2 и металлов Ag , In .

ной 600 и 1200 Å. При этом значения R препаратов обеих пленок совпадают в области длин волн 500—800 нм, а в области 380—480 нм отличаются. Пленка толщиной 1200 Å имела значения коэффициентов отражения на 1—3 % больше, чем пленка толщиной 600 Å. Значения коэффициентов отражения фазы AgIn_2 изменяются в пределах от 54.7 до 64.8 % для длин волн от 380 до 800 нм. Кривая дисперсии отражения имеет аномальный характер, R возрастает от фиолетовой к красной области спектра. Значения коэффициентов отражения фазы Ag_2In изменяются в пределах от 50.5 до 76.3 %. Кривая дисперсии отражения также носит аномальный характер (рис. 2.3.5). В диагностических целях изучалась реак-

ция фазы AgIn_2 , которая была получена методом напыления, со стандартными реактивами. Было выявлено, что фаза AgIn_2 растворяется в HNO_3 , «царской водке» и хромпике, насыщенном HNO_3 , т. е. растворяется только в реактивах, содержащих азотную кислоту.

В результате экспериментов были синтезированы и изучены свойства соединений Ag—Cu—In , которые также могут быть встречены в хромовых рудах. Генетикоинформационное значение находки фазы AgIn_2 в хромовой руде определяется тем, что она косвенно указывает температуру серпентинизации хромовых руд ниже 160°C .

2.4. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОФАЗЫ

Прежде всего следует определиться с понятием «нанофаза». Учитывая общепринятое понимание термина «фаза», в нашем толковании нанофазой называется совокупность однородных частей системы одинаковых по термодинамическим свойствам, ограниченных от других частей поверхностью раздела и имеющих наноразмерную протяженность хотя бы в одном измерении.

В настоящее время известно о существовании 18 модификаций углерода, которые, согласно современной классификации (табл. 2.4.1), разделяются на четыре типа веществ по степени гибридизации электронных областей атома углерода (sp^3 — алмазный, sp^2 — графитовый, sp — карбиновый, sp^x — промежуточный) и три класса по степени упорядочения (кристаллический, аморфный и молекулярноподобный) (Шумилова, 20026).

К углеродным модификациям, которые уже по своему определению могут считаться нанофазами, относятся аморфные — алмазоподобный углерод, графитоподобный углерод, карбиноподобный углерод, а также молекулярноподобные — фуллерены, нанотрубки, наночастицы. Кроме того, к углеродным нанофазам могут быть отнесены наноразмерные обособления стеклоподобного углерода (шунгитового углерода).

Распространение углеродных нанофаз в природе исследовано еще очень слабо. На данном этапе следует отметить, что из перечисленных нанофаз все, кроме нанотрубок, были обнаружены в природных условиях.

Конституционные особенности, физико-химические свойства и некоторые другие аспекты рассматриваемых углеродных нанофаз были отчасти рассмотрены в работе, посвящен-

Таблица 2.4.1
 Модификации углерода (Шумилова, 2002)

Класс упорядоченности	Тип гибридизации электронных областей атома углерода			
	sp^3	sp^2	sp	sp^{x**}
Кристаллические вещества	Алмаз*	Гексагональный графит	Чаоит	Фуллерит
	Лонсдейлит	Ромбический графит	α -карбин	
	Квазиодномерный алмаз	Кубический графит	β -карбин	
Аморфные вещества	Алмазоподобный углерод	Графитоподобный углерод (турбостатный углерод)	Карбиноподобный углерод	Стеклоподобный углерод
Молекулярные и молекулярноподобные замкнутые слои		Наночастицы Нанотрубки		Фуллерены Ультратонкие нанотрубки

* Модификации, выделенные полужирным шрифтом, относятся к минеральным видам, утвержденным Международной минералогической ассоциацией (по данным на 2002 г.).

** $1.15 < x < 1.85$ и $2.15 < x < 2.85$ при значениях x , близких к целочисленным ($1.00 \leq x \leq 1.15$; $1.85 \leq x \leq 2.15$; $2.85 \leq x \leq 3.00$), степень гибридизации считается дискретной и относится соответственно к sp -, sp^2 -, sp^3 -типам.

ной описанию всего многообразия модификаций углерода (Шумилова, 2002б). Тем не менее системный анализ углеродных веществ именно наноразмерной величины представляет актуальное значение в связи с растущим научным и индустриальным интересом в отношении наноматериалов.

Алмазоподобный углерод (АПУ) характеризуется мелкими кластерами углерода (менее 10 нм) с sp^3 -гибридизацией атомов углерода.

Значения функции радиального распределения для синтетического АПУ — $r_1 = 0.153$ нм, $r_2 = 0.252$ нм, координационное число — 3.70 (Kelires, 1992). Данная фаза имеет характерную линию в спектре комбинационного рассеяния — 1332 cm^{-1} . Максимум в спектрах электронной низкоэнергетической спектроскопии синтетического АПУ — $E = 34.2$ эВ, плечо — 26.0 эВ (Hisako et al., 1995).

Алмазоподобный углерод обладает высокой твердостью, существенно более 30 ГПа (установлено для природного АПУ), его удельный вес составляет 3.2 г/см³ (установлено для синтетического АПУ) (Kelires, 1992). Согласно исследованным нами оптическим свойствам природной разновидности, АПУ прозрачен, бесцветен, обладает аномальной оптической анизотропностью агрегатов кластеров, при вращении предметного столика не погасает, в скрещенных николях имеет лимонно-желтую окраску. Показатель преломления высокий — $n \gg 1.7$.

Аморфный алмазоподобный углерод был синтезирован в виде пленок (Kelires, 1992). Его аналог природного происхождения может образовывать относительно изометричные микроскопические зерна, состоящие из множества кластеров АПУ. Алмазоподобный углерод был впервые обнаружен нами в природе среди метаморфических алмазов (рис. 2.4.1) и является крайне неупорядоченной структурной разновидностью последних (Шумилова, 1996).

АПУ может иметь практическое значение, аналогичное микроалмазам, используемым в технических целях, и при решении минералогических и геологических задач, связанных с поисками коренных алмазов и определением термодинамических параметров образования геологических объектов.

Графитоподобный углерод (турбостатный углерод). Этот структурный тип углерода состоит из графеновых слоев, которые не находятся в кристаллографическом соответствии друг с другом. Число углеродных гексагонов составляет око-

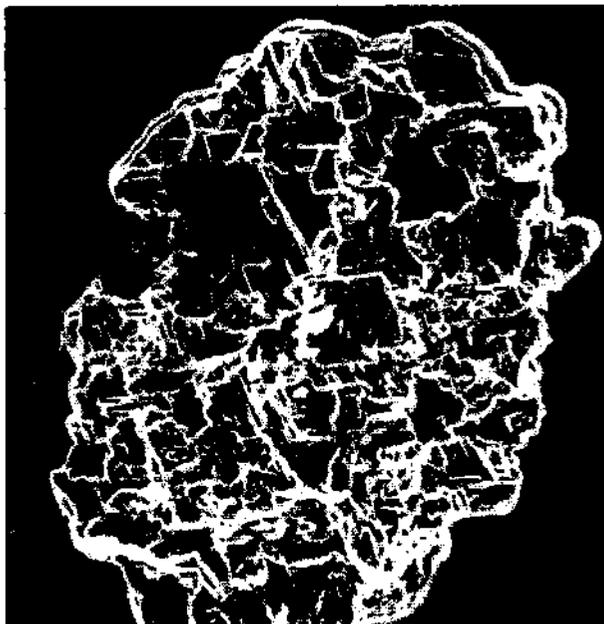


Рис. 2.4.1. Зерно аморфного алмазоподобного углерода, размер в поперечнике 10 мкм (Кумдыкольское месторождение, Казахстан), данные сканирующей электронной микроскопии (аналитик В. Н. Филиппов).

ло 600 (Убеллоде и др., 1965), расстояние между соседними слоями атомов 0.34 нм (рис. 2.4.2). Графитоподобный углерод часто образуется при синтезе углеродных фаз и присутствует в природных графитах разного генезиса. В минералогии он больше известен как «D-графит» и широко распространен в объектах осадочного, метаморфического, магматического и метасоматического генезиса.

Физические свойства графитоподобного углерода как собственной фазы практически не изучены, поэтому области его использования не определены, можно лишь предполагать возможность его использования при изготовлении красок.

Карбиноподобным углеродом является аморфное углеродное вещество, характеризующееся цепочечным структурным мотивом, обеспечивающимся двойными (β -модификация) или чередующимися тройными и одинарными (α -модификация) связями между атомами углерода (рис. 2.4.3).

В более ранних публикациях мы не различали карбин кристаллический и карбин аморфный либо использовали тер-

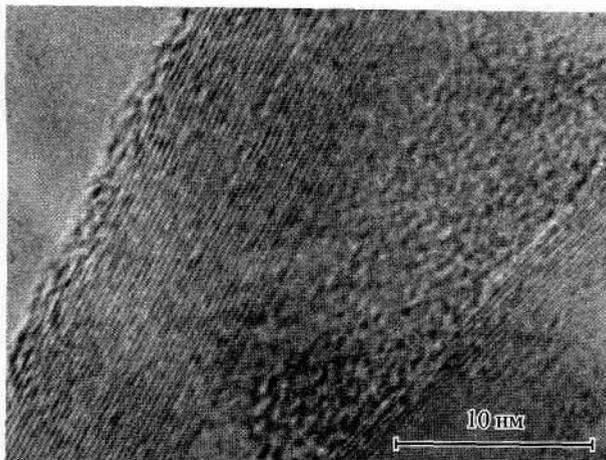


Рис. 2.4.2. Изображение графитоподобного углерода по данным высококоразрешающей трансмиссионной электронной микроскопии (получено проф. Дж. Акай).

мины «кристаллический карбин» и «аморфный карбин». Согласно современной классификации для обозначения кристаллического вещества, применяется термин «карбин», для аморфного (с отсутствующим дальним порядком) — «карбиноподобный углерод». Описываемый нами β -карбиноподобный углерод был синтезирован при атмосферном давлении из жидкой фазы путем дегидрогенизации поливинилиденгалогенидов (Кудрявцев, Шумилова, 2000).

Синтетический карбиноподобный углерод представляет собой вещество коричневого цвета, состоящее из плотно упакованных табличчатоподобных обособлений размером 5–20 мкм с параллельно-, веерообразно- и извилистоволокнистой фибриллярной морфоструктурой поверхности (рис. 2.4.4), которые при оптических исследованиях в скрещенных николях проявляют радиально-лучистое строение.

ИК-спектр данной модификации характеризуется собственной широкой полосой $1500\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ с минимумом 1650 см^{-1} и интенсивными дополнительными полосами в области $500\text{--}900$, 3000 и слабой полосой $3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, соответствующими конечным группам углеродных цепей C—H, C_3 , =C—H, —OH.

В природных условиях установленные находки карбиноподобного углерода пока являются редкими. Нами впервые были обнаружены самостоятельные карбиноподобные (полу-

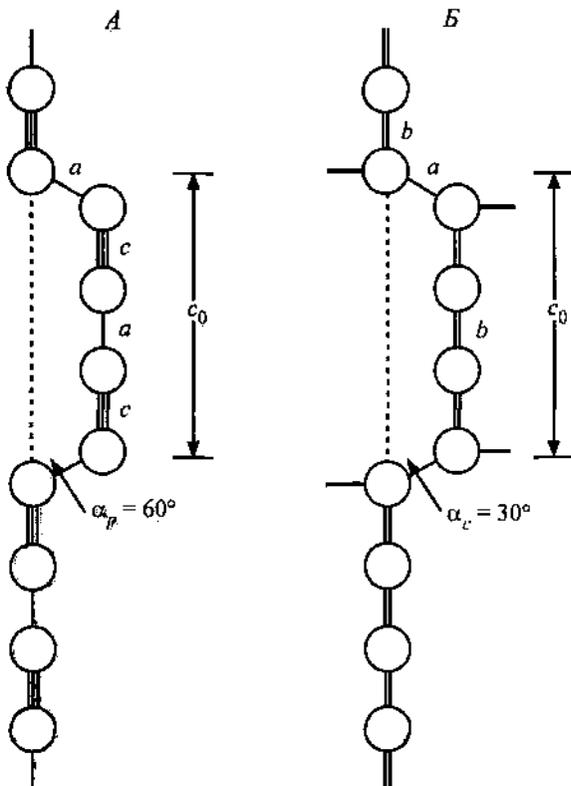


Рис. 2.4.3. Строение карбиновых цепей (Кудрявцев и др., 1996).

аморфные) формы в эклогитизированных гнейсах Шумихинского комплекса (Средний Урал) (Шумилова, 20026). В данном объекте обнаружены многочисленные зерна карбиноподобного углерода, содержание которого составляет 0.п % по объему на исходную породу. Исследованные частицы карбиноподобного углерода имеют черную окраску, практически не блестят или характеризуются слабым жирным блеском, как правило, они имеют размеры около 100 мкм и относятся к легкой фракции ($2.3 < \rho < 2.43 \text{ г/см}^3$).

Выделены два типа карбиноподобного вещества по морфоструктурным признакам — волокнистовидное и стекловидное.

Волокнистовидные образования сложены плотно упакованными вытянутыми и изогнутыми вкрест удлинению слоями, что придает частицам столбчатый облик. Это также хо-

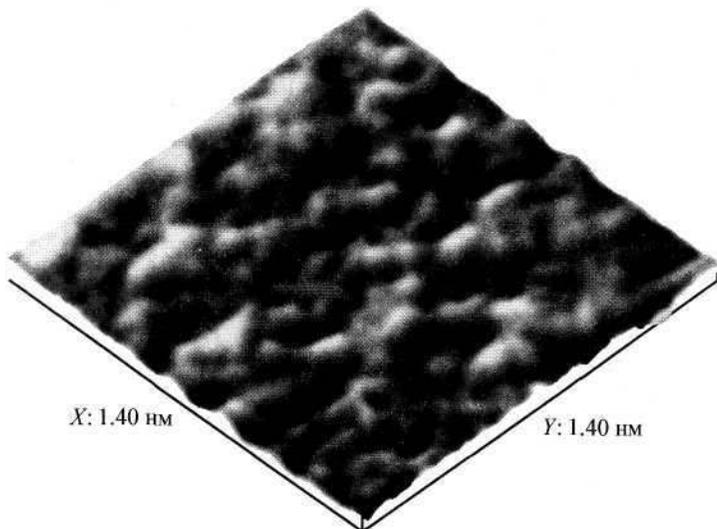


Рис. 2.4.4. Фибриллярное строение карбиноподобного углерода по данным атомно-силовой микроскопии (аналитик Е. А. Голубев).

рошо проявляется при исследовании с помощью высоко-разрешающей трансмиссионной электронной микроскопии (рис. 2.4.5). При раздавливании такие зерна легко распадаются на «волоконца». Кроме параллельно-волокнистovidных встречаются и спутанно-волокнистovidные зерна.

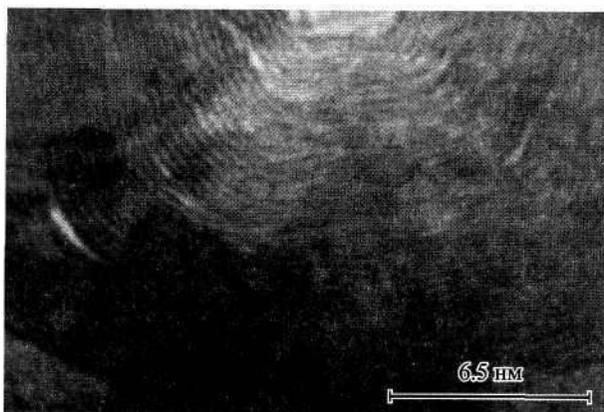


Рис. 2.4.5. Изображение волокнистovidного карбиноподобного углерода по данным высоко-разрешающей трансмиссионной электронной микроскопии (получено проф. Дж. Акаи).



Рис. 2.4.6. Внутреннее строение стекловидного карбиноподобного углерода по данным высокоразрешающей трансмиссионной электронной микроскопии (получено проф. Дж. Акай).

Частицы стекловидного карбиноподобного углерода по окраске и блеску выглядят аналогично волокнистовидному, но характеризуются другими морфологическими особенностями. Они имеют преимущественно изометрично-неправильную форму, как правило, с гладкой поверхностью и стекловидным изломом. Морфологические особенности хорошо отражают особенности внутреннего строения данной разновидности, имеющего элементы стеклоподобного состояния (рис. 2.4.6).

Обнаруженные в Шумихинском комплексе карбиноподобные вещества имеют полуморфное строение, выражающееся малочисленным набором линий на дебаеграммах. Волокнистовидный карбиноподобный углерод характеризуется только двумя линиями — 0.415 нм (интенсивность 10 баллов) и 0.303 нм (1); стекловидный имеет пять отражений — 0.427 нм (10), 0.362 нм (1), 0.322 (2), 0.1455 нм (2), 0.1443 нм (1).

Элементный состав данных карбиноподобных образований исследован с помощью волнового спектрометра MICRO-SPEC, энерго-дисперсионного спектрометра LINK (аналитик В. Н. Филиппов) и элементного анализатора EA1110 (CHNS-O) (аналитик А. М. Естафьева). Установлено, что образцы содержат примесь водорода до 3 % и серы до 0.п %. Обнаруженный природный карбиноподобный углерод реагирует с бромсодержащими соединениями. При контакте

с тетрабромметаном он адсорбирует бром, содержание которого при этом может достигать 7 % в приповерхностной зоне образца. Реакция с бромом является качественным признаком присутствия двойных и тройных связей в веществе.

Термические характеристики исследованы с помощью DERIVATOGRAPH-Q-1500D (аналитик Г. Н. Модянова). Термическое окисление карбиноподобного углерода начинается при температуре 360°C, максимум экзотермического эффекта соответствует 510 °С.

Несмотря на то что эти находки карбиноподобного углерода на данный момент являются редкостью, теоретически они могут быть достаточно широко распространены, в частности в природных твердых битумах с высоким содержанием углерода. Кроме того, они могут быть обнаружены среди неграфитизирующихся углеродных веществ с высоким содержанием двойных и тройных связей между атомами углерода. Проблема обнаружения данных форм углерода в природе связана с недостаточной информированностью минералогов не только о свойствах и методах диагностики, но и о самом существовании карбиноподобного углерода.

Диагностика карбина и карбиноподобного углерода имеет ряд технических сложностей, связанных с использованием высокоэнергетических методов, применение которых часто приводит к трансформации карбина в другие фазы углерода. После длительных исследований мы пришли к выводу, что наиболее щадящими приемами обнаружения карбина и карбиноподобных природных веществ являются низкоэнергетические спектроскопические методы, такие как ИК-спектроскопия и низкоэнергетическая рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, оже-спектроскопия, которые желательно использовать в совокупности с другими традиционными методами исследования углеродных веществ.

Практическое использование карбиноподобного углерода, по всей видимости, аналогично карбину. Карбиновые материалы в связи с уникальными свойствами могут широко использоваться в различных областях, включая микроэлектронику на моноуглеродной основе, термоядерный синтез, получение чистых алмазов без металлических примесей. Учитывая высокую биологическую совместимость и нетоксичность карбина, особенно важное значение имеет его применение в медицинских технологиях. Карбиноподобный углерод уже сегодня нашел свое неопределимое приложение при из-

готовлении неотторгающихся прочных шовных нитей для покрытия трущихся поверхностей искусственных суставов, а совсем недавно он начал использоваться и в офтальмологии. Перспективным является его использование в урологии и стоматологии (Кудрявцев и др., 1993).

Таким образом, карбиноподобные вещества являются уникальными технологическими материалами, при обнаружении их в природе в больших количествах они могут стать важным стратегическим сырьем.

Фуллерены — многоатомные молекулы углерода C_p , где $p \geq 60$. Известны фуллерены C_{60} , C_{70} , C_{72} , C_{78} , C_{82} . Теоретически предполагается возможность существования молекул C_{140} , C_{168} , C_{192} , C_{216} . Термин «фуллерен» был введен в честь архитектора Бакминстера Фуллера, в некоторых первых работах он приводится как бакминстерфуллерен, впоследствии прижилось его краткое название.

Наиболее изучен фуллерен C_{60} . Он состоит из сопряженных гексагональных и пентагональных кольцообразно связанных атомов углерода, образующих замкнутую сферообразную молекулу (усеченный икосаэдр, рис. 2.4.7) диаметром 0.71 нм, толщина оболочки составляет около 0.1 нм. Длина связи С—С в Пентагоне — 0.143 нм, в гексагоне (общая для двух гексагонов) — 0.139 нм (Мастеров, 1997; Новгородова, 1999).

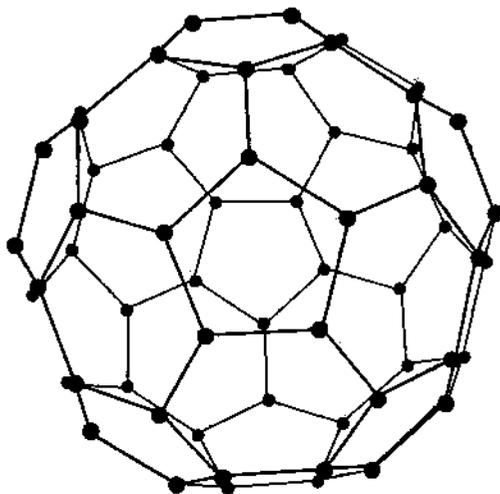


Рис. 2.4.7. Строение молекулы фуллерена C_{60} (Мастеров, 1997).

Фуллерены характеризуются промежуточной гибридизацией, например $C_{60} - sp^{2.3}$ (Вяткин и др., 1996).

Образуя кристаллическое вещество, фуллерены формируют молекулярные кристаллы — фуллериты (рис. 2.4.8).

В опубликованной литературе периодически появляются сообщения о находках фуллеренов в природе. Наиболее широко известна информация о фуллеренах в карельских шунгитах вплоть до определенных содержаний — $<10^{-3} \%$ (Мастеров, 1997; Buseck et al., 1992). Однако альтернативными исследованиями фуллерены в данных образованиях обнаруживаются не всегда (Слодкевич и др., 1999). Это может быть связано с синтезом фуллеренов в процессе сложной пробоподготовки анализируемого вещества к анализу или при проведении самого анализа с использованием высокоэнергетических излучений. Правдоподобность сведений о наличии фуллеренов в карельских шунгитах до сих пор остается дискуссионной, в том числе по признанию самих карельских геологов (Филиппов, 2001), но даже в случае правомочности находки фуллеренов в связи с карельскими шунгитами содержания фуллеренов в них столь низкие (менее 1 ppm), что не могут иметь промышленного значения. Предполагается лишь, что шунгитовое вещество может быть использовано для синтеза из него фуллеренов (Филиппов, 2001), однако эффективность такого процесса по сравнению с другими методами производства фуллеренов еще не определена. Тем не менее имеются опасения, что сложное структурное состояние шунгитового углеродного вещества, характеризующееся присутствием углерода с широким диапазоном гибридных состояний, может предопределить неуправляемый процесс синтеза.

Кроме карельского шунгитового фуллеренсодержащего объекта, имеются сообщения о находках фуллеренов в принципиально иных геологических условиях: в графитизированном и флогопитизированном шпинелевом перидотите (Южный Гиссар, Таджикистан) (Новгородова, 1999); в графитах мафит-ультрамафитового плутона Бени-Бушера (Марокко); в биогенном углеродистом веществе стекловатой матрицы зювитов астроблемы Садбери (Канада); в метаморфизованных углях на контакте с лампроитовой дайкой (Чукотка) (Слодкевич и др., 1999); в продуктах, образованных вследствие удара молнии (фульгуритах) (Daly et al., 1993).

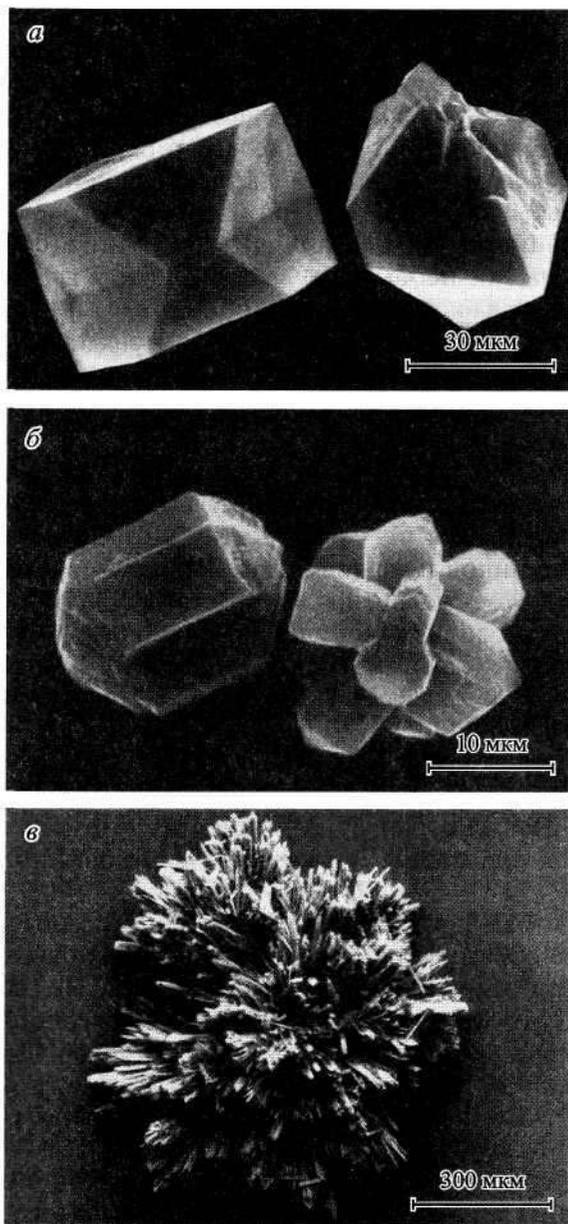


Рис. 2.4.8. Кристаллы фуллеритов.
a — фуллерит C₆₀; *б* — фуллерит C₇₀; *в* — фуллерит C₆₀ + C₇₀.

Природные выделения фуллеренов в составе кристаллической модификации фуллерита наиболее подробно были изучены М. И. Новгородовой (1999), которая на примере исследованного углеродного вещества графитизированного и флогопитизированного шпинелевого перидотита (Южный Гиссар, Таджикистан) установила, что особенностью проявления фуллерита в установленном объекте является его тесная совокупность с графитом, что приводит в образованию морфологически необычных выделений в виде лент, полых футляров, псевдокристаллических многогранников из мелких полых глобул. Следует заметить, что данные образования становятся заметными при наблюдении методом сканирующей электронной микроскопии только в режиме катодolumинесценции.

Применение фуллеренов основывается на возможности их легирования атомами различных элементов, что позволяет создавать вещества со свойствами от диэлектриков до сверхпроводников и от диамагнетиков до ферромагнетиков. Считается, что фуллерены могут стать основой электронных приборов нового поколения (Мастеров, 1997). Активное внедрение синтетических фуллеренов в промышленные отрасли тормозится высокой себестоимостью их производства.

Нанотрубки были открыты в 1991 г. японским ученым С. Иджима, и уже сейчас они очень интенсивно изучаются учеными разных стран. Предполагается, что использование нанотрубок приведет к смене микроэлектроники нанoeлектроникой.

Нанотрубки представляют собой монослойные или многослойные образования, свернутые из графеновых слоев, закрытые или открытые в торцевых участках. На боковой поверхности атомы углерода располагаются в вершинах шестигранников, а в торцевых областях могут образовывать и пятиугольники, и треугольники. Однослойные трубки имеют диаметр 0.9 нм, чаще всего они образуют коаксиальные цилиндры (Мастеров, 1997).

Характерное волновое число в спектрах комбинационного рассеяния нанотрубок — 1580 см^{-1} , межслоевое расстояние — $\geq 0.335 \text{ нм}$.

Синтез нанотрубок осуществляется в условиях давления, близкого к вакууму, и высокой температуры (1000—1500 °С) в инертной среде.

В природе нанотрубки на данный момент еще не были обнаружены.

Появились сведения о синтезе *ультратонких нанотрубок* с диаметром менее 0.462 нм (Бржезинская, 1999). Согласно особенностям электронного строения слагающих их атомов углерода, они имеют промежуточную степень гибридизации и в современной классификации относятся к соответствующему типу (табл. 2.4.1). При этом диаметр трубки, равный 0.462 нм, является критическим при переходе от sp^2 -гибридизации к гибридизации промежуточного типа. Считается, что ультратонкие нанотрубки обладают особенно уникальными свойствами.

Стеклоподобный углерод. Синтезированная фаза известна под названием стеклоуглерод, его природным структурным аналогом является шунгит, или шунгитовый углерод (Органическое..., 1994), при описании высших антраксолитов речь также идет о веществе, имеющем аналогичные свойства и структурный мотив (Пеньков, 1996).

Применительно к затрагиваемой теме углеродных нанофаз следует, как указывалось выше, иметь в виду частицы стеклоподобного углерода, имеющие нанометрическую размерность. В этом смысле синтетический наноразмерный стеклоподобный углерод нигде в публикациях не рассматривался. В то же время имеются теоретические предпосылки широкого распространения его природного наноразмерного аналога в виде тонкодисперсных углеродных частиц в осадочных и метаморфических породах, о чем косвенно свидетельствуют многочисленные сведения о наличии шунгитового углерода в указанных типах пород. Тем не менее данная проблема на настоящий момент является практически неизученной.

В рамках описываемой проблемы мы считаем необходимым затронуть конституционные проблемы стеклоподобного углерода, которые являются характерными как для макро-, так и для наночастиц данной фазы.

Особенности внутреннего строения стеклоуглерода изучены по совокупности сведений о морфоструктуре, данных просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, рентгеновских и спектроскопических данных.

Синтетический стеклоуглерод проявляет упорядоченную глобулярную надмолекулярную структуру с фиксированным размером глобул (рис. 2.4.9). Природный стеклоподобный

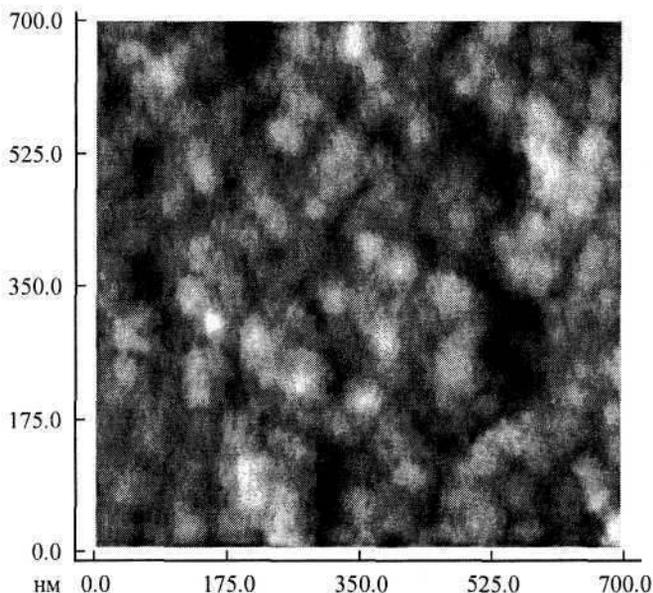


Рис. 2.4.9. Глобулярное строение ровного участка поверхности скола стеклоуглерода по данным атомно-силовой микроскопии.

углерод имеет более рыхлое строение (рис. 2.4.10), он построен из глобул различных размеров, которые могут иметь вытянутую форму. Детально строение шунгита было исследовано В. В. Ковалевским и Е. А. Голубевым (Голубев, 2000; Органическое..., 1994). Согласно последним представлениям о внутреннем строении шунгита, глобулы стеклоподобного углерода имеют многослойное луковичное строение. Оболочки представляют собой замкнутые или изогнутые графеновые слои с расстоянием между ними порядка 0.340 нм.

По данным оже-электронной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, стеклоуглерод содержит не только близкий к sp^2 -углерод, но и существенную долю углерода, близкого к sp -состоянию. При этом часть углерода находится в гибридном состоянии, при котором степень гибридизации находится в пределах $sp^{1.66}—sp^{1.83}$ в зависимости от температуры образования стеклоуглерода (Песин, 1998). Имеются сведения о наличии в стеклоуглероде sp^3 -гибридизированных областей (Песин, 1996), но, вероятнее всего, в последнем случае речь идет о гибридных состояниях, близких к sp^3 -гибридизации.

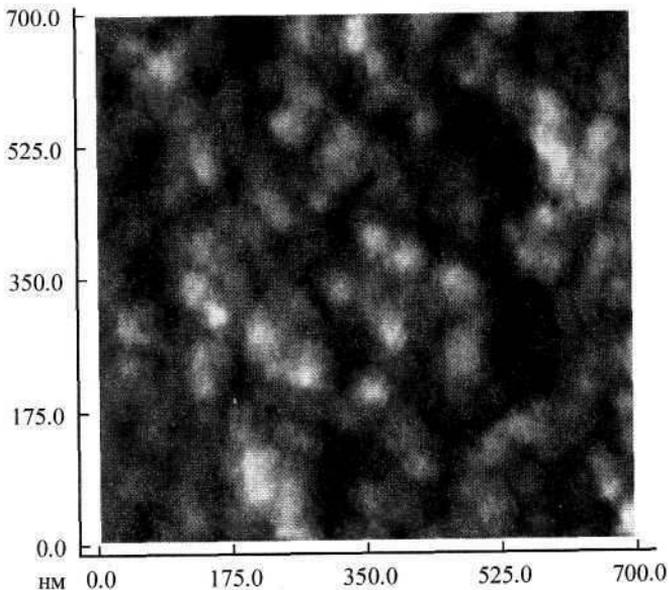


Рис. 2.4.10. Глобулярное строение природного стекловидного углерода по данным атомно-силовой микроскопии (шунгит, месторождение Шуньга).

Имеющиеся экспериментальные данные и теоретические предпосылки позволяют представить на данный момент следующую модель строения стеклоподобного углерода (рис.2.4.11). Последний образуется совокупностью многослойных глобул или псевдоглобул, образованных графеновыми замкнутыми или изогнутыми слоями, в которых углерод имеет гибридизацию, близкую к sp^2 -состоянию. Пространство между глобулами заполнено углеродным веществом, находящимся в состоянии собственно стекла, представленного углеродом в гибридном состоянии sp^x , где x — переменная величина.

Исследования внутреннего строения стеклоуглерода, проведенные с помощью высокоразрешающей трансмиссионной электронной микроскопии, подтвердили присутствие в нем многослойных криволинейных и беспорядочно расположенных структурных элементов (рис. 2.4.12).

Вероятно, что в зависимости от особенностей надмолекулярного строения и степени гибридизации sp^x стеклоуглерод обладает широкими пределами ряда свойств, которые су-

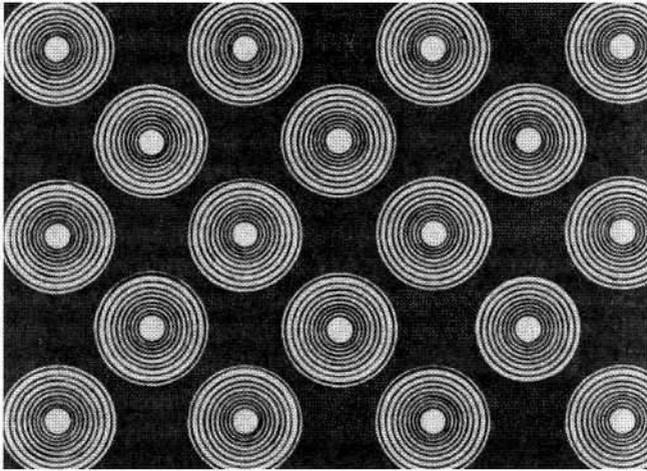


Рис. 2.4.11. Структурная модель стеклоподобного углерода. Белый цвет — глобулы, имеющие луковичное строение; черный цвет — промежуточное пространство, заполненное углеродным стеклом.

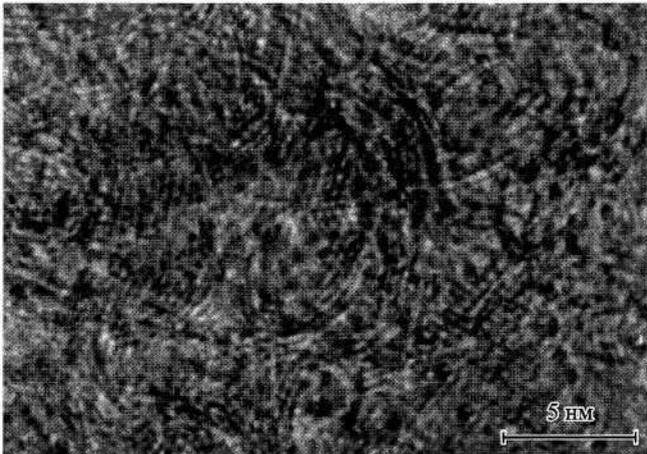


Рис. 2.4.12. Внутреннее строение стеклоуглерода по данным высоко-разрешающей трансмиссионной электронной микроскопии (получено проф. Дж. Акаи).

щественно зависят от условий образования. В данной работе мы приводим лишь некоторые сведения, которые могут дать только общее представление о физических характеристиках данной аллотропной фазы.

Из физико-химических свойств и диагностических характеристик стеклоподобного углерода отметим лишь некоторые, установленные для макроколичества вещества, которые могут быть присущи данной фазе и в наноразмерной субстанции.

Стеклоподобный углерод характеризуется сильной химической стойкостью, он выдерживает многократную обработку расплавами щелочей (KOH, NaOH), при температуре 700 °С начинает интенсивно окисляться в атмосфере кислорода воздуха.

Спектр комбинационного рассеяния стеклоуглерода содержит две широкие полосы с максимумами 1360 и 1600 см⁻¹, которые могут характеризоваться различным соотношением интенсивностей от 0.3 до 1.5 (Ismat Shan et al., 1995; Marayama et al., 1994).

Параметр Cls-спектра остовных электронов по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии — 285.00—285.5(±002) эВ. Характерные максимумы в рентгеновских фотоэлектронных спектрах — 1, 12, 16, 24 эВ. Наиболее ярко данная тонкая структура в спектрах проявляется при термической обработке, при которой спектр приобретает более ярко выраженную дискретность (Песин, 1996).

Практическое значение приобрел как синтетический стеклоуглерод, так и природный стеклоподобный углерод. Синтетический стеклоуглерод производится на промышленном уровне, используется в качестве химически термостойкого материала. Природный (шунгит) используется в антикоррозионной технике в виде порошкообразных химически стойких наполнителей в мастичных и лакокрасочных составах, а также в качестве наполнителя в полимерных, полимер-силикатных составах и силикатобетонах. Породы с тонкодисперсным шунгитом используются в качестве адсорбента и в медицинских целях для изготовления мазей и грязевых ванн. Кроме того, шунгитсодержащие породы используются для изготовления красок и облицовочного материала (Шунгиты..., 1975).

Возможности практического использования наноразмерного стеклоподобного углерода еще не исследовались.

К нанофазам можно также отнести мельчайшие частицы алмаза, которые являются неотъемлемой составной частью хондритов — наиболее примитивного метеоритного вещества. Содержание *наноалмазов* в них близко к постоянному и составляет около 0.1 %. Количественное отношение наноалмазов к массе свободного углерода в углистых хондритах тоже является величиной постоянной — 2–3 % (Вальтер и др., 1992). Предполагается, что образование наноалмазов в метеоритах может быть результатом космического и земного ударного метаморфизма (Вдовыкин, 1967; Юдин, Коломенский, 1987).

Наноалмазы метеоритов тесно связаны с другими углеродными фазами, в частности с графитом и лонсдейлитом, формирование последнего также связывается с ударным метаморфизмом. Лонсдейлит образует псевдоморфные тонкодисперсные выделения по кубооктаэдрическим кристаллам алмаза. Графит, выделенный из метеоритов, отличается от земного исключительной химической чистотой, при этом не отличается по своим структурным характеристикам от земного аналога (Юдин, Коломенский, 1987). Кроме того, в полифазных углеродных сростках метеоритов встречаются каоит и аморфный углерод (Вдовыкин, 1967).

Морфологически наноалмазы хондритов не проявляют какой-либо определенной формы. Размеры их колеблются в пределах 0.4–6.8 нм до 1 мкм (Вдовыкин, 1967), что обуславливает их меньшую термическую устойчивость по сравнению с крупными кристаллами. Изотопный состав углерода относится к аномально легкой фракции 30.8–38.0 ‰, в то же время имеется предположение, что эта величина составляет даже 261.0 ‰. Изотопный состав сопутствующего алмазу углерода графита имеет отличные значения — порядка 15 ‰. Также обращает на себя внимание сильное расхождение изотопных данных азота алмазов и графита (соответственно 15–20 по отношению к 574–1000 ‰). Данные обстоятельства противоречат возможности образования наноалмазов хондритов вследствие ударного процесса, и А. А. Вальтер предполагает, что наноалмазы могут быть составной частью межзвездной пыли (Вальтер и др., 1992).

Практического значения наноалмазы в хондритах не имеют и представляют только научный интерес. В настоящее время известны находки алмазов в углистых (С 3V, С1, С М2), обыкновенных (LL 3.4, H/L 3.6, H 3.9) и энстатитовых (EH 3.

ЕН 3.46 ЕН 5) хондритах, в зависимости от уменьшения содержания углерода в хондритах уменьшается и содержание коллоидных алмазов (Вальтер и др., 1992).

Распространение углеродных наночастиц в природе и перспективы использования. Имеющейся на данный момент информации явно недостаточно для суждения о масштабности и особенностях распространения углеродных наночастиц в земной коре в целом, для этого необходимы специальные исследования.

Проведенный анализ термодинамических особенностей существования атома углерода и экспериментально воспроизведенных возможностей формирования различных модификаций углерода (Шумилова, 2003) в совокупности с минералогическими исследованиями показывает, что, вопреки бытующему мнению о широкомасштабном проявлении только графитовой минерализации, могут быть также существенно распространены вещества с алмазным и карбиновым типами гибридизации (табл. 2.4.2). В распространении последних, по нашему мнению, большую роль скорее всего играют именно наночастицы.

Среди перечисленных углеродных наночастиц в настоящее время большое практическое значение имеют фуллерены и нанотрубки. Поскольку нанотрубки в природных объектах еще не были обнаружены, то проблема использования касается только фуллеренов. Индустриальное значение природных фуллеренов в настоящее время остается проблематичным ввиду их очень низких содержаний в установленных объектах и в целом в связи со слабой изученностью природных углеродных объектов на предмет оценки возможного присутствия в них наночастиц как возможного полезного ископаемого.

Анализируя проявления природных углеродных наночастиц с целью вовлечения их в практическое использование, следует непременно учитывать сложность раскрытия и обогащения наночастиц. Данное обстоятельство относится не только к углеродным, но и ко всем другим видам природных наночастиц, находящихся в рассеянном виде.

Современные промышленные способы обогащения позволяют извлекать тонкие частицы размерностью 100–40 мкм методом флотации, менее 10 мкм — методом флотации тонких шламов, менее 25 мкм — методом селективной гидрофобной коагуляции (Yoon et al., 1992). Однако возможность

Таблица 2.4.2

Спектральные характеристики углерода в природных графитах
(положение и ширина линии — в эВ, интенсивность пика — в долях максимума) (Шумилова, 2002)

№ п/п	Образец		Спектральная особенность								Тип гибридизации	
			линия 1s		оже-ли- ния*	валентная полоса						
			$E_{св}$	ШПВ		максимум	$I_{3,5}^{**}$	$Ш_{0,3В}$	ШПВ	$Ш_{0,7В}$	основной	дополни- тельный
1	Кумдыкольское месторождение	Графит	284.82	3.19	271.1	17.40	0.25	23.5	21.3	8.71	sp ³	sp ²
2	Шумихинский комплекс	Графит	285.56	3.29	272.1	16.67	0.15	24.5	15.3	12.1	sp ²	sp ¹
3	Неркаюский комплекс	Кероген	285.29	3.17	275.1	17.67	0.16	17.5	14.2	9.5	sp ² , sp ¹	sp ³
4		Кероген	285.02	3.29	270.6	15.3	0.08	15.9	12.6	9.6	sp ¹	sp ³
5		Кероген	285.19	3.08	275.1	16.34	0.16	18.2	14.6	10.4	sp ²	sp ¹ , sp ³
6		Кероген	285.81	3.75	271.6	14.0	0.18	16.1	12.5	6.9	sp ²	sp ³
7	Хараматалоуский комплекс	Кероген	285.19	3.12	275.6	15.67	0.19	18.4	15.1	10.4	sp ³	sp ² , sp ¹
8	Хабарнинский массив	Кероген	285.54	3.46	271.1	15.0	0.20	17.3	15.2	10.0	sp ²	sp ³
9	Прибайкальская зона метасоматитов	Графит	284.75	3.52	271.6	16.0	0.22	17.1	13.9	9.2	sp ² , sp ³	—
10		Графит	284.79	3.04	276.1	17.67	0.11	17.0	13.0	9.2	sp ²	—
11	Тазказганское месторождение	Графит	285.39	2.99	275.6	17.67	0.10	17.1	16.9	9.1	sp ²	sp ¹

* Положение отрицательного пика в шкале кинетических энергий.

** Интенсивность пика при $E_{св} = 3.5$ эВ в долях интенсивности максимума валентной полосы.

Примечание. $Ш_{0,3В}$ — ширина линии на 0.3 высоты профиля, ШПВ — на полувисоте, $Ш_{0,7В}$ — на 0.7 высоты профиля.

извлечения наноразмерных частиц на данный момент экспериментально еще не исследовалась.

Несмотря на то что к настоящему времени природные углеродные нанофазы пока не нашли своей практической значимости, говорить об их индустриальной бесперспективности еще преждевременно в связи с их слабой изученностью как полезного ископаемого.

Одним из перспективных направлений возможного вовлечения природных углеродных нанофаз в индустриальное использование в ближайшем будущем может быть синтез углеродных материалов на основе природного источника углерода, содержащего естественные затравки. Такое решение исключает необходимость раскрытия и обогащения углеродных наночастиц и может снизить энергозатраты на производство синтетических алмазов.

2.5. НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ МИКРО- И НАНОСТРУКТУРНАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ В ТВЕРДЫХ УГЛЕРОДИСТЫХ ВЕЩЕСТВАХ

Предметом нашего исследования являются природные твердые битумы, под которыми будем понимать природные соединения с углеводородной основой (от высокомолекулярных углеводородов и их сложных смесей до высокоуглеродистых разностей), имеющие твердую консистенцию. Хотя систематика природных битумов на данный момент не является устоявшейся, наиболее распространенные в настоящее время классификации основываются прежде всего на их химическом составе и свойствах. В данной работе мы будем опираться на классификацию, в основе которой лежат разработки В. А. Успенского (Успенский и др., 1964).

Несмотря на то что к настоящему моменту достигнуты определенные успехи в структурных исследованиях, до сих пор в представлениях о строении твердых битумов много неясного. Обычно в их строении многими исследователями выделяются два относительно самостоятельных (в плане влияния на физико-химические свойства) организационных уровня, а именно — молекулярный, в рамках которого описывается геометрическое распределение составляющих твердое тело атомов и молекул, меж- и внутримолекулярные взаимодействия структурных единиц, и надмолекулярный, где изучается форма и размеры более крупных — «надструктурных» — элементов. В качестве граничного критерия для определения молекулярного и надмолекулярного уровней нами используется основное физическое различие молекул и надмолекул, которое заключается в том, что масса надмолекул огромна, и они в отличие от молекул обладают поверхностью (Алесковский, 1990).

С момента обнаружения в природных твердых битумах элементов надмолекулярного строения его исследованию было

посвящено много работ, в частности работы В. Ф. Пенькова, J. P. Dickie, В. Г. Мелкова и А. М. Сергеевой, Н. П. Юшкина, В. В. Ковалевского. В результате в битумах различных классов выявлены и описаны разнообразные надмолекулярные структуры, основными типами которых являются волокнистая и глобулярная. Доминирует представление, что тип надструктуры зависит от соотношения между энергией взаимодействия составляющих надструктурные элементы макромолекул с окружающей средой и энергией внутри- и межмолекулярных взаимодействий (Пеньков, 1983). Если силы внутримолекулярного взаимодействия превышают силы межмолекулярного, то молекулы могут сворачиваться с образованием глобул. Если же внутримолекулярное взаимодействие не превосходит межмолекулярного или взаимодействие со средой значительное, то макромолекулы стремятся развернуться с образованием волокон. Часто на этом процесс структурообразования не останавливается, и последующая агрегация первичных элементов приводит к формированию более сложных надструктур (например, сферолитов, дендритов).

Таким образом, современные представления о многоуровневом строении твердых битумов предполагают наличие ряда структурных уровней, выделяемых по степени ассоциации структурных элементов, например, *макромолекулы → первичные мелкие глобулы → вторичные крупные глобулы и волокна либо макромолекулы → первичные мелкие глобулы → вторичные крупные глобулы и волокна → сферолиты* (Пеньков, 1975).

В литературе часто отмечаются различия в характере надмолекулярного строения разных групп природных битумов. При этом если сравнивать данные ряда работ (Dickie et al, 1969; Пеньков и др., 1972, 1975; Пеньков, 1983, 1996; Мелков, Сергеева, 1990), то можно отметить, что представления их авторов о надмолекулярных структурах слабо преобразованных битумов — асфальтов и асфальтитов — несколько различаются. Например, если, по В. Г. Мелкову и А. М. Сергеевой, представителям этих групп битумов наиболее свойственны «сфероидальные агрегации их надмолекулярных частиц (глобулы)», то В. Ф. Пеньков указывает на их преимущественно волокнистое строение. Изучение надмолекулярных структур керитов показало их большее разнообразие, здесь наряду с глобулярными и волокнистыми отмечаются полосчатые, дендритовые, ленточные и другие надструктуры. Скорее всего, в данном случае на результатах исследований ска-

зывается вполне вероятная зависимость типа надмолекулярной структуры конкретного образца от исходного вещества, минеральной среды и геологических условий формирования. Усложняет сравнение данных также и то, что в публикациях крайне редко приводятся размеры глобул либо волокон и не всегда возможно понять, идет ли речь о первичных надструктурных элементах или же о надструктурах высшего порядка (агрегатах первичных элементов).

Что касается антраксолитов, то для них в целом характерна глобулярная основа надмолекулярного строения (Мелков, Сергеева, 1990; Ковалевский, 1994; Юшкин, 1994), за исключением низших разностей, где преобладает волокнистое строение (Пеньков, 1996). Например, базисным элементом надструктуры высших антраксолитов (шунгитов) является многослойная углеродная глобула величиной ~10 нм. В антраксолитах глобулы часто образуют постройки следующих структурных уровней, например цепочки-волокна или более крупные сфероидальные агрегаты. Дополнительно у низших и средних антраксолитов, так же как и у керитов, отмечается наличие крупных (чаще всего вторичных) полосчатых, волокнистых, дендритовых и прочих структур.

Одним из основных способов изучения надмолекулярного строения служит визуализация морфологических особенностей сколовой либо естественной поверхности, поэтому вышеописанные исследования базировались преимущественно на данных методов прямого наблюдения структуры, прежде всего оптической, а также растровой и просвечивающей электронной микроскопии.

В своих исследованиях мы применяли относительно новые методы высокоразрешающих исследований — методы сканирующей зондовой микроскопии, позволяющие визуализировать наноразмерные структуры при относительной простоте приготовления образцов и минимальном воздействии на их строение (обзор работ в данной области можно найти, например, у Bottomley (1998)). Наиболее существенными особенностями зондовой микроскопии, отличающими ее от других методов микроскопических исследований, являются: а) высокое пространственное разрешение, превышающее аналогичное, например у растровой электронной микроскопии (РЭМ) за счет более высокой рельефной чувствительности, особенно на фазово-однородных участках поверхности; б) получение трехмерного изображения рельефа поверхности; в) воз-

возможность проводить исследования не только в вакууме, но и в газовой и жидкой средах. В работах (Watson & Barteau, 1994; Loeber et al., 1996; Zajac et al., 1997) на примере выделенных растворителями из природных битумов асфальтеновых компонентов было показано, что данный метод применим и для визуализации структурных элементов битумов и битумоидов, однако эти исследования не носили выраженного битуминологического характера. Основной целью перечисленных работ являлась в значительной степени методическая иллюстрация принципиальной возможности использования сканирующей зондовой микроскопии для структурных исследований составляющих компонентов твердых битумов. Нами ранее было показано, что туннельная и атомно-силовая микроскопия является достаточно эффективным инструментом структурного изучения твердых битумов и в большинстве случаев позволяет разрешать более тонкие детали их надструктуры по сравнению, например, с РЭМ (Голубев, 2000; Голубев и др., 2002, 2003; Ковалева 2003).

Здесь представлены результаты изучения надмолекулярной структуры природных твердых битумов ряда карбонизации (в котором вещества расположены по мере возрастания содержания углерода): *асфальтиты* — *кериты* (низшие и высшие) — *антраксолиты* (средние и высшие). С помощью методов сканирующей зондовой микроскопии мы попытались проследить эволюцию строения представителей разных классов твердых битумов от микроразмерного до субмикро- и наноразмерного уровней на примере первичных надструктур.

Материалы и методы

Объектами исследования служили твердые битумы Тимано-Печорской провинции (Республика Коми) — асфальтиты и кериты Ярегского, Войскового, Ижемского месторождений и битумопроявлений, а также образцы керита месторождения Яман-Касы (Южный Урал) и среднего антраксолита с низовьев р. Лена. Дополнительно использованы ранее опубликованные результаты зондово-микроскопического изучения глобулярной структуры некристаллической формы углерода шунгитовых месторождений Карелии, являющихся на сегодняшний день классическими представителями высших антраксолитов (на примере генетически различных шунги-

тов: миграционных разностей с Шуньгского и Максовского месторождений, миграционно-переотложенных с Зажогинского и переотложенных с Нигозерского месторождений (Голубев, 2000)).

Аттестация большей части образцов (т. е. отнесение их к какой-либо из классификационных групп твердых битумов) проводилась предварительно по совокупности таких свойств, как цвет, блеск, излом, отношение к органическим растворителям, а также с использованием данных элементного анализа, инфракрасной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Для визуализации надструктурных элементов использовался атомно-силовой микроскоп (АСМ) ARIS (Burleigh Instrument). Съемки проводились в контактном режиме на свежесколотых поверхностях в комнатных условиях. В качестве зондов применялись стандартные кремниевые кантилеверы (Burleigh), радиус закругления кончика зондов ~10 нм, жесткость 0.1 Н/м. Для изучения формы и метрических характеристик морфологических обособлений по АСМ-изображениям нами использовалась стандартная программа работы с трехмерными зондово-микроскопическими изображениями «True Image», поставленная фирмой Burleigh Instruments в комплекте с прибором.

Одной из проблем при исследовании микро- и наноструктуры природных веществ, в том числе и твердых битумов, является сложный фазовый состав, что определяет необходимость элементного контроля исследуемых поверхностей. Например, при электронно-микроскопических исследованиях подобный контроль проводится с помощью рентгеноспектрального микронзондового анализа. Методы сканирующей зондовой микроскопии не позволяют осуществлять элементный анализ исследуемых поверхностей, давая возможность при использовании некоторых режимов съемки лишь говорить о наличии разных фаз на изображаемом участке. Поэтому нами проводился элементный анализ исследуемых поверхностей с помощью энергодисперсионного спектрометра «Link», установленного на РЭМ JSM 6400 (Jeol). На основании результатов микронзондового анализа установлено, что в исследованных природных твердых битумах примеси преимущественно локализуются в виде обособленных минеральных включений в углеводородной матрице. Примеси, присутствующие в виде атомно-молекулярных включе-

ний, на морфологию поверхности при линейных размерах сканируемых объектов в десятки нанометров влияния практически не оказывают и, более того, во многих случаях могут сами служить составными элементами структуры. Таким образом, повторяющиеся на изображениях в разных точках поверхности нанометрические объекты можно с большой степенью вероятности считать элементами надмолекулярной структуры природных твердых битумов.

Результаты и их обсуждение

С помощью атомно-силовой микроскопии в асфальтитах и керитах был визуализирован рельеф, отвечающий преимущественно блочной; волокнистой либо смешанной глобулярно-волокнистой субмикроструктуре (Голубев и др., 2000, 2002, 2003). На рис. 2.5.1 приводится ряд зондово-микроскопических изображений, визуализирующих первичный надмолекулярный структурный уровень.

Если рассматривать только первичные надструктурные элементы, то на основании полученных нами данных можно отметить, что асфальтитам свойственна волокнистая структура. Волокна часто ветвятся, переплетаются, образуя дендритоподобные структуры. Вероятно, именно такие волокнистые структуры именовались в литературе «полосчатыми» и «ленточными», так как они приобретают схожесть с электронно-микроскопическими изображениями упомянутых структур при наложении сильного контрастного фильтра. Аналогичный прием (повышение контрастности) часто используется в электронной микроскопии при обработке изображений с целью улучшения разрешения. Дополнительно следует заметить, что в электронной микроскопии (как в растровой, так и в просвечивающей) получаемые изображения являются двумерными, получение трехмерных изображений требует дополнительной и достаточно трудоемкой работы, связанной с обработкой серии снимков. Изображения, получаемые в сканирующих зондовых микроскопах, являются объемными, что позволяет в ряде случаев адекватнее воспринимать визуализируемые структуры.

У низших керитов тип надструктуры также волокнистый, а видимая длина и диаметр волокон примерно одного уровня с асфальтитами. Однако имеется и существенное отличие

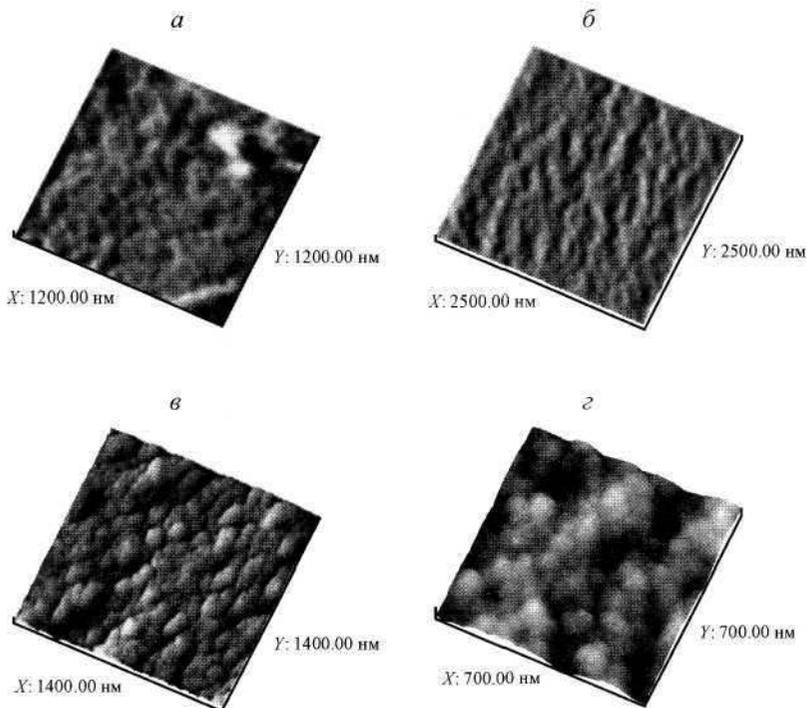


Рис. 2.5.1. АСМ-изображения надмолекулярной структуры асфальтита, Войское месторождение (а); низшего керита; месторождение Яман-Касы (б); высшего керита, Ижемское месторождение (в); шунгитового углерода, месторождение Шуньга (з).

от асфальтитов — у низших керитов начинает проявляться ориентационное упорядочение волокон. Несмотря на имеющуюся локальную хаотичность в их расположении, в целом волокна ориентируются в одном направлении. Для того чтобы убедиться в этом, был проведен сравнительный анализ морфологических картин поверхности изломов, визуализируемых методом АСМ, с применением стандартного быстрого Фурье-преобразования. Получаемые для всех изображений асфальтитов Фурье-образы представляют, как правило, практически симметричные круги либо кольца. Это свидетельствует о том, что анализируемая морфологическая картина представляет собой изображение с достаточно сложным (хаотическим) расположением рассеивающих (формирующих Фурье-образ) элементов без явно выделенного направления симметрии. Для зондово-микроскопических изображений низ-

ших керитов аналогичные картины получаются уже несимметричными, кольца вытягиваются и по форме больше становятся похожими на эллипсы. Это свидетельствует о наличии в надструктуре низших керитов статистически выделенных направлений, в данном случае ориентации волокон.

Для высших керитов преобладающим типом надструктуры также является волокнистый и сохраняется появляющееся у низших керитов ориентационное упорядочение волокон. Однако сами волокна у высших керитов выглядят значительно короче в сравнении с волокнами, составляющими надструктуру асфальтитов и низших керитов. Часто они приобретают червеобразный вид. Так как надмолекулярное строение этого класса битумов усложняется, то дополнительно наблюдается еще большое количество элементов, имеющих разнообразие формы — изогнутые гантелеобразные, удлиненные глобулярные, каплевидные и т. д.

В ряде случаев надструктура имеет явно выраженную иерархию, например волокновидные структуры при более летальном рассмотрении предстают цепочечными агрегатами первичных глобулярных элементов, а крупноглобулярные и зернистые образования в свою очередь оказываются сформированными из волокон. Ярким примером подобного иерархического строения является средний антраксолит с низовьев р. Лены (рис. 2.5.2). С помощью АСМ на микроуровне отчетливо наблюдаются составляющие его глобулы величиной 1–2 мкм. Глобулы имеют близкую к сферической форму, однако встречаются участки с эллипсоидальными глобулярными образованиями. При более детальном рассмотрении выявляется первичная надмолекулярная организация этого антраксолита, представленная волокнами диаметром 30–40 нм. Волокна редко являются одинарными, чаще всего они представляют собой ветвистые образования, формирующие в целом спутанную войлокоподобную структуру.

Для высших антраксолитов (шунгитов) наиболее характерными являются ранее описанные глобулярные структуры (Ковалевский, 1994; Юшкин, 1994; Голубев, 2000).

К сожалению, в публикациях до сих пор редко указывались размеры выявленных элементов надмолекулярных структур (это касается работ по асфальтитам и керитам), а электронно-микроскопические снимки часто приводились без соответствующих масштабных меток и в силу этого оказывались недостаточно информативными для определения размеров

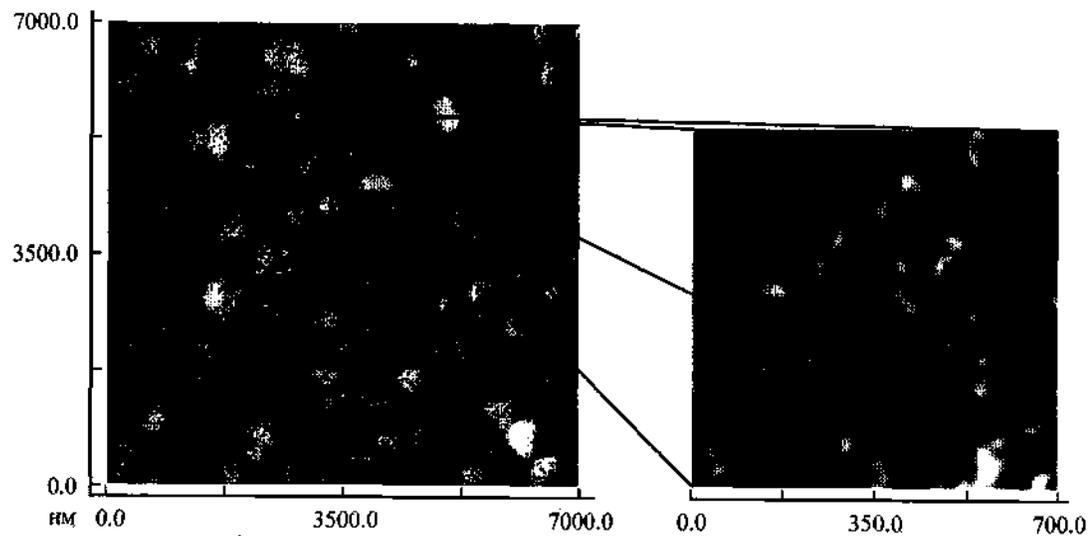


Рис. 2.5.2. Иерархическая глобулярно-волоконистая надмолекулярная структура среднего антраколита (р. Лена).

визуализированных надструктур. Указываемые для электронно-микроскопических фотографий увеличения без знания изначального размера картинки неприменимы для корректного восстановления размеров визуализируемых объектов, Зондовомикроскопические методы показали свою эффективность в качестве метрологических инструментов исследования благодаря возможности достаточно точной калибровки изображений на разных масштабах с помощью специальных эталонных (тестовых) решеток. Проведенный с помощью атомно-силовой микроскопии метрический анализ надмолекулярных структур показывает, что величина первичных надструктурных элементов в целом уменьшается с увеличением степени карбонизации (табл. 2.5.1). Видно, что при переходе от асфальтитов к низшим керитам эта тенденция проявляется

Таблица 2.5.1
**Параметры надмолекулярной структуры
 некоторых твердых битумов**

Месторождение	Тип первичного элемента	Средний размер элементов R , нм	Фрактальная размерность D
Высшие антраксолиты (шунгиты)			
Шуньга	Глобулы	27.0	1.88 ± 0.3
Максово	»	29.0	1.83 ± 0.4
Загогино	»	25.0	1.96 ± 0.4
Нигозеро	»	38.0	1.75 ± 0.5
Средний антраксолит			
Верховья р. Лены	Глобулы	~1000.0	—
	Волокна	25.0	—
Высший керит			
Бадъель	Волокна	90.0	—
Низшие кериты			
Ижемское	Волокна	120.0	—
Яман-Касы	»	150.0	—
Асфальтиты			
Ижемское	Волокна	150.0	—
Войское	»	250.0	—

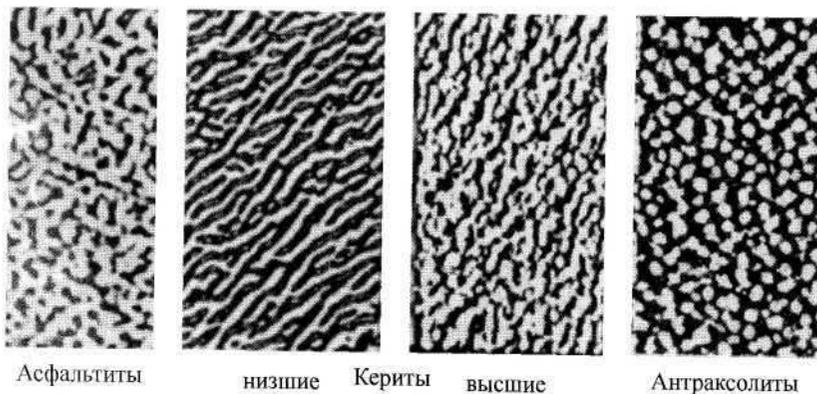


Рис. 2.5.3. Схематичное изображение эволюции надструктурной организации в ряду карбонизации твердых битумов по данным атомно-силовой микроскопии.

ся еще не так явно, а вот далее к высшим керитам и антраксолитам наблюдается уже заметное уменьшение.

Как уже упоминалось, в приведенных ранних работах характеристика надмолекулярной структуры проводилась в основном как описание типа составляющих ее элементов, их формы и размеров. Помимо вышеприведенных характеристик нами предпринята попытка качественной оценки надмолекулярной организации (следует уточнить, что в случаях, когда она имеет многоуровневый (иерархический) характер, рассматривался ее первичный уровень). Полученные нами данные сведены в схему (приведенную на рис. 2.5.3), качественно характеризующую основные черты надмолекулярного строения в ряду карбонизации: *асфальтиты* → *кериты* → *антраксолиты* у твердых битумов Тимано-Печорской провинции (с включением данных по карельским шунгитам как классическим представителям высших антраксолитов). Схематические изображения надмолекулярной организации сделаны с помощью контрастного фильтра на основе реальных зондомикроскопических изображений соответствующих образцов. Очевидно, следует оговориться, что данная схема отражает только наиболее общие для каждого класса природных твердых битумов закономерности строения, выявленные на исследованных образцах, и что в целом надмолекулярное строение природных битумов, конечно, разнообразнее, и при дальнейшем исследовании схема будет дополняться и изменяться.

Комбинация микроскопических исследований с дифракционным и структурно-морфологическим анализом изображений помимо описания собственно элементов надмолекулярной структуры и качественной оценки их взаимного расположения позволяет дополнительно получать количественную структурную информацию об их взаимном расположении, характеризующую надмолекулярную организацию (Рожкова и др, 2001; Голубев, 2002).

Исследуемые вещества относятся к числу некристаллических (рентгеноаморфных) вследствие отсутствия дальнего трансляционного порядка в расположении атомов. В связи с этим упорядоченность взаимного расположения элементов надмолекулярной структуры дополнительно может являться весьма интересным источником информации о генезисе и свойствах таких веществ. Для рассматриваемых нами природных твердых битумов взаимное расположение надструктурных элементов визуально является неупорядоченным, что подтверждается данными Фурье-анализа зондомикроскопических изображений. Однако на основании такого анализа можно говорить лишь об отсутствии простейшей формы упорядоченности — периодичности. Например, выше уже упоминалось о присутствии у волокнистых структур низших и высших керитов своеобразной формы ориентационного упорядочения, выражающейся в существовании статистически выделенного направления ориентации волокон.

Относительно исследованных глобулярных структур твердых битумов наиболее очевидным объяснением отсутствия периодичности могут быть геометрические соображения. В литературе указывается, что реальная полидисперсная система может образовать строго периодическую решетку, если разброс размеров частиц не превышает 12.5 % (Eldridge et al., 1993; Сердобинцева, Калинин, 2000). В нашем же случае статистический анализ видимых линейных размеров элементов морфоструктуры показывает, что метрические распределения морфологических надструктурных единиц могут быть описаны на основе логнормального распределения. При этом определенный из полученных распределений разброс размеров частиц составляет (в среднем) 40—60 %. Хотя иногда в пределах одного анализируемого изображения распределение бывает близко к нормальному с разбросом размеров преимущественно в пределах 15—25 %. Характерной особенностью всех полученных распределений является их островершинность.

Несмотря на отсутствие двумерной периодичности в плоскости скола, проведенная статистическая оценка взаимного расположения глобул показала, что образуемая ими структура не соответствует случайному расположению точек на плоскости с высокой степенью достоверности (Голубев, 1999). И если для ближайших соседей, непосредственно контактирующих с выбранной в качестве центра анализа частицей, подобный результат скорее всего является следствием конечности реальных размеров твердых частиц, центрам которых соответствуют точки, что автоматически задает для их расположения доминирование статистической тенденции к отталкиванию, то для более удаленных глобул можно говорить уже о наличии некоторой формы структурного упорядочения. В качестве элементов такого упорядочения можно назвать выявленное с помощью того же статистического анализа группирование глобул в агрегаты (в частности, удалось определить характерные размеры групп для агрегатов шунгитовых глобул месторождений Нигозеро, Шуньга и Загогино, состоящие от трех до семи частиц).

У глобулярной структуры шунгитов месторождения Максово в пределах по крайней мере десяти ближайших друг к другу частиц определена тенденция к взаимному отталкиванию, характерная для упорядоченных систем (Голубев, 2000). Однако эта тенденция, вероятно, носит локальный характер, так как Фурье-образы показывают в целом неупорядоченное расположение глобул, при этом шунгит Максово из исследованных на данный момент по такому признаку имеет наиболее упорядоченную надмолекулярную структуру. Наиболее вероятной причиной подобных различий в надструктуре шунгитовых углеродов разных месторождений нам представляется влияние параметров среды формирования, в частности, согласно геологическим данным, максовский шунгит, являясь миграционной разностью, выделяется среди подобных повышенной температурой образования.

Несомненно представляет интерес проблема количественного описания взаимного расположения элементов надструктур. На данный момент популярностью пользуется фрактальный подход к пониманию природы упорядоченности сложноорганизованных систем. В его рамках определяют фрактальную размерность проявляющих фрактальные свойства агрегатов и делают определенные выводы о природе и механизмах формирования структур (Feder, 1988). Для над-

структуры шунгитового углерода визуальная фракталоподобность и проявление фрактальных свойств в некоторых ограниченных масштабах уже отмечались ранее (Юшкин, 1994). Однако применение данного подхода сталкивается с рядом трудностей, прежде всего не решен вопрос, является ли изучаемый объект собственно фракталом (очевидно, не в абстрактном математическом смысле, а с учетом ограниченности масштаба анализа реальных природных объектов), т. е. будет ли он проявлять фрактальные свойства в доступном для структурных измерений диапазоне масштабов.

В частности, в рамках совместной работы с Н. Н. Рожковой и другими соавторами (Рожкова и др., 2001), используя для определения фрактальной размерности (D) по зондово-микроскопическим изображениям надмолекулярной структуры шунгитов корреляционную функцию (Feder, 1988), были проанализированы совокупности от 500 до 1000 частиц на каждом снимке глобулярной структуры, что составляет соответственно один масштабный диапазон. В его пределах наблюдается прямолинейная зависимость корреляционной функции (рис. 2.5.4) и соответственно вычисляется фрактальная (корреляционная) размерность (см. табл. 2.5.1). Сле-

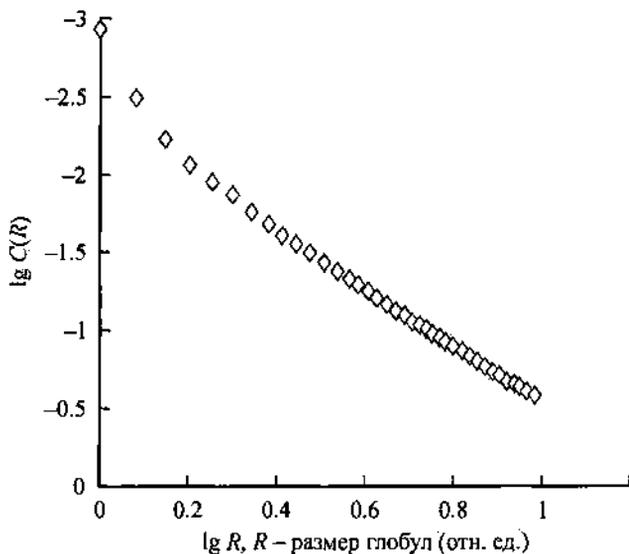


Рис. 2.5.4. Зависимость корреляционной функции $C(R)$ от размера глобул R (нормированных на среднюю величину глобул) в двойных логарифмических координатах для шунгитового углерода Шуныги.

дует подчеркнуть, что для строгого соблюдения условий фрактальности требуется статистика по нескольким масштабным диапазонам, и полученных на настоящий момент с помощью зондово-микроскопических методов данных пока явно недостаточно для достоверных выводов о механизмах и природе формирования структур. В целом с формальной (методической) точки зрения в проанализированном на данный момент с помощью зондовой микроскопии масштабном диапазоне (0.1R—10R) выборка статистически недостаточно представительна для корректного применения метода фрактального анализа к описанию надструктуры шунгитового углерода. Однако данный подход представляется все же перспективным и требует дальнейших исследований с увеличением охватываемого диапазона размеров области исследования.

Таким образом, показана значительная информативность методов сканирующей зондовой микроскопии для исследования надмолекулярных структур природных твердых битумов. Проведено исследование надструктурных особенностей природных твердых битумов разных классов от асфальтитов до высших антраксолитов. Определены типы надмолекулярных структур и размеры составляющих их первичных элементов. Сделана попытка качественно охарактеризовать надструктурную эволюцию твердых битумов в ряду карбонизации, а также описать ее количественными параметрами. Показано, что надмолекулярная организация и ее упорядоченность может использоваться в качестве характеризующего некристаллическое углеродистое вещество структурного признака.

2.6. МИКРОЗОЛОТО: ПРОБЛЕМЫ МИНЕРАЛОГИИ И ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ

Одним из негативных факторов, сдерживающим увеличение добычи золота, является то, что зачастую значительная часть современных палеороссыпей золота представлена мелким, тонким и ультратонким классами. Золото Тимана на 30—80% представлено классом 0.1 -0.25 мм. В аллювиальных россыпях Северного Урала также преобладает золото мелкого класса: Шугорский район — 33—65 % золота класса +0.25 —0.5 мм; Верхнепечорский район на 41—59 % представлен золотом аналогичного класса; Лемвинский район — основная масса золотин приурочена к классу —1.0 +0.1 мм (Майорова, 1996).

Еще сложнее обстоят дела с рудным золотом отдельных специфических золотоносных объектов. Так, на Приполярном Урале в золоторудном проявлении Чудное более 50 % золота представлено частицами менее 50 мкм (Корякин, 1997) (рис. 2.6.1).

Отличительной особенностью мелкого и ультратонкого золота является его плавучесть. В связи с этим не исключено, что данные о гранулометрическом составе россыпного золота, извлеченного с помощью гравитационных методов, не соответствуют действительности, так как значительная часть золота указанных классов смывается при промывке. В. В. Туровым (1992) установлено, что при промывке на лотке золота с модальным размером золотин 0.1 мм извлечение будет составлять не более 25 %, а коэффициент «смываемости» золота находится в обратноквадратичной зависимости от размера золотины. Ю. П. Прусс (1987) отмечает, что на Чукотке имеется большое количество россыпей, в которых мелкое золото составляет 80—85 % от общих за-



Рис. 2.6.1. Ультратонкое золото проявления Чудного.

пасов, а в хвосты уходит до 40 % от его общего количества.

Проведенные нами исследования по обогащению мелко-го и тонкого золота палеороссыпей Тимана гравитационным способом с использованием винтовых шлюзов показали, что в концентрат довольно уверенно извлекается золото размером 250—40 мкм. Извлечение золота в концентрат на винтовом шлюзе составляет 60 %. Форма золотинок, попадающих в концентрат, преимущественно изометричная, в то время как в хвосты и промпродукт уходят золотины пластинчатой (рис. 2.6.2, *a*) и лепешкообразной формы.

С целью улучшения извлекаемости золота был разработан метод его изометризации (Осташенко, Усков, Тюманок, 1992), основанный на таком свойстве золота, как пластичность. В роторном дезинтеграторе пластинчатая частица золота получает многочисленные разнонаправленные удары и приобретает изометричную форму. Этапы превращения пластинчатой формы в изометричную приведены на рис. 2.6.2, *a—e*.

Обогащение песков с изометризованным золотом показало, что извлечение золота в концентрат возрастает с 60 до 85 %.

Коренное золото проявления Чудное связано с алланит-фукситовыми прожилками и локализовано как в межзерновом пространстве, так и непосредственно в фуксите

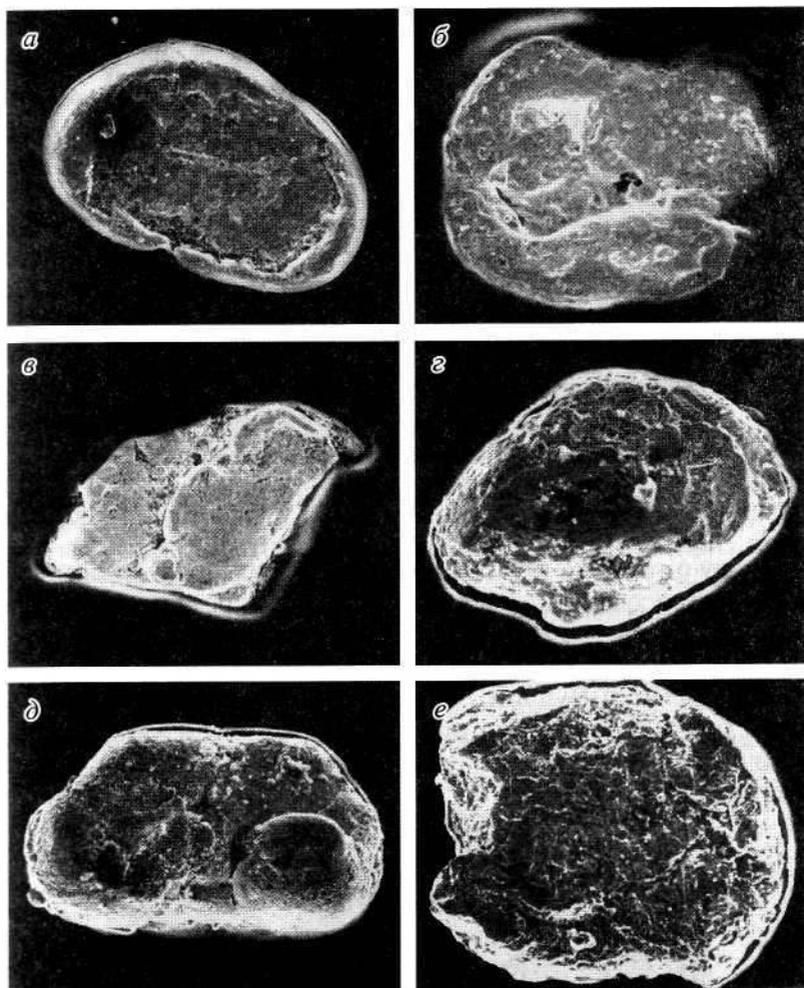


Рис. 2.6.2. Последовательность изометризации (а–е) пластинчатого золота в роторном дезинтеграторе.
a — исходное пластинчатое золото.

(рис. 2.6.3) и алланите (рис. 2.6.4). Количество тонкого золота размером 1–10 мкм вполне сопоставимо с количеством более крупных выделений золота. Частицы золота погружены в минеральную матрицу и экранированы ею от окружающих минералов. В силу этого подобное золото относится к так называемому «упорному» золоту (Совершенство..., 1989). В упомянутой работе К. А. Брик с соавторами пришли

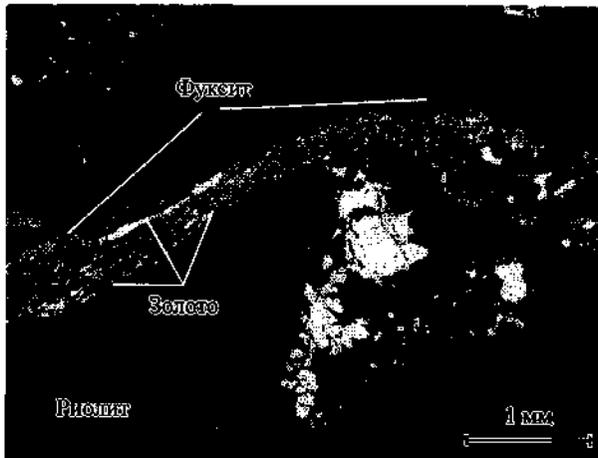


Рис. 2.6.3. Тонкодисперсное золото в фуксите.

к выводу о том, что при определении содержания «упорного» золота в россыпях пробирным анализом результаты могут быть занижены в 25 раз. Сопоставление результатов определения содержания золота тонкого и ультратонкого классов рудопроявления Чудного, выполненного пробирным анализом и путем растворения породы в плавиковой кислоте, показало, что пробирный анализ занижает содержание золота как минимум в 2.5 раза.

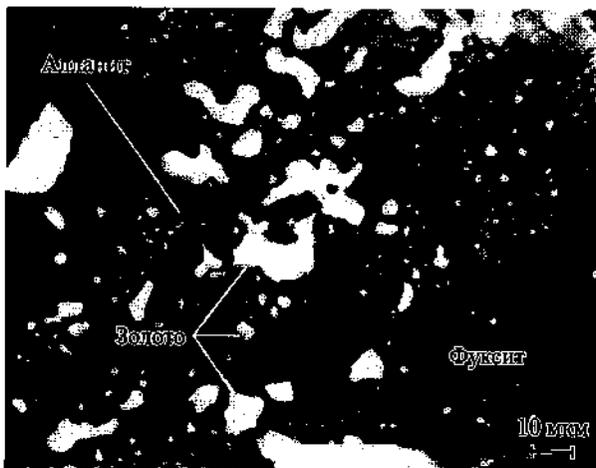


Рис. 2.6.4. Ультратонкое золото в алланите.

Как отмечалось выше, золото мелкого, тонкого и ультратонкого классов относится к категории плавучего. Был выполнен простой эксперимент. В чашку Петри была налита вода, на поверхность которой было помещено тонкое золото. Частички золота в силу их несмачиваемости плавали на поверхности. Затем препарировальной иглой они были опущены на дно. Наблюдение за поведением частиц велось с помощью бинокулярного микроскопа. Частички золота в течение 5—7 мин находились на дне, а затем начинали всплывать. Наблюдение за частицами показало, что к ним не прилипло ни одного пузырька воздуха (газа), т. е. объяснить плавучесть золота его несмачиваемостью в данном случае нельзя.

Рентгеноструктурными исследованиями установлено, что объем кристаллического вещества в образцах самородного золота составляет очень малую долю — от $1.6 \cdot 10^{-8}$ до $1.21 \cdot 10^{-10} \text{ мм}^3$, а отношение объема кристаллического золота к аморфному колеблется от $2.06 \cdot 10^{-6}$ до $2.08 \cdot 10^{-9} \text{ мм}^3$.

Поверхность золотин была исследована методом АСМ-микроскопии. В результате было установлено, что на наноуровне золото имеет типично кластеритовое строение. Кластеры (рис. 2.6.5) представлены разными по размеру сферическими и эллипсоидальными образованиями (Асхабов, Остащенко,

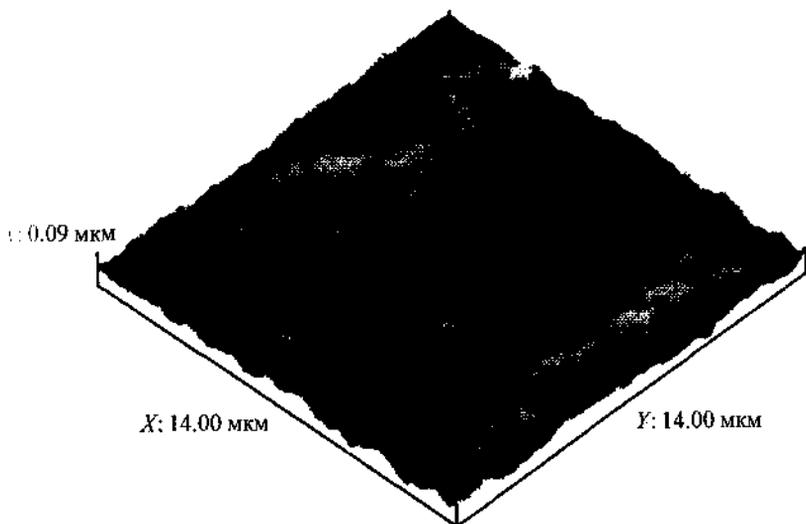


Рис. 2.6.5. Кластерный характер поверхности самородного золота.

1998). Размеры кластеров колеблются от 50 до 152 нм, составляя в среднем 91.8 нм. Различие в размерах кластеров, видимо, связано с наличием электрических зарядов на их поверхности. Накапливаясь на выпуклой поверхности, электроны создают отрицательный заряд, который препятствует образованию вокруг частицы золота двойного электрического поля, что и служит причиной несмачиваемости золота.

Минералогические особенности коренного золота проявления Чудного позволяют предложить следующую последовательность его обогащения. На первом этапе (предобогащение) отбираются породы, обогащенные фукситом. При этом происходит почти десятикратное уменьшение объема золотоносной породы. Далее следует дробление до 0.1 мм и разделение в тяжелых жидкостях. Экспериментальные исследования показали, что «плавучее» золото любого размера тонет в бромформе. Тяжелая фракция подвергается растворению в плавиковой кислоте. В результате получается практически чистый золотой концентрат. Учитывая наличие заряда на поверхности наноразмерных частиц золота, из растворителя можно извлекать ультратонкие частицы путем электрофореза.

2.7. ВИЗУАЛИЗАЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ В СИНЕМ ГАЛИТЕ

Захваченные кристаллом или сформированные в результате агрегации изоморфных примесей или собственных дефектов мелкодисперсные примесные фазы нередко приводят к окрашиванию минералов и их агрегатов. Например, практически все цветные разновидности криптокристаллического кремнезема окрашены за счет механических примесей посторонних минеральных и органических фаз. Наряду с выявлением природы окраски минеральных агрегатов морфология и структура дисперсных включений представляет самостоятельный интерес с точки зрения выявления закономерностей зарождения и развития как объемных микро- и нанодфектов в кристаллах, так и минеральных объектов соответствующих размеров.

Изучение аллохроматической окраски минералов сводится к надежной идентификации минералов-включений с помощью методов фазового анализа и микроанализа, прямых наблюдений с применением оптического и электронно-микроскопического оборудования (Платонов, 1976; Барсанов, Яковлева, 1984). Такая процедура относительно просто реализуется в случае окрашивания механическими включениями посторонних минералов, но при поглощении и рассеянии оптического излучения в кристалле коллоидными частицами с характерными размерами, меньшими длины волны света, требуется привлечение комплекса спектроскопических исследований и специальных методов визуальных наблюдений.

Окрашивающие коллоидные частицы в щелочных галогенидах могут образовываться в результате агрегатизации F-центров, т. е. одиночных анионных вакансий захвативших электрон. К этому типу окраски относятся некоторые разно-

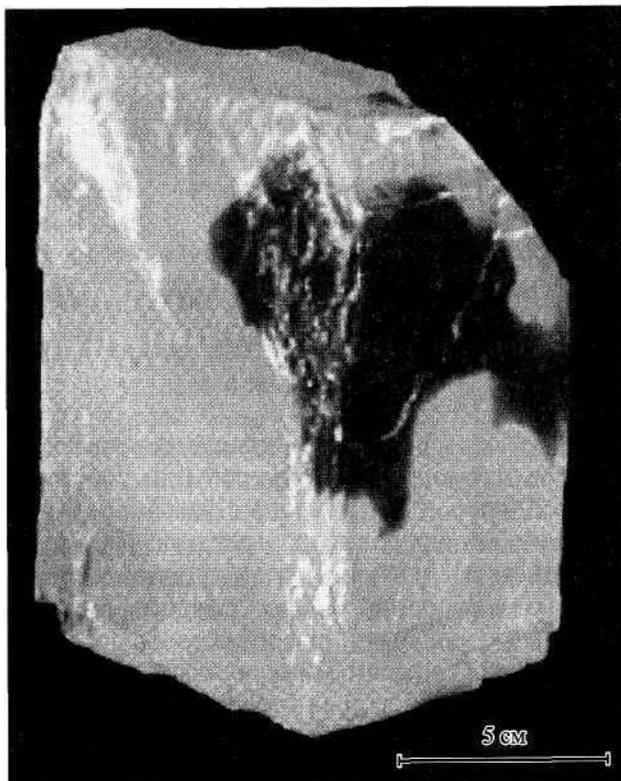


Рис. 2.7.1. Кристалл каменной соли с темно-синим участком.

видности синей каменной соли с коллоидными частичками «металлического натрия» размером не более 400 нм, проявляющимися в оптическом ультрамикроскопе в виде дифракционных колец (Пшибрам, 1959). Мы попытались визуализировать коллоидные частицы в синей соли с помощью атомного силового микроскопа.

Для изучения был выбран прозрачный кристалл природного галита (Польша, образец представлен А. И. Кудряшовым) размером 15 x 10 x 7 см, содержащий темно-синее пятно неправильной формы с поперечным размером около 5 см (рис. 2.7.1). В. Н. Аполлонов и Д. Г. Кошуг (1986) отмечали, что существует связь синей окраски с примесными элементами в галите. Высказывались мнения о том, что окраска может быть связана и с коллоидными примесными самородными фазами золота. Имеющиеся у нас данные по элемен-

там-примесям изучаемого образца галита причинную связь синей окраски соли с повышенным содержанием какого-либо элемента не подтвердили (табл. 2.7.1). Рентгеноструктурный анализ также не выявил различий между бесцветной и синей областями образца галита. Параметр элементарной ячейки в разных частях кристалла постоянен и составляет 0.564 нм.

Вместе с тем в синей области кристалла отчетливо проявляется конус Тиндаля, свидетельствующий о наличии в галите рассеивающих и поглощающих свет коллоидных частиц, которые можно отнести к агрегатизированным *F*-центрам или включениям «металлического натрия» (Пшибрам, 1959). Для определения коэффициента поглощения ими света с длиной волны λ К. Пшибрам приводит выражение, полученное для случая малых металлических частиц ($r \ll 1$) в растворе:

$$k = NV \frac{6\pi}{\lambda} \operatorname{Im} \left(\frac{n_0^2 - n_1^2}{2n_0^2 + n_1^2} \right),$$

где N — концентрация коллоидных частиц; V — объем частицы; n_0 — показатель преломления раствора или кристалла; n_1 — комплексный показатель преломления металла. Расчетные кривые поглощения коллоидного натрия в каменной соли приведены на рис. 2.7.2, где видно, что с ростом размера частиц максимум кривой поглощения смещается в длинноволновую область, так что частицы с диаметром более 100 нм на окраску галита не влияют.

В спектрах оптического поглощения синей части галита проявляется пять полос поглощения (рис. 2.7.3). Полосы с максимумами в коротковолновой части спектра ($\lambda < 600$ нм) связаны с собственными точечными дефектами структуры кристалла: *F*-центрами (443 нм), их парами — *R*-центрами (522 нм) и автолокализованными дырками — V_k -центрами (384 нм) и (346 нм). Самая интенсивная полоса в красной части спектра (654 нм) обусловлена коллоидными частицами металлического натрия. Сопоставление положения максимума и значения коэффициента поглощения в этой полосе с результатами расчетов (рис. 2.7.2) показывает, что объемная доля металлического натрия составляет более $3 \cdot 10^{-6}$, а размеры коллоидных частиц около 80 нм.

Таблица 2.7.1

**Содержания примесных элементов в разноокрашенных частях кристалла галита
по данным инструментального нейтроно-активационного анализа (г/т)**

Элемент	Окраска		Элемент	Окраска		Элемент	Окраска	
	бесцвет.	синяя		бесцвет.	синяя		бесцвет.	синяя
Na	412000	423000	La	2.7	1.3	Yb	0.18	0.47
Ca	3600	2100	Ce	3.6	2.61	Lu	0.03	0.09
Fe	150	н. о.	Pr	0.13	0.31	Sr	10	н. о.
Sc	0.025	0.024	Nd	0.94	1.21	Zr	5	н. о.
Cr	1.92	5.36	Sm	0.19	0.34	Sb	н.о.	0.85
Co	н. о.	н. о.	Eu	0.1	0.06	Cs	0.6	0.21
Ni	40	н.о.	Gd	0.26	0.53	Ba	56	48
Zn	н. о.	н.о.	Tb	0.04	0.09	Hf	0.41	0.03
As	н. о.	3.39	Dy	0.28	0.6	Ta	н. о.	н. о.
Se	н. о.	4.23	Ho	0.07	0.15	Au	0.03	н. о.
Br	1.05	1.45	Er	0.2	0.46	Th	0.49	0.06
Rb	6.32	5.28	Tm	0.03	0.08	U	2.57	3.65

Примечание. Анализы выполнены в ГЕОХИ Г. М. Колесовым и Д. Ю. Сапожниковым. н. о. — не обнаружен.

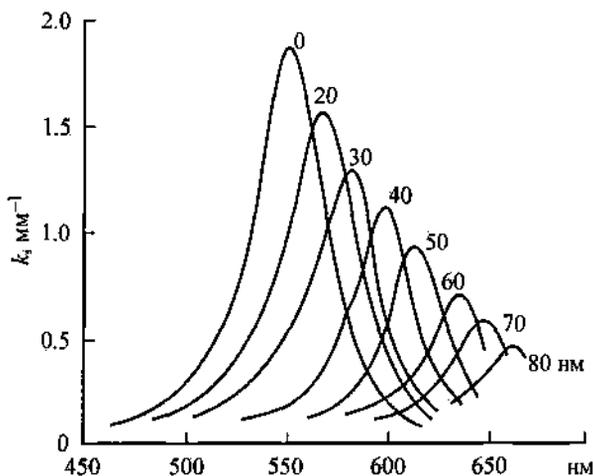


Рис. 2.7.2. Кривые поглощения системы Na—NaCl для объемной доли натрия по отношению к хлористому натрию, равной 10^{-6} (Пшибрам, 1959).

Изучение поверхностей свежих сколов бесцветных и синих частей кристалла методом атомной силовой микроскопии проведено на аппарате ARIS-3500 в присутствии атмосферы. Судя по оценке концентрации коллоидных частичек и в предположении их равномерного распределения по объ-

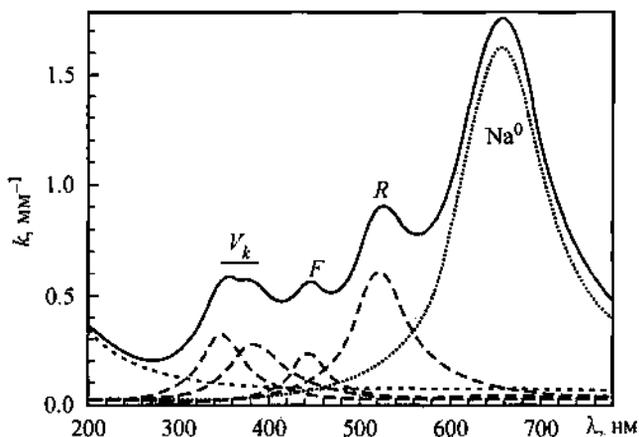


Рис. 2.7.3. Спектр оптического поглощения синего галита и его декомпозиция на лоренцевы компоненты. Съемка спектров оптического поглощения производилась на двухлучевом абсорбционном спектрофотометре Specord UV VIS.

ему, вероятность найти одно включение на сколе площадью в 8×8 мкм составляет около 3 %. Регистрация одной частицы на указанной площади вполне соответствует разрешающей способности прибора.

Поверхность бесцветных кусочков кристалла плоская, без дефектов, отмечаются отдельные прямолинейные ступеньки скола. При просмотре таких образцов был обнаружен только один дефект. Он имеет форму эллипсоидального холма с плавным переходом в плоскую поверхность. По большой оси длина включения составляет 80 нм, по малой — 50 нм (рис. 2.7.4, *a*). На поверхности сколов из синей части кристалла аналогичные по форме и размерам одиночные включения встречены в большем количестве (рис. 2.7.4, *б*). Близко расположенные частички имеют почти параллельную ориентацию осей.

Размеры этих одиночных включений близки к прогнозируемым размерам коллоидных частиц по данным оптической спектроскопии. Наблюдаемые с помощью атомно-силового микроскопа неоднородности на свежих сколах галита вряд ли представляют собой именно коллоидные выделения натрия. Вероятно, при вскрытии сколом вещество коллоидных частиц быстро реагирует с молекулами воздуха, формируя новые фазы, декорирующие исходные образования.

В кристаллической матрице кубической симметрии при свободной диффузии анионных вакансий следовало ожидать образования шарообразных коллоидных частичек. Наблюдаемая эллипсоидальная форма и скоррелированность в ориентации осей соседних частиц указывают на понижение симметрии матрицы непосредственно в процессе агрегации F-центров или в ходе дальнейшей эволюции коллоидных образований. Понижение симметрии скорее всего происходило при одноосной деформации локальных областей кристалла.

На поверхностях кристаллов синей соли наблюдалось также довольно много крупных выделений сложной формы размером до 1 мкм, иногда с явными кристаллографическими очертаниями (рис. 2.7.4, *б*, *в*). Похожие выделения в синей соли ранее под электронным микроскопом наблюдал А. М. Пустыльников (1975), который предположил, что центральные области выделений могут быть сложены слипшимися коллоидными частицами. На ряде полученных нами с помощью атомно-силового микроскопа изображений явно прослеживается глобулярная структура поверхности крупных

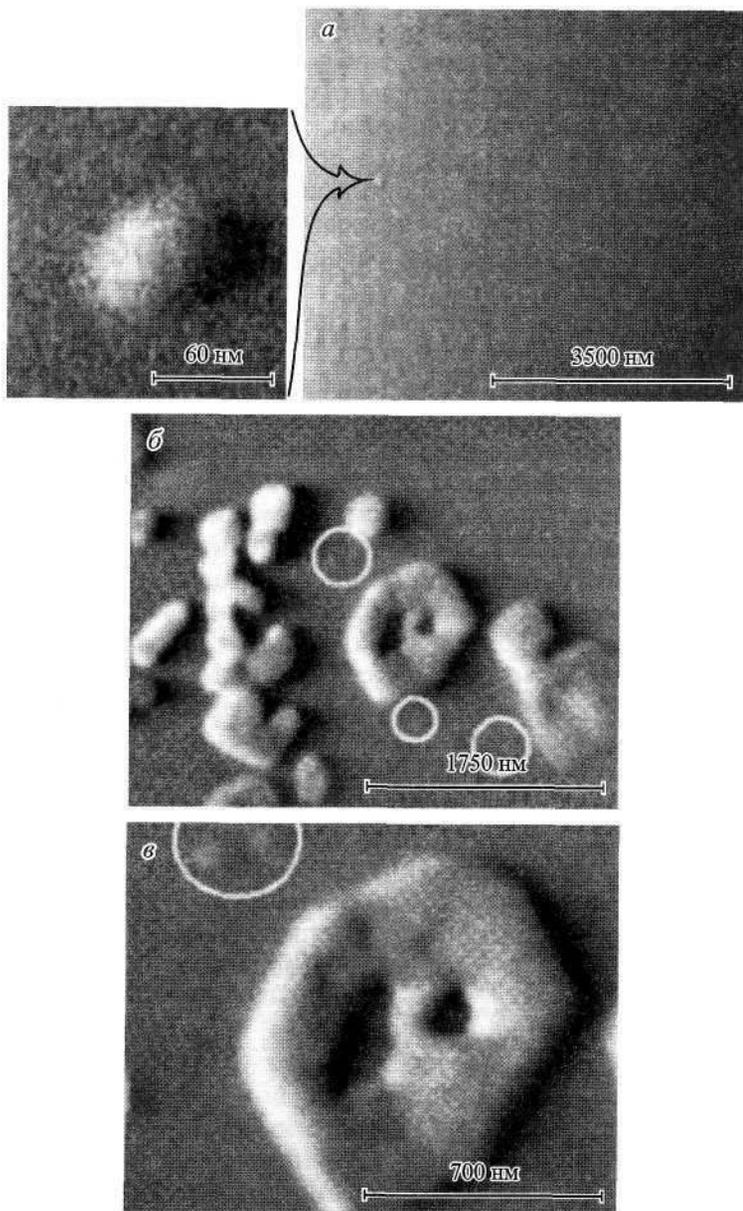


Рис. 2.7.4. Увеличенное изображение пластинок каменной соли, полученное на атомно-силовом микроскопе.

а — бесцветной; б, в — синей. Мелкое включение «окрашивающей» частицы эллипсоидальной формы показано на врезке снимка а; на снимках б и в подобные частицы выделены кругами.

частиц, причем размеры и форма глобул аналогичны одиночным рассеянными эллипсоидальным включениям. Возможно, крупные частицы действительно формируются в процессе дальнейшей агрегации скоплений коллоидных частичек натрия в более сложные и крупные структуры. При достижении ими размеров более 100 нм они выпадают из класса окрашивающих частиц, поэтому исчезновение синей окраски может происходить не только при распаде коллоидных частичек, но и при объединении их в более крупные структуры.

Таким образом, применение спектроскопических методов в комплексе с высокоразрешающей атомно-силовой микроскопией позволяет проследить особенности строения, формирования и эволюции объемных нанодфектов в кристаллах. Чувствительность коллоидных металлических выделений в щелочных галогенидах к различным физическим воздействиям с низкими *PT*-параметрами, возможно, позволит визуализировать динамическое поведение нанометрических объектов в кристаллической матрице.

ГЛАВА 3 МИКРОМИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ

3.1. АНОМАЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗОЛОТО-ПАЛЛАДИЕВОГО ТИПА (МИКРОМИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТ)

Использование высокоразрешающей микроскопии в минералогии привело к открытию удивительного мира микро- и наноминералогических систем. Выявлено большое количество минеральных фаз, которые не укладываются в традиционную минералогическую номенклатуру. На современном этапе развития минералогическая наука еще не в состоянии создать более или менее стройную классификацию микро- и наноминералов. Идет процесс быстрого набора новой информации и ее осмысление. Однако уже сейчас можно утверждать, что в формировании микро- и наноминеральных систем имеются свои закономерности в зарождении минералов, образовании микрозональности, росте кристаллических и рентгеноаморфных фаз.

В 1998 г. нами были выделены и описаны минералы из локальных зон аномальной минерализации (ЛЗАМ), встреченные в золотоносных прожилковидных образованиях фуксита на рудопроявлении Чудном (Шумилов, 1999; Шумилов, Осташенко, 1999, 2000).

Макроскопически ЛЗАМ выглядят как пятна слюды, окрашенные в золотисто-желтый, оранжево-желтый, темно-коричневый или почти черный цвета на темно-зеленом фоне фуксита. Кроме окраски слюда, слагающая данные зоны, визуально ничем не отличается от слюды прожилки. В поперечном сечении рассматриваемые объекты имеют линзовидную форму толщиной примерно 0.1 мм. Последние исследования показали, что ЛЗАМ имеют довольно широкое распространение в рудах и не относятся к единичным находкам, как считалось нами ранее. Иногда в сколах образцов с крупными фукситовыми прожилками видно, что мелкие лин-

зы размером 1–2 мм довольно густо распределены в слюде вплоть до образования почти однородных участков мощностью до 2–3 мм, создавая в отдельных случаях некоторое подобие слоистости в прожилке.

При визуальном изучении образцов зоны были разделены по своей окраске и морфологии на три типа.

Первый тип представлен зонами золотисто-желтого, оранжево-желтого и грязно-красного цветов и дополнительно разделен по морфологическим и структурным особенностям на три подтипа.

Подтип I-I имеет очертания почти идеального круга диаметром 2–4 мм (рис. 3.1.1). В центральной части круга обязательно находится пластинка золота. ЛЗАМ этого морфологического подтипа было дано ассоциативное рабочее название — «пистоны» (Шумилов, 1999). Структура образований мелкокристаллическая и практически ничем не отличается от структуры фукситовой матрицы, в которой они локализируются. Граница между фукситом и «пистоном» очень четкая и резкая. «Пистоны», как правило, одиночны, но изредка бывают спарены, приобретая общий контур восьмерки (рис. 3.1.2). В этом случае также присутствуют золотины, которые расположены в центрах спаренных кругов. Граница между спаренными «пистонами» визуально не отмечается.

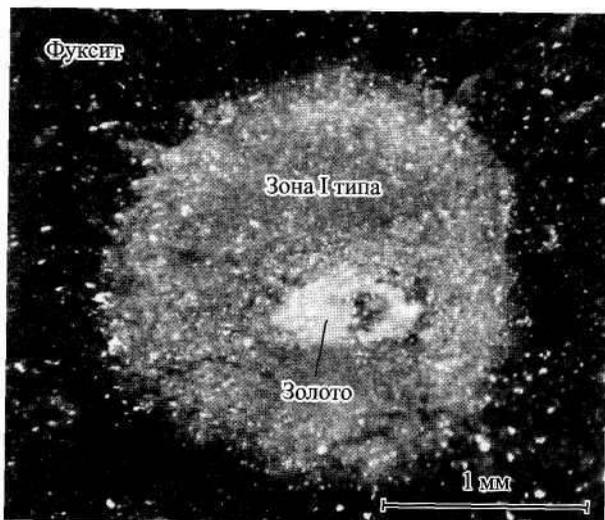


Рис. 3.1.1. Зона аномальной минерализации I типа.

Подтип I-II имеет форму от круга до эллипса. Размеры эллипсоидных образований могут достигать до 15 мм по длинной оси, а по короткой — 5 мм. Отнесенные сюда ЛЗАМ имеют оранжево-желтый цвет. Структура образований варьирует от мелкокристаллической до относительно крупнокристаллической (чешуйки слюды достигают одного миллиметра). Границы зон четкие, зональности не наблюдается. Эллипсы могут быть единичными или образовывать скопления: общим контуром, напоминающим «амебу». Размер таких скоплений достигает 15—20 мм в поперечнике. Внутренние границы между отдельными эллипсами не видны, четко выражены только наружные контуры общей «амебы». Этот подтип в отличие от первого не содержит в центральной части золотин. Чаще всего золото пылевидное и более или менее равномерно рассеяно по всей площади зоны (рис. 3.1.3).

Подтип I-III имеет облик тектонической примазки — «мазок» с размерами в поперечнике до 20—30 мм. Цвет «мазков» изменяется от золотисто-желтого цвета до темно-оранжево-желтого (ржавого), структура крупнокристаллическая. Слюда, составляющая эти зоны, достаточно крупная: размеры отдельных чешуек достигают 1—1.5 мм. Наружные границы «мазков» резкие и четкие, но не округлые, как у «амеб», а зубчатые, «рваные». Зональность не наблюдается.

Вероятнее всего, морфология этого подтипа связана с микротектоническими нарушениями: отдельные круглые и эллипсоидные зоны, а также «амебы», попадая в зоны микродвигов, «размазывались» по зеркалам скольжения и приобретали морфологию «мазков».

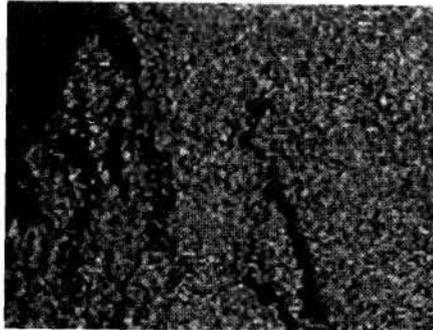
Второй тип в отличие от первого имеет цвет от темно-коричневого до почти черного. По морфологическим чертам данные образования разделены на два подтипа.

Подтип II-I имеет в плане эллипсоидную форму с размером по длинной оси около 5—6 мм. Структура зон мелкокристаллическая и в большинстве случаев практически ничем не отличается от структуры фукситовой матрицы. В некоторых эллипсах встречается более крупнокристаллическая структура в центральных частях. Границы зон четкие. Примерно треть зон имеет хорошо выраженную зональность. От края к центру наблюдается увеличение размеров чешуек слюды (примерно на порядок). По периферии зон видна хорошо развитая черная полоса ожелезнения шириной 0.1—0.2 мм. Вокруг нее расположена зона измененного фуксита

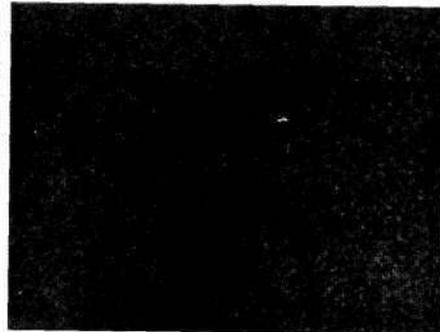
SE, 255



AlK $_{\alpha}$, 37



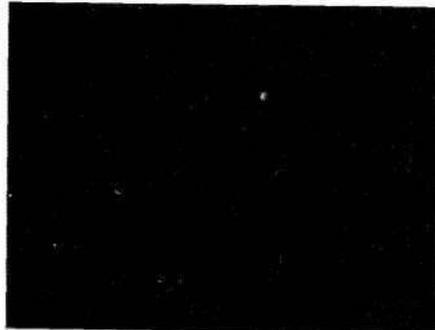
FeK $_{\alpha}$, 52



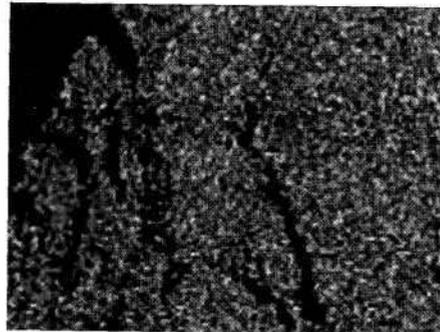
AuM $_{\alpha}$, 73



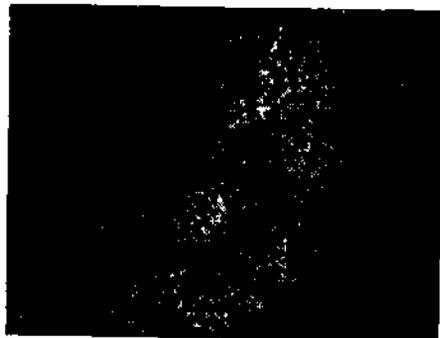
PdL $_{\alpha}$, 36



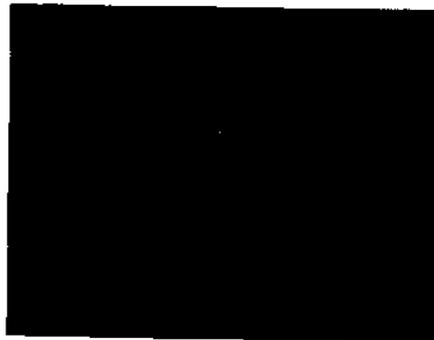
KK $_{\alpha}$, 27



BaL_{α} 40



$\text{CO}_{2\alpha}$ 17



MnK_{α} 48



Рис. 3.1.2. Спаренная зона аномальной минерализации I типа в характеристическом излучении.

SE, 255

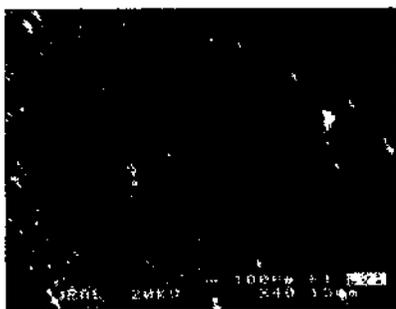
SiK $_{\alpha}$, 225AuM $_{\alpha_1}$, 277BaL $_{\alpha}$, 29CeL $_{\alpha}$, 45MnK $_{\alpha}$, 101

Рис. 3.1.3. Зона аномальной минерализации II типа в характеристическом излучении.

шириной 0.1 мм. Преобразования слюды выражаются в изменении цвета — чем ближе к ЛЗАМ, тем светлее становится фуксит (почти до белого). В некоторых случаях между измененным фукситом и ЛЗАМ наблюдается дискретная линейная зона, окрашенная гидроокислами железа ржаво-коричневого цвета, шириной менее 0.1 мм.

Больших золотин почти нет, но относительно много очень мелких знаков (менее 50 мкм). Все золотины по своему удлинению ориентированы по главной оси эллипса.

Подтип П-П представлен крупными, неправильной формы «мазками», имеющими темно-коричневый цвет. Площади наиболее крупных ЛЗАМ этого подтипа достигают первых квадратных сантиметров. Структура образований микрокристаллическая. Границы зон четкие и имеют не ровный, а пилообразный контур. Часто встречаются микрозеркала скольжения.

Третий тип отличается от двух предыдущих тем, что он развит по тонким трещинам, которые выполнены светло-зеленой слюдой (фенгитом или серицитом), а не фукситом. Зоны имеют дендритовидную форму, характерную, например, для марганцовистых образований. Размер таких образований может достигать 20 мм в поперечнике. Цвет зон темно-коричневый, структура мелкокристаллическая. Форма границ плавная и округлая.

Микроскопические исследования с применением электронного микроскопа и электронно-зондового анализатора (аналитик В. Н. Филиппов, ИГ Коми НЦ УрО РАН) показали, что выделенные визуально ЛЗАМ мало чем различаются друг у друга по микроструктурным особенностям слагающего их материала, его химическому составу и микровыделениям минералов и фаз. По внешнему виду во вторичных электронных зонах иногда отличаются от вещества матрицы несколько корродированным обликом чешуек слюды некоторых участков основной массы зон. Во всех прочих отношениях материал зон не отличается от фукситовой матрицы. Лишь в характеристическом излучении ЛЗАМ четко выделяются повышенными концентрациями бария, железа, редких земель, марганца, реже — фосфора и титана и пониженными концентрациями хрома (табл. 3.1.1).

Следует отметить, что для химического состава зон в табл. 3.1.1 приведены средние значения, в то время как встречаются локальные участки с ураганными содержаниями марганца, бария и церия (!) (мас. %): Al_2O_3 — 2.20—4.80, P_2O_5 - 0.51-0.68, K_2O - 0.47-1.71, Cr_2O_3 - 0.20-0.67, **MnO** - 48.68-52.60, Fe_2O_3 - 0.47-0.83, BaO - 11.52-12.88, Ce_2O_3 - 1.67-4.29.

Особо следует рассмотреть в зонах аномальной минерализации концентрации лантаноидов. В этом случае первый и

Таблица 3.1.1

**Химический состав вещества зон аномальной минерализации
и вмещающей слюдяной матрицы
по данным микрозондового анализа (мас. %)**

Компонент	Содержание, мас. %	
	зона	матрица
SiO ₂	24.18—41.49	41.54—46.76
Al ₂ O ₃	15.86—26.04	27.15—30.86
TiO ₂	0—0.09	0.26—0.38
Cr ₂ O ₃	1.22—1.81	2.03—2.54
Fe ₂ O ₃	6.80—8.35	8.26—8.73
CaO	0.07—0.11	0—0.09
MgO	0.67—1.46	1.49—1.69
K ₂ O	6.90—10.95	10.76—11.66
MnO	1.55—20.59	0—0.17
BaO	0.92—5.45	—
P ₂ O ₅	0—0.52	—

второй типы зон различны между собой по характеру распределения и формам выделения лантаноидов. В зонах первого типа набор лантаноидов представлен гадолинием, диспрозием, эрбием, неодимом, иногда гольмием, входящими в состав относительно широко развитых индивидуальных обособлений иттриевых соединений (?). Размер выделений не превышает первых микрон. Для них характерны несколько морфологических форм: обособленные угловатые выделения (рис. 3.1.4) и пластинчатые (?), находящиеся между слоев слюды и выделяющиеся по «свечению» в упругоотраженных электронах (рис. 3.1.5, *a*, *б*). Для обеих форм выделений характерен состав, приведенный в табл. 3.1.2.

Характерным является то, что при минимальных значениях содержания иттрия становится более широким набор лантаноидов, а при максимальных — отмечено присутствие только гадолиния, диспрозия и эрбия. Натрий, фосфор и другие элементы не обнаружены. Присутствие алюминия, кремния, калия, марганца и железа может быть связано с захватом в точках анализов элементов, входящих в состав вмещающей матрицы (слюды), и иногда перекрытием чешуйками слюды анализируемых выделений. Тем не менее



Рис. 3.1.4. Угловатое зерно иттриево-лантаноидного состава.

при исключении аномальных значений можно заметить, что для некоторых элементов характерны достаточно постоянные концентрации вне зависимости от содержаний прочих элементов. За показатель захвата вмещающей матрицы в точке анализа нами приняты содержания кремния и алюминия. Исходя из этих предпосылок, предполагается, что железо присутствует постоянно в количестве 3—3.5, а кальций — 2.5—3.0 мас. %. Количества марганца и калия находятся в прямой зависимости от содержания алюминия и кремния. Аналогичные результаты получены при изучении рассматриваемых объектов в характеристическом излучении: совпадение зон концентрации кальция, железа, иттрия и лантаноидов (рис. 3.1.6).

Для второго типа зон характерна обогащенность легкими лантаноидами — церием и лантаном. В незначительных количествах присутствуют празеодим и неодим. Другая особенность заключается в относительно равномерном распределении лантаноидов по слюдяной массе в основном без образования самостоятельных обособленных выделений (рис. 3.1.3). Вероятно, лантаноиды входят в структуру слюды или образуют индивиды, размер которых меньше разрешающей способности электронного микроскопа. Единственными индивидами преимущественно лантаноидного состава являются шарообразные выделения с размером в поперечнике не более 2 мкм — глобулы (рис. 3.1.7).

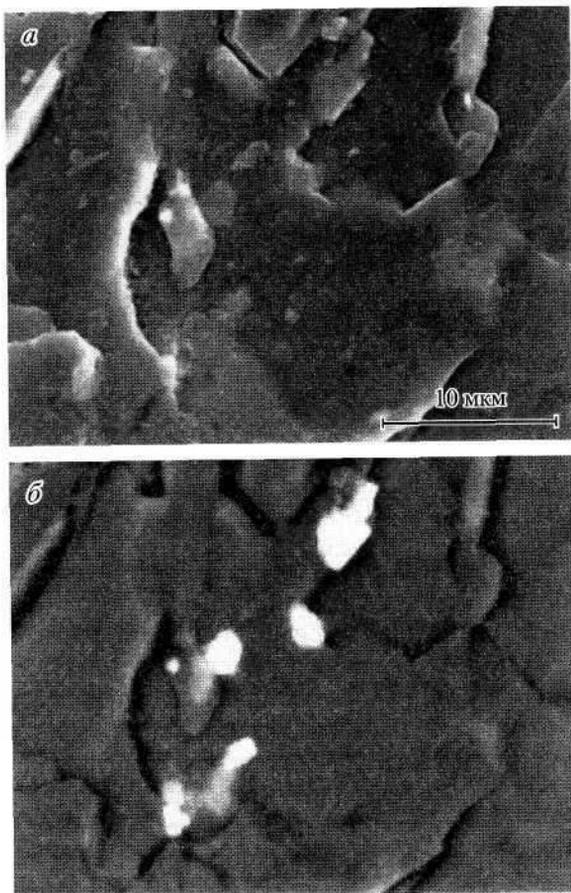


Рис. 3.1.5. Слюдяная матрица со скрытыми пластинчатыми (?) иттриево-лантаноидными включениями (а); то же, в упругоотраженных электронах, «высвечиваются» включения (б).

Для их состава характерны содержания до (мас. %): Ce_2O_3 - 36.8, La_2O_3 - 18.83, Pr_2O_3 - 2.52, Nd_2O_3 - 9.88. Как и в случае с иттриево-лантаноидными выделениями, отмечено присутствие железа в тех же количествах ~ 3.5 мас. %. Учитывая, что в рудах присутствует значительное количество La-Ce минерала — алланита, а в зонах выветривания — фосфатов лантаноидов, глобулы были тщательно проанализированы на содержание кремния, алюминия и фосфора. В результате выявлено, что содержания первых двух элементов не превышают 5 мас. % (фон за счет захвата материала ма-

Таблица 3.1.2

Химический состав иттриево-лантаноидных выделений

Компонент	Содержание, мас. %	Компонент	Содержание, мас. %
Al ₂ O ₃	3.13—8.77	Nd ₂ O ₃	До 1.01
SiO ₂	11.55—30.29	Gd ₂ O ₃	2.05—2.80
K ₂ O	1.15—3.33	Dy ₂ O ₃	2.88—3.36
CaO	1.89—3.30	Ho ₂ O ₃	До 1.44
MnO	До 0.89	Er ₂ O ₃	1.56—2.48
Fe ₂ O ₃	2.86—3.55	Yb ₂ O ₃	До 1.58
Y ₂ O ₃	19.65—27.95		

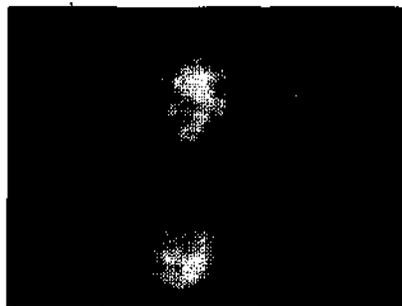
трицы), а фосфор вообще не был обнаружен. Следовательно, данные образования не являются ни алланитом, ни фосфатами. Глобулярные выделения такого состава характерны в основном для зон второго типа, но изредка они встречаются и в зонах первого типа.

Учитывая ассоциативную связь иттрия, лантаноидов (в основном церия), кальция и бария, невозможность определения углерода и воды, постоянно заниженную сумму при анализах, нечеткое определение в отдельных случаях натрия, хлора (?), брома (?) и йода (?), можно предположить наличие минералов групп корделита (BaCO₃-nCeCo₃F), маккеллвита (NaBa₃CaY(CO₃)₆ x 3H₂O), лантанита (Ce₂(CO₃)₃ x 8H₂O) и других. Для большинства минералов перечисленных групп характерно эпитегрмальное происхождение. О том, что зоны аномальной минерализации образовались одними из последних, говорит то, что они имеют вид примазок и приурочены к ослабленным зонам фукситовой матрицы (тончайшим трещинам), по которым и происходит первоочередное раскалывание образцов, обнажающее данные зоны.

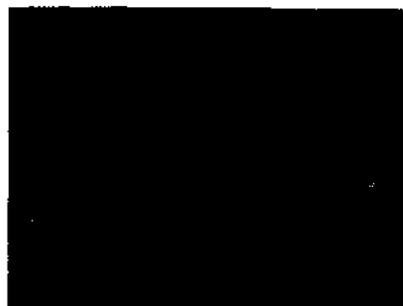
Следует отметить, что в рудах проявления Чудное установлены два редкоземельных минерала: давидит (Fe²⁺, La, Ce, U)₂(Ti, Fe³⁺)₃O₁₂ и кайнозит Ca₂(Y,Ce)₂[Si₄O₁₂](CO₃) x H₂O (Зона межформационного..., 1998).

Источником бария, по-видимому, служили встречающиеся в рудах вкрапленники барита, иттрия — алланит и итрититанит, лантаноидов — алланит. Остается не совсем понятным разделение тяжелых и легких лантаноидов по типам зон. Исследования показали, что при последовательных измене-

SE, 255



AlK $_{\alpha}$, 26



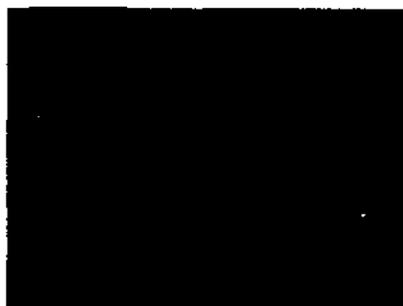
SiK $_{\alpha}$, 48



MnK $_{\alpha}$, 13



CaK $_{\alpha}$, 14



KK $_{\alpha}$, 27



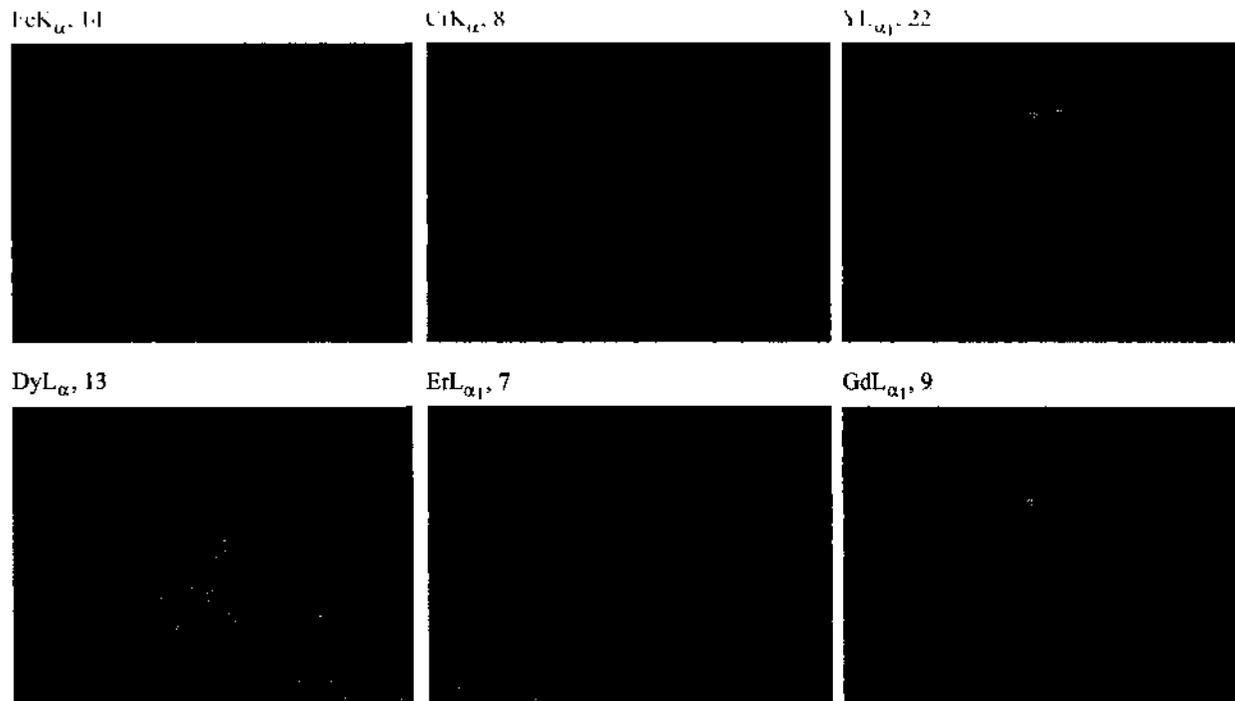


Рис. 3.1.6. Иттриево-лантановое выделение в характеристическом излучении.

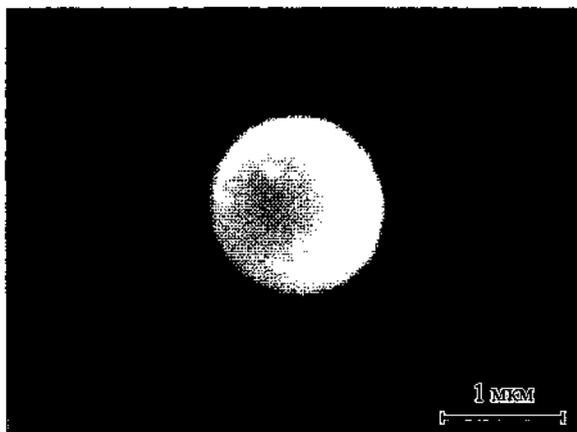


Рис. 3.1.7. Церигово-лантановая глобула.

ниях содержащегося в рудах обильного алланита происходит накопление иттрия, тяжелых лантаноидов и вынос легких. В связи с этим можно предположить, что сначала образовывались зоны второго типа с накоплением вынесенных из алланита легких лантаноидов — церия и лантана. При этом сохранялось соотношение между ними — 2:1, как в алланите. Вторыми по времени образовывались зоны первого типа. Следует отметить, что в зонах аномальной минерализации первого типа кроме лантаноидных глобул встречаются и глобулы иного состава. При этом можно проследить некоторую последовательность в трансформации состава глобул. Сначала образуются глобулы (по размерам и форме аналогичные лантаноидным) преимущественно железного состава с примесью легких лантаноидов до (мас. %): Ce_2O_3 — 3.69, La_2O_3 — 5.93, Pr_2O_3 — 0.59, Nd_2O_3 — 2.02. Далее следуют железные глобулы без лантаноидов, но с примесями MnO (до 10 мас. %), TiO_2 (до 1.15 мас. %) и Cr_2O_3 (до 0.64 мас. %). Размер данных глобул остается тем же, но поверхность приобретает глобулярно-чешуйчатый характер (рис. 3.1.8). Обращает на себя внимание тот факт, что сумма элементов при анализах железо-лантаноидных и железо-марганцевых глобул близка к 100 % и даже в анализе глобулы с неровной поверхностью сумма составила 91 мас. %. Это говорит о том, что размерность и рельеф глобул не так сильно влияют на корректность результатов, как их состав в случае с иттриево-лантаноидными образованиями.

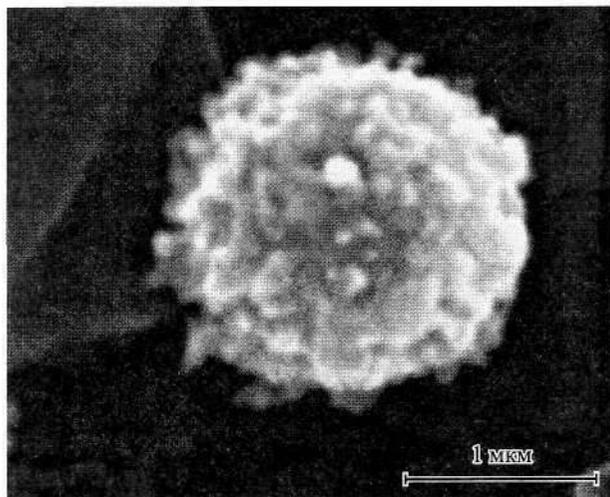


Рис. 3.1.8. Железомарганцевая глобула.

На приведенных изображениях глобулы находятся на поверхности скола, что может вызвать подозрение об их инородности (заражении). Данные образования не являются таковыми, так как, во-первых, в упругоотраженных электронах были обнаружены глобулы в глубине слюдяной матрицы без выхода на поверхность и, во-вторых, найдены отпечатки глобул в слюде. Последовательность образования глобул переменного состава, по-видимому, следующая: железистые—железомарганцевые—железо-лантаноидные—лантаноидные. Первоначальные железистые глобулы, вероятно, выступали в роли подложек, на которые осаждались из растворов путем сорбции марганец и легкие лантаноиды. Затем образовывались лантаноидные глобулы с примесью железа, оставшегося в растворах.

В этой же группе отметим единственную находку Y-As фазы. Данное соединение встречено в виде тонкой пленки на поверхности золотины (рис. 3.1.9). Малая толщина пленки не позволяет сделать удовлетворительного анализа химического состава образования вследствие «подсвечивания» материала подложки (золота) и мельчайших включений иного состава (мас. %): Si - 1.06, As - 23.81, Y - 16.21, Ag - 5.20, Ce - 0.87, Nd - 1.52, Dy - 2.14, Au - 48.26. При пересчете на оксиды данное соединение близко по качественному составу черновита ($YAsO_4$), но в нем содержится вдвое больше ит-

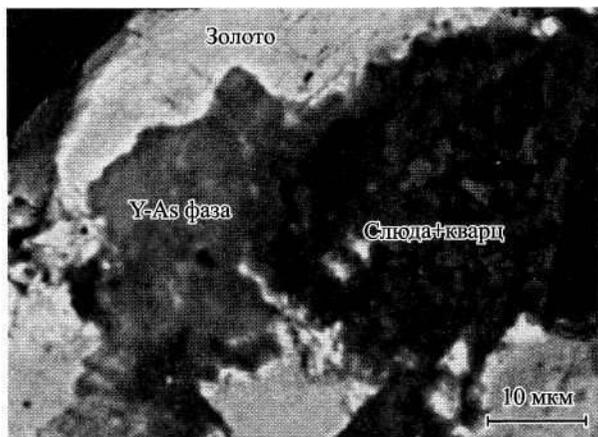


Рис. 3.1.9. Пленка Y-As фазы на поверхности золотины (упругоотраженные электроны).

трия, что будет соответствовать формуле Y_2AsO_4 , если это арсенат, а не иттриево-лантаноидный арсенид $(Y,Ce,Nd,Dy)_2As$. При широком распространении в ассоциации с золотом арсенидов палладия более логично предположить, что данная фаза является все-таки иттриево-лантаноидным арсенидом.

Помимо вышеперечисленных «рудных» глобул за пределами зон аномальной минерализации нами были обнаружены аналогичные по своей морфологии «нерудные» образования. К ним относятся единственная находка глобулы (~2 мкм) с составом, близким составу фуксита (Al_2O_3 — 14.99, SiO_2 — 68.83, K_2O — 7.45, Cr_2O_3 — 3.62, Fe_2O_3 — 5.11), и скопления глобул гипергенного (?) кремнезема (SiO_2 — 99.79 %) (рис. 3.1.10).

Другими не менее интересными выделениями в зонах аномальной минерализации служат Fe-Cr индивиды с примесями никеля и марганца. Размер зерен Fe-Cr состава в зонах аномальной минерализации не превышает первых микрон. Формы выделения разнообразны: от угловатых до стружковидных с чешуйчато-ступенчатым рельефом. Иногда наблюдаются образования, состоящие как бы из пакета пластинчатых индивидов. У большинства индивидов при более крупном увеличении видно глобулярное строение поверхности. Состав сплава варьирует в широких пределах (мас. %): Fe — 52.83-77.33, Cr — 12.37-29.33, Mn — 0.40-1.26, Ni — 0.28—0.58. Медь, ванадий, титан и кобальт в микроскопиче-

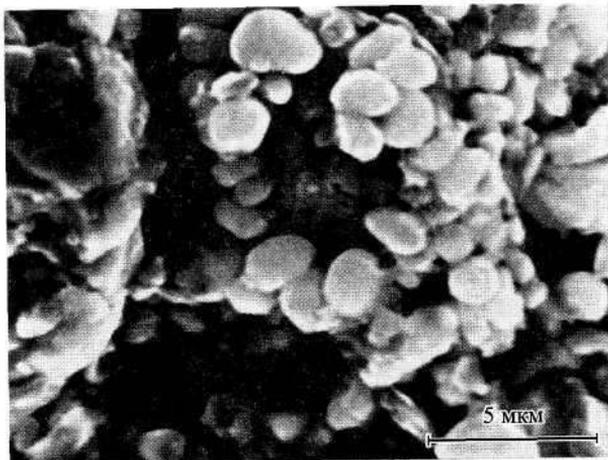


Рис. 3.1.10. Скопление глобулярного кремнезема.

ских зернах не обнаружены. Состав сплава отвечает в основном формуле Fe_2Cr , иногда Fe_4Cr .

Зерна аналогичного состава обнаружены в протолочках проб и продуктах кислотного разложения слюдяных концентратов. Форма зерен угловатая, несколько уплощенная, размер — первые десятки микрон. На поверхности часто наблюдаются агрегаты слюды и кварца (из протолочек), что исключает техногенное образование данных сплавов (рис. 3.1.11). Состав крупных зерен несколько отличается

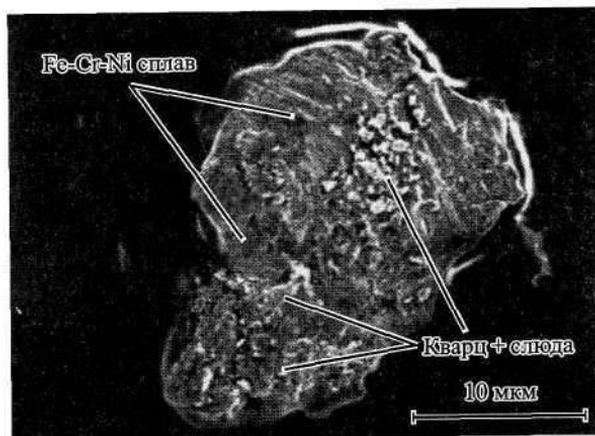


Рис. 3.1.11. Крупное зерно Fe-Cr-Ni сплава в сростании со слюдой и кварцем.

от состава микронных выделений из зон аномальной минерализации. В первую очередь это выражается в значительном содержании никеля и в присутствии примесей меди и титана (мас. %): Fe - 66.12-69.16, Cr - 17.73-19.45, Ni - 8.86-9.94, Mn - 0.44-0.64, Ti - 0.49-0.69, Cu до 0.59. Средний состав сплава отвечает формуле Fe_7Cr_2Ni , наиболее чистые разности (в основном без примеси никеля) соответствуют составам FeCr и Fe_6Cr .

Источником железа и хрома для образования железистых глобул и железо-хромовых сплавов служили, по-видимому, окружающие слюды и некоторые другие минералы, подвергшиеся эпитермальным изменениям. Из данных табл. 3.1.1 следует, что содержание железа и хрома в зонах аномальной минерализации вдвое меньше, чем в окружающей слюдяной матрице. Вероятно, происходило выщелачивание указанных элементов с их частичным выносом. Выщелоченная, но не вынесенная часть хрома и железа выпадала на месте в виде железо-хромовых соединений. Новообразование соединений происходило в восстановительной среде, на что указывает отсутствие в соединениях кислорода.

Помимо хром-железных и хром-железо-никелевых сплавов в рудах рудопоявления описывались находки Zn-Fe хромшпинелида, встречающегося в виде мелких (до 10 мкм) зерен в фуксите. Содержание FeO — 19.5—24.6, ZnO — 19.1-19.3 мас. % (Онищенко, 1999).

Другим относительно широко распространенным элементом, образующим самостоятельные минералы и соединения, является медь.

В зонах аномальной минерализации нами обнаружены единичные угловатые зерна (1—5 мкм) халькопирита. Из примесей в нем отмечены марганец, хром и никель. Первые два элемента, скорее всего, являются следствием «подсветки» вмещающей слюды. Никель обнаружен в одном случае (0.23 мас. %). В этих же зонах обнаружены и агрегаты самородной меди глобулярного строения в сростании с пластинками слюды.

Зерна самородной меди также обнаружены в протолочных пробах руд и в продуктах кислотного разложения слюдяных концентратов. Для состава крупных зерен самородной меди характерна примесь цинка (до 4.19 мас. %), иногда отмечается примесь серебра (до 0.19 мас. %).

В одной из зон аномальной минерализации нами обнаружена Cu—Sn—Fe(?)—S фаза, не соответствующая составу ка-

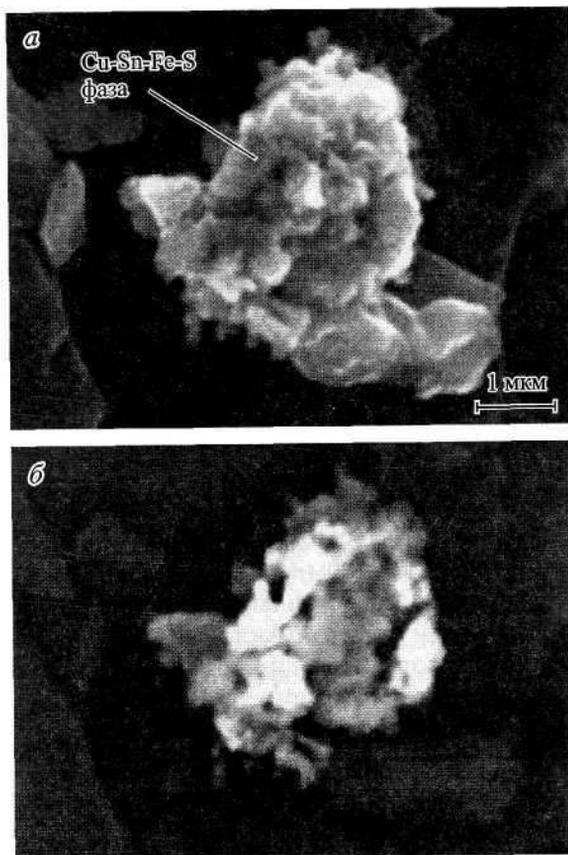


Рис. 3.1.12. Глобулярное скопление Cu—Sn—Fe—S фазы (а); то же, в упругоотраженных электронах (б), темные области содержат больше серы.

кого-либо сульфида по причине весьма малого содержания серы. Встречено две морфологические разновидности: хлопьевидные (1—2 мкм) агрегаты и глобулярные неоднородные скопления (рис. 3.1.12, а, б). Химический состав по основным элементам (без «фона» матрицы, с которым сумма составляет 95.42—99.08 мас. %) неоднородных глобулярных (?) скоплений приведен в табл. 3.1.3.

Фаза, бедная серой, — соединение меди и олова приблизительно состава $\text{Cu}_{6,5}\text{Sn}-\text{Cu}_4\text{Sn}$ с примесью железа и серы. Для фазы, богатой серой, пересчет элементного состава на атомарный дает формулу соединения промежуточного состава

Таблица 3.1.3
Химический состав глобулярных (?) скоплений
Cu—Sn—Fe (?)—S фазы

Компонент	Содержание по зонам	
	бедная серой	богатая серой
Cu	61.23—66.76	40.20—40.91
Sn	15.41—17.66	2.80—4.38
Fe	1.12—1.43	1.29—1.58
S	0.85—1.22	9.15—9.39

ва между минералами группы халькозина (Cu_2S) и группы станнина (Cu_2SnFeS_4). Но для первой группы совершенно не характерна примесь олова, а для второй группы наблюдается явный недостаток как олова, так и железа. В связи с этим данные образования отнесены к проблематичным.

По литературным данным (Новый..., 1996), в рудах встречены Au-Cu сплавы, представленные мелкими включениями в высокопробном золоте. Составы зерен золото-медных сплавов соответствуют формулам Au_3Cu_2 и Au_2Cu и представляют собой выделения тетраариприда или ауриприда.

В продукте химического разложения слюдяного концентрата нами встречено еще одно медьсодержащее соединение, представленное единичной находкой лентовидного зерна следующего состава (мас. %): Си — 64.13, Zn — 19.72, Ni — 15.64, Fe — 0.26, Mn — 0.25.

Источником меди, вероятно, были гидротермальные (эпитептермальные) растворы и первичные минералы, содержащие в своем составе медь. В первом случае образовывались достаточно крупные (до 0.2—0.3 мм) зерна самородной меди с примесью цинка, а во втором — при переотложении и самоочистке от примесей образовывались микронные выделения самородной меди и сульфидных медьсодержащих фаз в зонах аномальной минерализации. Образование сульфидов в зонах аномальной минерализации подтверждает ранее сделанные предположения о восстановительном характере среды минералообразования.

В зонах аномальной минерализации кроме медь- и оловосодержащих сульфидов встречен сульфид серебра — акантит. Обнаруженное выделение представлено нарастанием пластинок Ag_2S на глобулярный агрегат самородного хрома

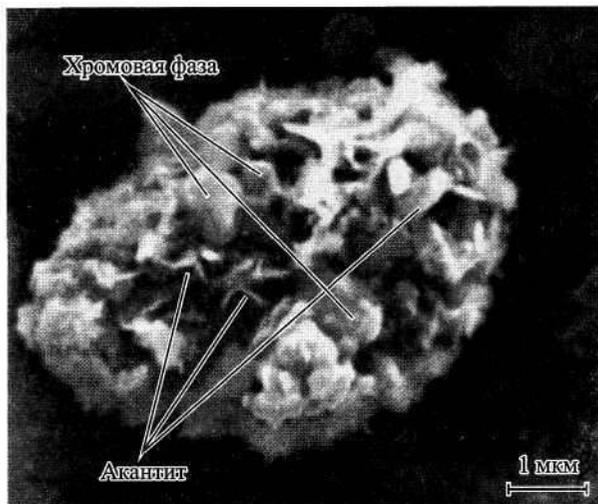


Рис. 3.1.13. Пластинчатые выделения акантита на глобулярном агрегате хромового состава.

(рис. 3.1.13). Примесей других элементов не обнаружено. Единичные зерна акантита были встречены также в продуктах кислотного разложения слюдяных концентратов. Их идентификация проводилась рентгеноструктурным методом, показавшим, кроме того, наличие пираргирита (Ag_2SbS_3).

Помимо сульфидов серебра в этих же зонах обнаружены мельчайшие (порядка 1 мкм) зерна самородного серебра, характеризующиеся глобулярным строением. По данным М. Б. Тарбаева и др. (Новый..., 1996), самородное серебро присутствует в выделениях высокопробного золота, по-видимому, аналогичных тем, в которых ими же были обнаружены включения золото-медных сплавов.

Наиболее вероятный источник серебра для образования микронных выделений сульфидов и самородного серебра — низкопробное золото, подвергшееся вторичным изменениям с выносом элементов примесей, в том числе и серебра.

Учитывая высокое содержание серебра в золоте (в среднем 20—25 мас. %), присутствие в рудах антимонидов и арсенидов палладия, единичные находки относительно крупных зерен акантита и пираргирита, можно предположить, что при дальнейших исследованиях возможно обнаружение антимонидов типа дискразита (Ag_3Sb) и алларгентума (Ag_6Sb) или минералов из группы прустита.

Помимо описанных выше редких и проблематичных минералов и фаз в зонах аномальной минерализации довольно часто встречаются зерна циркона, ксенотима и монацита микронных размеров (1—5 мкм). По единичным определениям состав монацита следующий (мас. %): Al_2O_3 — 8.90, SiO_2 - 13.55, K_2O - 2.48, CaO - 0.64, MnO - 2.96, Fe_2O_3 - 4.18, P_2O_5 - 30.68, SO_3 - 2.03, CuO - 1.81, La_2O_3 - 8.15, Ce_2O_3 — 16.21, Nd_2O_3 — 7.13, Y_2O_3 — 1.21. Высокое содержание кремния и присутствие алюминия, калия и частично железа, по-видимому, обусловлено захватом в точках анализа вещества окружающей слюдяной матрицы. Монацит образовывался (судя по составу: примесь серы, меди, кальция, иттрия, состав редких земель) близко по времени или одновременно с глобулами иттриево-лантаноидного и лантаноидного составов,

В пределах площадей развития многих исследованных объектов нами была обнаружена тонкая (доли микрометра) аморфная пленка, содержащая в своем составе калий и хлор. Определить соотношение К и С1 оказалось весьма затруднительно, поскольку электронный пучок прожигал пленку в первые секунды, и в дальнейшем анализировалась находящаяся под пленкой слюда, в состав которой также входит калий. Результаты кратковременных анализов показали, что отношение К : С1 может колебаться от 0.63 до 4.09.

Более детальное изучение образцов позволило определить некоторые зависимости между цветом зон и особенностями вещества, слагающего их. Так, заметные концентрации фосфора по всей площади отмечены только в золотисто-желтых и оранжево-желтых (светлых) зонах. Другой их отличительной чертой является малое количество отдельных зерен микроминералов, но в то же время достаточно широкое распространение хлопьевидных (охристых) образований весьма сложных составов.

Самые темные (почти черные) ЛЗАМ обладают в большинстве случаев явно выраженной зональностью (от центра к краю): **TR → Ba → Mn → Fe → Sr**. Наиболее четко выделяются две зоны: центральная, как правило, обогащенная церием, лантаном и иттрием (часто совпадает с бариевой зоной, но последняя обычно имеет большую площадь развития), и периферийная, интенсивно обогащенная железом и марганцем. В этой зоне весьма часто встречаются собственные минералы железа и марганца. Периферийная зона сло-

жена почти нацело гематитом (примеси не обнаружены), а следующая зона (ближе к центру ЛЗАМ) представлена марганцевой слюдой с составом до (мас. %): MnO — 54.7, BaO — 13.98, P_2O_5 — 1.02, Ce_2O_3 — 9.2 (возможно, группа халькофанита?). Иногда в этих участках встречаются глобулы от чисто железных или марганцевых (оксиды) до глобул смешанного Fe-Mn состава. Часто в глобулах отмечаются примеси редких земель (Шумилов, Остащенко, 1999).

Исследование закономерностей распределения химических элементов и форм выделений их фаз в ЛЗАМ позволило установить несколько стадий перераспределения вещества и образования минералов и минеральных фаз.

За первую (условно исходную) была принята стадия, при которой химические элементы, концентрирующиеся в рассматриваемых зонах, входят тем или иным образом в состав слюд, слагающих эти зоны. При изображении во вторичных электронах такая слюда ничем не отличается от слюды основной матрицы и только в упругоотраженных электронах становятся видны участки, обогащенные редкими землями, марганцем, барием или железом. Можно заметить, что элементы обогащающие слюду, неравномерно (пятнами) распределены даже в пределах отдельно взятой чешуйки. Другой, весьма редкой разновидностью первой стадии является изначально собственная обособленная концентрация химических элементов. К таким образованиям нами отнесены скопления титана (TiO_2) и участки, сложенные субмикронными выделениями Fe-Ca-La-Ce состава.

За вторую стадию нами принято начало очистки слюды от примесей через микропоры, когда наблюдается отложение разнообразного вынесенного вещества в приустьевых участках микропор. На рис. 3.1.14 видна цепочка пор (в торцевой части чешуйки слюды) и рядом с их устьями микровыделений Fe-Cr-Mn-Zn состава. В устьях и приустьевых участках более крупных микроканалов выносимое из слюды вещество переоткладывается либо в виде охристых масс, либо в виде микрокристаллов (рис. 3.1.15). Обнаружены скопления силиката иттрия (с содержанием Y_2O_3 до 3.2 мас. %), которые можно отнести к группе минералов тортвейтита, если бы не существенный недостаток кремния и кислорода. Кроме того, установлены выделения La-Ce-Sr состава (группа бастнезита?) с содержанием до (мас. %): Ce_2O_3 — 7.93, La_2O_3 — 3.11, Nd_2O_3 — 2.21, CaO — 9.54. Суммы микрозондовых определе-

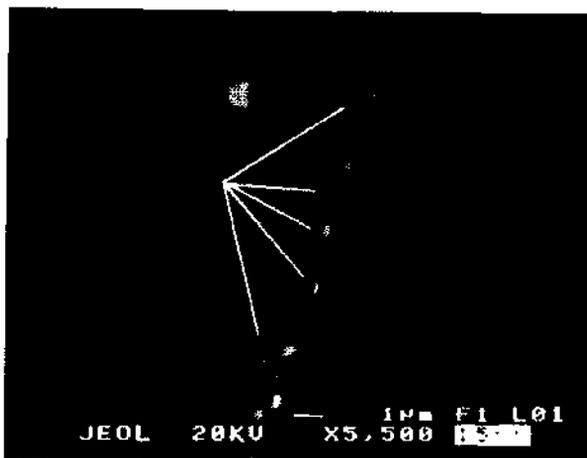


Рис. 3.1.14. Цепочка микропор с выделениями Fe-Cr-Mn-Zr состава. Изображение в упругоотраженных электронах.

ний состава указанных фаз не превышают 70—75 %, что может свидетельствовать о вхождении в их состав элементов (углерода, фтора, воды и других легких элементов), не определяемых микрозондом. При некоторых анализах исследуемые фазы коробятся и растрескиваются под воздействием электронного пучка, а практический опыт микрозондовых исследований указывает, что такие явления характерны для

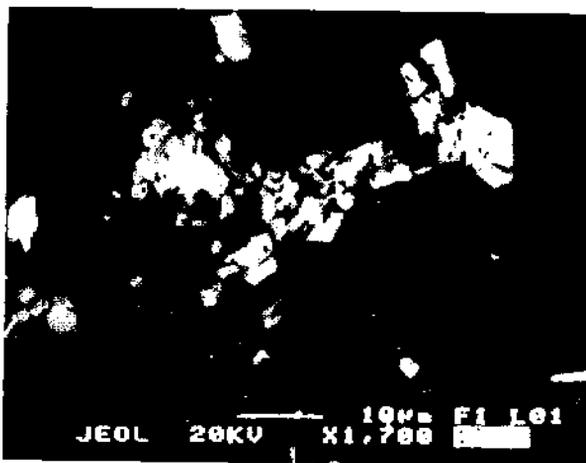


Рис. 3.1.15. Микрокристаллы силиката иттрия в приустьевой зоне микропоры. Изображение в упругоотраженных электронах.



Рис. 3.1.16. Глобула фосфата магния и церия. Изображение во вторичных электронах.

фаз, содержащих воду. Неоднократно были встречены образования совершенно необычного состава до (мас. %): P_2O_5 — 6.36, CaO — 0.84, TiO_2 — 2.22, MnO — 2.70, BaO — 1.98, As_2O_3 — 7.62, Y_2O_3 — 15.68, Nb_2O_5 — 30.81, Cr_2O_3 — 3.48, Gd_2O_3 — 1.59, Er_2O_3 — 1.59, Yb_2O_3 — 1.76, ThO_2 — 8.48, Dy_2O_3 — 2.67, Ho_2O_3 — 1.56, WO_3 — 3.06. В упругоотраженных электронах можно заметить некоторую неоднородность выделений со сложным составом, который указывает на то, что данные образования, скорее всего, являются механической смесью тонкодисперсных более простых фаз, относящихся, по-видимому, к минералам групп эшенита, иксиолита, ксенотима и др. В богатой фосфором зоне обнаружена глобула фосфата (?) магния и церия (рис. 3.1.16) с определенным дефицитом катионов (мас. %): MgO — до 6.21, а Ce_2O_3 — до 4.52.

Третьей стадией перераспределения веществ является выпадение хлопьевидных образований или субмикронных кристаллов в углублениях между чешуйками слюды. Они представлены как единичными образованиями, так и массовыми выделениями, занимающими относительно большие площади. Рис. 3.1.17, а иллюстрирует массовое выпадение цериевого охристого материала с примесями до (мас. %): P_2O_5 — 4.62, SO_3 — 0.86 и MnO — 9.70. При более крупном увеличении ($\times 6000$) видно, что вещество представлено

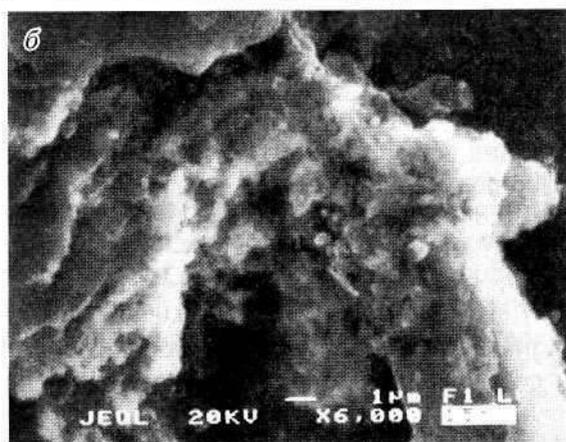
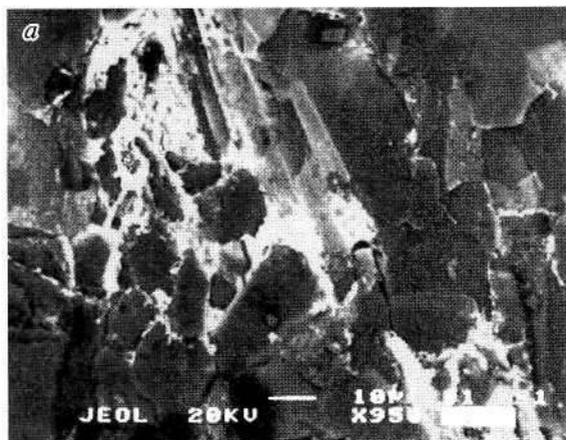


Рис. 3.1.17. Массовое выделение цериевого вещества.

a — общий вид, изображение в упругоотраженных электронах; *б* — то же, при большем увеличении, изображение во вторичных электронах.

хлопьевидными образованиями (рис. 3.1.17, *б*). Аналогичные выделения встречаются и у самородной (?) меди с примесью олова (до 7.28 мас. %). Железные (гематитовые?) образования встречаются двух видов: от хлопьевидно-глобулярных до натечных. В обоих случаях отмечены примеси до (мас. %): P_2O_5 - 4.24, As_2O_3 - 3.53, Y_2O_3 - 4.59, Ce_2O_3 - 4.77, La_2O_3 - 1.81 и ThO_2 - 0.51.

Дальнейшая трансформация вещества (четвертая стадия) приводит к образованию скоплений кристаллов. Нами были обнаружены скелетные кристаллы цериевого минерала

(из группы бастнезита или лантанита), а также выделение изометричной формы минерала, состав которого изменяется от чистого Fe_2O_3 до (мас. %): SiO_2 - **13.41**, P_2O_5 - **13.64**, Fe_2O_3 - 39.04, Y_2O_3 - 18.55, Ce_2O_3 - 16.09, $\text{UO}_3(?)$ - 1.21, сумма тяжелых лантаноидов — до 12. При этом замечено, что чем больше содержится в выделениях железа, тем меньше они содержат мышьяка и фосфора.

Последняя, пятая, стадия характеризуется образованием отдельных, относительно простых по составу микроиндивидов (часто с кристаллическим обликом). Максимальным распространением подобные выделения пользуются в центральных областях ЛЗАМ.

Ранее описанные нами минералы и минеральные фазы (Шумилов, 1999; Шумилов, Остащенко, 2000), а также недавно обнаруженные можно объединить в несколько групп по набору характерных элементов.

Лантан-церий-иттриевые минералы, фазы и их смеси пользуются широким распространением, а их состав колеблется от моноэлементных образований (цериевые, лантановые, иттриевые глобулы и скелетные кристаллы) до минералов иттрия — томбартита (группа тортвейтита, церманганат (?)) и обособлений сложного состава La-Ce-Y-Mn-Fe).

Не менее широким распространением пользуются интерметаллиды группы железа (Fe, Cr, Ni, Pt). К наиболее частым находкам относятся микрозерна минералов и природных сплавов Fe-Cr-Ni, состав которых варьируют в широком диапазоне от самородного железа и гематита до самородного хрома и хромита, примесь никеля может составлять до 10 мас. %. К редким находкам в этой группе относится самородная платина — обнаружено всего лишь одно зерно (с примесью Fe до 3.28 мас. %).

Совершенно необычной является находка однородной глобулы железомедного (!) сплава с содержанием меди более 30 мас. %.

В следующую группу нами были объединены минералы и фазы, в состав которых входят медь, цинк, свинец, олово, молибден, серебро (цветные металлы и серебро). В этой группе наибольшим распространением пользуются Cu-Sn-Zn-Pb сплавы (количество элементов, которые могли бы выступать в роли анионов, чрезвычайно мало, а пересчет микронзондового анализа без учета кислорода дает результаты, близкие к 100 %). Содержания указанных элементов варьируют в ши-

роких пределах (мас. %): Cu — 50.21, Sn — 27.36, Zn — 12.36, Pb — 81.87 %. Часто в данных сплавах отсутствуют один или два элемента, появляются примеси серы, мышьяка, редких земель, никеля (в соединениях с большим содержанием меди). Значительно реже встречаются моноэлементные самородные зерна (с незначительными примесями других элементов данной группы). К наиболее редким находкам относится самородное серебро. Реже самородных индивидов встречаются сульфиды — галенит, борнит, сфалерит и аргентит. К единичным находкам относятся зерно молибденита и два округлых выделения AgBr размером около 0.3 мкм.

В отдельную группу выделен единственный собственный минерал бария — барит. В ЛЗАМ зерна барита весьма редки, несмотря на обогащенность этих зон барием. В целом же в рудах барит может составлять до 2—3 % тяжелой фракции. В рассматриваемых зонах зерна барита имеют размеры 1—2 мкм. В большинстве случаев барит находится в тесном сростании со сфалеритом или самородным (?) цинком. Из примесей отмечаются цинк и стронций (до 0.76 мас. %). В барите часто фиксируется дефицит SO_3 .

К последней группе нами отнесены кристаллы и обособленные выделения, соответствующие монациту, циркону и рутилу. Кристаллы данных минералов обычно имеют облик тонких хорошо ограненных игл с размером по длинной оси до 10—15 мкм, а более крупные кристаллы часто изометричны. Помимо кристаллов, как уже указывалось, встречаются «рыхлые» выделения неправильной формы, состав которых весьма близок составу названных минералов. Замечено, что чем совершеннее форма кристалла, тем в нем меньше примесей, а в некристалломорфных выделениях присутствуют примеси (Nd, Th, Hf и др.) в значительных количествах (первые проценты).

Кроме того, особого внимания заслуживает тот факт, что ЛЗАМ, как правило, сопровождаются ураганными содержаниями золота и минералов палладия. По-видимому, концентрации химических элементов, характерные для рассматриваемых зон, были образованы при процессах, предшествующих процессам, в ходе которых произошла золото-палладиевая минерализация. Возможно, повышенные содержания железа, марганца, редких земель, бария (?) способствовали массовому выпадению из растворов золота и палладия.

Обобщая полученные при исследованиях результаты и выявленные закономерности, можно сделать ряд выводов.

В процессах, приведших к перераспределению вещества и формированию новообразований в ЛЗАМ, выделяются несколько стадий:

— исходная стадия, при которой элементы, присутствующие в зонах, находятся тем или иным образом в слюде матрицы, сгенерированной при метаморфизме продуктов гипергенеза;

— вынос элементов-примесей через микропоры и переотложение их в приустьевых зонах или в промежутках между чешуйками слюды;

— массовый вынос элементов-примесей из слюды и образование относительно больших скоплений охристых выделений — их носителей;

— кристаллизация охристых тонкодисперсных масс-концентраторов с образованием собственных минералов для большинства элементов.

Чем совершеннее кристаллический облик новообразованных минералов, тем проще их состав и чаще отвечает минералогической номенклатуре.

Другим следствием перераспределения вещества ЛЗАМ является образование концентрической зональности в распределении химических элементов (от центра краю): $TR \rightarrow Ba \rightarrow Mn \rightarrow Fe (\rightarrow) Sr$. И чем четче выражена зональность, тем больше в зонах развиты явно кристаллические формы новообразований (кристаллы) и меньше — хлопьевидные, тонкодисперсные выделения сложных составов.

В ЛЗАМ существовали благоприятные условия для массового выпадения из рудогенерирующих растворов золота и палладия.

С другой стороны, своеобразная морфология зон аномальной минерализации первого типа — почти идеальные круги — и присутствие в зернах относительно крупных золотин наводят на мысль о локальных проявлениях электрохимических реакций, при которых отдельные золотины выступали в роли одного из электродов.

3.2. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МИКРОСФЕРОИДЫ В ЖИЛЬНОМ КВАРЦЕ АРХЕЙСКИХ КОМПЛЕКСОВ КОЛЬСКОЙ СВЕРХГЛУБОКОЙ СКВАЖИНЫ (КСГС)

Одним из впечатляющих достижений применения высокоразрешающей электронной микроскопии и микрозондовой аппаратуры при изучении пород и минералов является обнаружение микронных сфероидных выделений самородных элементов как в открытых осадочно-гипергенных, так и в закрытых эндогенных магматических образованиях. Вопрос об их происхождении до сих пор остается дискуссионным (Гамянин, Жданов, 1999). По мнению В. С. Урусова, В. Л. Таусона и В. В. Акимова (1997), часто предполагаемое техногенное происхождение дисперсных частиц противоречит их наличию в окислительных или открытых средах. Частицы микронных размеров легко окисляемых самородных металлов вряд ли могли бы сохраняться длительное время без специфических когерентных защитных оболочек, формирование которых происходит, скорее всего, в микропорах пород и минералов.

Термодинамический анализ дисперсных систем показывает, что для формирования микросфероидов самородных элементов обычно постулируемое наличие восстановительной среды не является обязательным условием. Возможен механизм их формирования за счет коагуляции дефектов кристаллической решетки минерала, подверженного длительным пластическим деформациям, радиации и другим физическим воздействиям. Хорошо известно формирование окрашивающих микровыделений металлического натрия размером не более 0,4 мкм в кристаллах каменной соли. Подобные окрашивающие коллоидные частицы в щелочных галогенидах образуются как в природе, так и в лабораторных условиях в результате агрегатизации одиночных анионных вакансий под

действием ионизирующей радиации в комбинации с термобарическими воздействиями (Пшибрам, 1959).

Нами микросферические образования с высоким содержанием металлов обнаружены с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6400 (Jeol) с энергодисперсионной приставкой Link в одном из образцов кварца (Q11) из пегматоида, извлеченном с глубины около 11 км при бурении КСГС. Образцы пегматитового кварца были переданы для исследований сотрудником ГИ Кольского НЦ РАН С. В. Икорским и сотрудником ВСЕГЕИ Н. П. Виноградовой.

На глубинах 6.8—12.3 км скважиной вскрыт архейских комплекс, представленный в основном биотит-плагиоклазовыми гнейсами с наложенными телами раннепротерозойских интрузий. В разрезе гнейсового комплекса выделяются по меньшей мере 11 серий пегматоидных тел, являющихся результатом процесса гранитизации (Кольская сверхглубокая..., 1984; Магматические и метаморфические комплексы..., 1986; Кольская сверхглубокая..., 1998). Пегматиты глубинной части разреза представлены биотит-калишпатным типом. На глубинах 9.5—11.0 км проявлена самородная минерализация, которая в основном приурочена к микротрещинам в гнейсах и амфиболитах. Здесь были обнаружены самородные золото в виде чешуек и зерен, железо в виде крупных округлых включений (0.5—1.0 мм), тонкодисперсные олово и кадмий, зерна кремния, графит, частицы интерметаллидов (Кольская сверхглубокая..., 1998).

Исследованный образец кварца Q11 полупрозрачен, имеет «перламутровый» отблеск, интенсивно разлистован (рис. 3.2.1). На его сколах обнаружены сложные системы линейных дислокационных нарушений, проявленных в характерном псевдопериодичном ступенчатом рельефе поверхностей открытых трещин и свежих сколов (рис. 3.2.2). По крайней мере две системы ортогональных ступенек с периодами в 4—8 и 0.5—1 мкм могут обусловить перламутровые оптические эффекты кварца. Поверхность трещин в кварце обильно покрыта остатками буровых растворов (баритом, каолинитом), наблюдаются многочисленные поры с кристаллоформенными очертаниями стенок, в которых ранее, вероятно, находились игольчатые кристаллы (рис. 3.2.3, 3.2.4, б). В пегматитовом кварце глубинной архейской части разреза КСГС выявлены игольчатые кристаллики рутила, а в кварце верхней

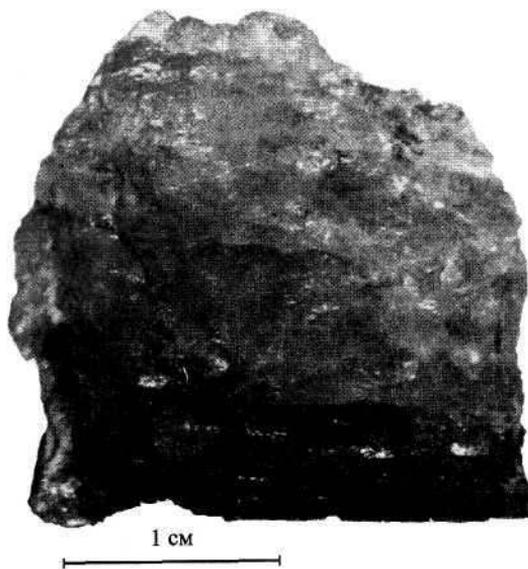


Рис. 3.2.1. Пегматитовый кварц из архейской части разреза КСГС (обр. Q11).

архейской части разреза — игольчатые апатит и циркон. В кварце фиксируются также выделения анатаза, мусковита, монацита, калиевых и натровых полевых шпатов, пирита, халькопирита, гематита и др. (рис. 3.2.4). На поверхности свежих сколов кварца обнаружены также пленки и кристаллы солей NaCl и KCl, декорирующие взорвавшиеся при вакууммировании препаратов газовой-жидкие включения (Лютеев и др., 2003).

В образце кварца Q11 зафиксировано высвобожденное из поры включение фосфатного состава (рис. 3.2.5). В нем присутствуют (%): P_2O_5 - 60, SO_3 - 1.5, Fe_2O_3 - 17, CaO - 13, MnO - 8.5, ZnO - 5.4, CuO - 0.8, K_2O - 7.2 (без учета фонового SiO_2 компонента и нормировки суммы оставшихся минералов к 100 %). Вероятная минеральная фаза — графтонит $(Fe, Mn, Ca)_3(PO_4)_2$. Вскрытие включения произошло, возможно, в результате вакуумирования образца.

При просмотре поверхности сколов кварца на электронном микроскопе в режиме упругоотраженных электронов выявляются микронные сфероиды, обладающие четким «металлическим» контрастом. Во всех случаях размер сфероидов (<2 мкм) слишком мал для количественных микронзон-

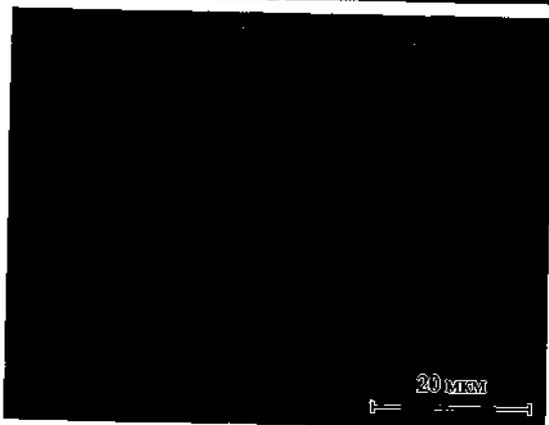
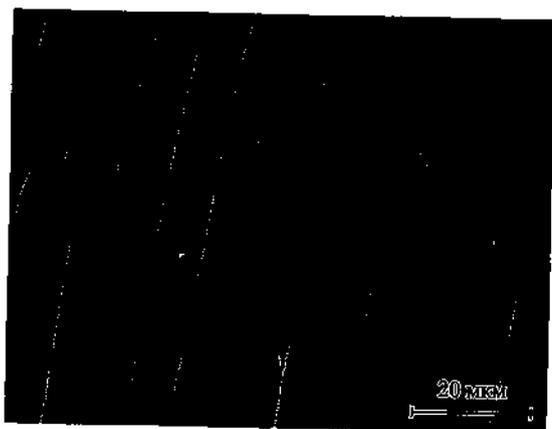


Рис. 3.2.2. Системы линейных нарушений в кварце.



Рис. 3.2.3. Микропоры на поверхности свежего скола кварца.
Светлые выделения — барит буровых растворов.

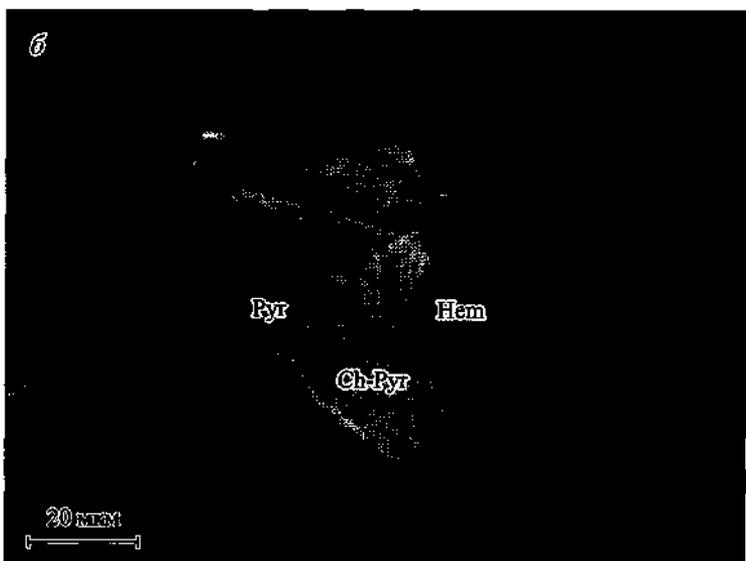


Рис. 3.2.4. Кристалл рутила (а) и полифазное пирит-халькопирит-гематитовое включение (б) в пегматитовом кварце с глубины 11 290 м (обр. 41025), кристаллы апатита (в) и циркона (г) в пегматитовом кварце с глубины 8443 м (обр. 29073).

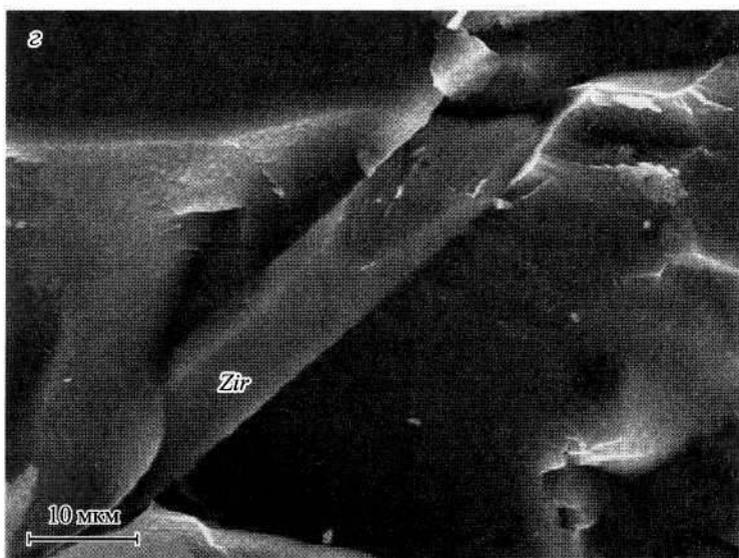
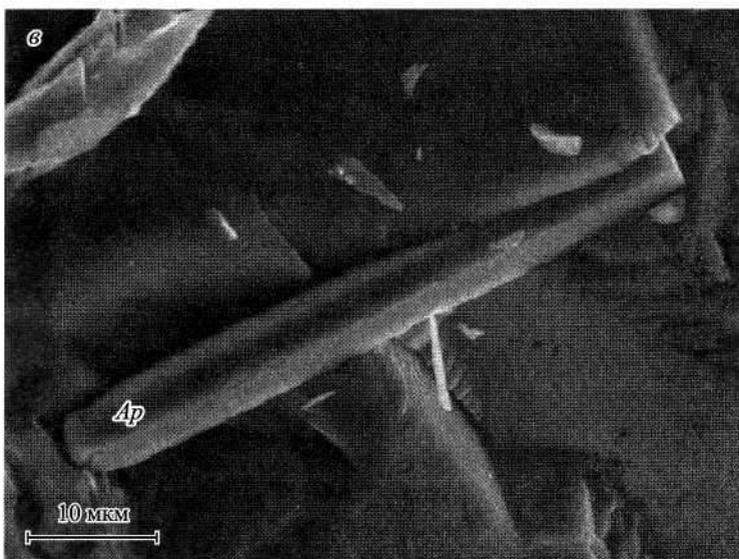


Рис. 3.2.4. Продолжение.

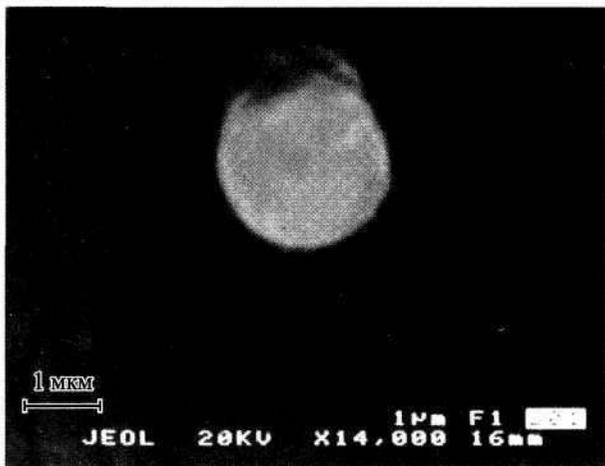


Рис. 3.2.5. Фосфатное включение, вскрытое при вакуумировании препарата кварца.

довых анализов вследствие большого вклада окружающей SiO_2 матрицы, из-за недостаточной локальности области генерации электронным зондом рентгеновского излучения, а также рельефных и теневых эффектов на анализируемом препарате. Поэтому абсолютные значения определенных составов в пересчете на оксиды довольно условны (табл. 3.2.1). Вклад кремнезема растет с уменьшением диаметра анализируемого сфероида. В интервале диаметра сфероидов 0.8–1.7 мкм зависимость линейна:

$$\text{SiO}_2(\%) = 100 - k \cdot d, \quad (3.2.1)$$

где d — диаметр включения, мкм; $k = 49 \pm 2$ ($\chi^2 = 20$). При диаметре сфероида больше 2 мкм влияние на определяемый состав окружающей матрицы должно быть малым. Можно полагать, что определяемые микрозондом количества кремнезема в проанализированных нами сферических включениях почти полностью относятся к кварцевому фону.

На поверхности открытых трещин обнаружены микронные сферические выделения с «металлическим» контрастом, в составе которых кроме кремния диагностируется только железо и небольшие количества никеля. На наш взгляд, велика вероятность их образования в процессе бурения, поскольку в ассоциации с ними постоянно присутствуют минералы бу-

Таблица 3.2.1
Микрозондовые анализы (мас. %)
и размер микроиных сфероидов в кварце КСГС

Диаметр, мкм	1.5	1.7	1.1	0.8
Компонент				
SiO ₂	32.5	13.3	42.4	60.3
	Ni-Fe	Nd-La-Ce-Fe	Fe-Nd-La-Ce	
Al ₂ O ₃	—	—	—	—
CaO	—	—	1.1	—
MnO	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	99.5	43.6	15.6	6.4
NiO	0.5	—	—	—
La ₂ O ₃	—	19	23.3	31.5
Ce ₂ O ₃	—	28.1	49.0	45.6
Pr ₂ O ₃	—	—	—	—
Nd ₂ O ₃	—	8.7	11.0	15.7
K ₂ O	—	0.6	—	0.8

Примечание. Сумма миналов приведена к 100 %, SiO₂ отнесено к окружающему включения кварцу.

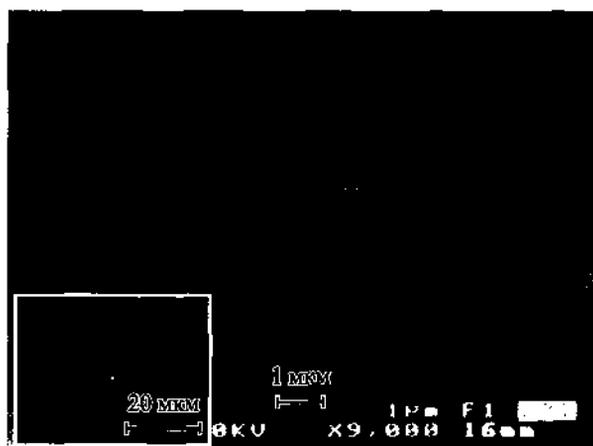


Рис. 3.2.6. Железистый сфероид в закрытой полости кварца.

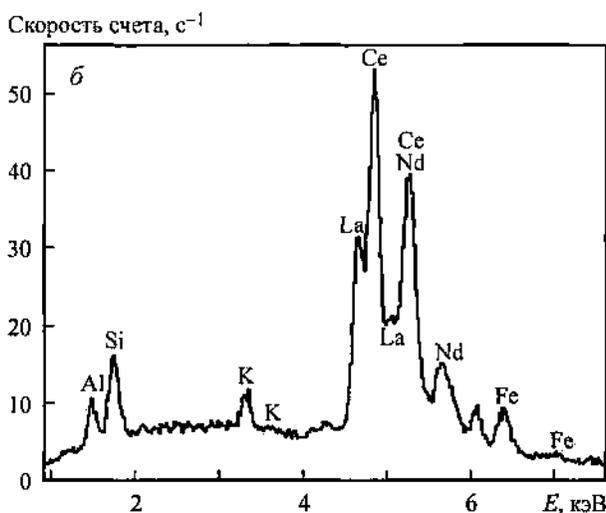


Рис. 3.2.7. Редкоземельное Fe-Nd-La-Ce сферическое выделение на поверхности скола (а) и их рентгеновский энергодисперсионный спектр (б).

ровых растворов. Однако был также обнаружен железистый сфероид диаметром 1.5 мкм, расположенный, по-видимому, в исходно закрытой микронной полости, образованной пересекающимися дислокационными плоскостями, для которого не исключено эндогенное происхождение (рис. 3.2.6). Его состав приведен в табл. 3.2.1. На сколах обнаружены также железистые сфероиды со значительной долей Ce, La,



Рис. 3.2.8. Редкоземельный сфероид в глубине кварцевой матрицы.

Nd, выделения редкоземельных элементов с преимущественным вкладом Ce и относительно небольшой долей железа (см. табл. 3.2.1 и рис. 3.2.7). Один из редкоземельных сфероидов интересен тем, что он, по-видимому, частично погружен или находится под поверхностью кварца, что проявляется в размытости изображения, диффузности визуализированных границ включения (рис. 3.2.8). Состав этого сфероида аналогичен редкоземельным частицам, локализованным на поверхности скола. Обнаружение редкоземельного сфероида, погруженного в минерал-хозяин является веским свидетельством нетехногенного происхождения данных образований.

Во вмещающих биотит-плагиоклазовых гнейсах архейской части разреза КСГС концентрации лантана и церия повышены до 1.3—1.7 кларка, что связывается с наличием в породе акцессорного ортита $(Ca, Fe^{2+}, Ce, La, Na)_2(Al, Fe^{3+}, Mn, Be, Mg)_3(SiO_4)(Si_2O_7)OH$ (Кольская сверхглубокая..., 1984; Магматические и метаморфические комплексы..., 1986). Выявленные нами редкоземельные микрообразования вряд ли относятся к данной минеральной фазе, поскольку в них незначительное содержание кремнезема — с вычетом фона по уравнению (3.2.1) не более 6%.

В глубинной архейской части разреза КСГС, которой принадлежит изученный образец Q11, интенсивно развиты нало-

женные процессы бластомилонитизации с проявлением форм пластичных деформаций, складок волочения, зеркал скольжения. Вдоль плоскостей дислокаций пород развиты такие динамометаморфические минералы, как фибролит, силлиманит, переотложенные биотит, мусковит, в том числе своеобразный полупрозрачный разлистованный кварц с «перламутровым» отблеском. Возможно, сфероидные частицы в таком кварце также являются динамометаморфическими образованиями.

3.3. НАНОПЛЕНКИ И ПРИМАЗКИ НА ПОВЕРХНОСТИ БРАЗИЛЬСКИХ АЛМАЗОВ (КИМБЕРЛИТОВОЕ ПОЛЕ ЖУИНА, БРАЗИЛИЯ)

При исследовании представительной коллекции криво-гранных алмазов (более 200 образцов) месторождения Ичетью (Средний Тиман, Республика Коми) с помощью сканирующего электронного микроскопа в Институте геологии Коми НЦ УрО Российской академии наук впервые было обнаружено, что примерно 60 % кристаллов фрагментарно покрыты очень тонкими (0.1 – 1.0 мкм) разнообразными по составу металлическими пленками двадцати семи видов: Au, Ag, Au₇Ag, Au₂Pd₃, Au-Cu-Ag, Au-Cu-Hg-Pd, Cu₃Au₃Ag, Cu, Pb, Sn, Bi, Zn, Cu-Zn, Cu₃Zn₂, Cu₃Sn, Zn-Cd(S), Pb-Sn, Pb-Sn-Cu(Au), Ta, Fe, Ni, Ti, Fe₇Cr, Fe₇Cr₂Ni, Ni-Fe, Ti-Fe, W-Mo (Макеев, Филиппов, 1999; Алмазы..., 1999; Макеев, 2000; Макеев, Дудар, 2001). Сохранились эти тончайшие пленки (толщиной до 200 элементарных ячеек) только в отрицательных формах гранного рельефа на кристаллах алмаза (в отпечатках, двойниковых швах, в ямках травления, между вициналями). Размеры фрагментов пленок варьируют от нескольких микрон до сотен микрон, а наиболее устойчивые из них из благородного сплава Au₂Pd₃ сохранились на площади 20–70 % поверхности тринадцати кристаллов месторождения Ичетью. Отмечается устойчивость химического состава некоторых видов металлических пленок, образующих интерметаллические соединения, например Fe₇Cr, Au₂Pd₃ и др. Кроме самородных металлов в виде пленок и примазок на алмазах обнаружены некоторые силикаты, алюмо-сульфато-фосфаты и оксиды. Известны включения самородных металлов внутри кристаллов алмаза (Соболев и др., 1981; Гаранин и др., 1991; Первые..., 1995, и др.), возможно, что это остатки металлических

мембран, захороненные в алмазе при смене обстановок кристаллизации.

На основании этого открытия делается предположение о том, что механизм роста природных алмазов совпадает с механизмом синтеза большинства искусственных кристаллов алмаза. А именно, алмазы растут из раствора в расплаве металлов, в этих же расплавах металлов доказана возможность растворения алмазов с образованием кривогранных форм кристаллов. Конечной формой растворения алмазов является тетрагексаэдр (Пальянов, 2002, и др.). Исследования природных кристаллов алмаза с использованием данной методики было продолжено, изучено еще три коллекции кристаллов из россыпных месторождений Красновишерского района Пермской области, из кимберлитовой трубки Ломоносовского месторождения в Архангельской области и кимберлитовой трубки им. XXIII партсъезда в Республике Саха (Якутия).

Во всех месторождениях на алмазах сохранялись фрагменты металлических пленок. Список видов металлических пленок увеличился до 36 видов, к известным на месторождении Ичетью видам металлов добавились еще Au_4Cu_3Ag , Cu_2Zn , $Cu-Zn-Pb$, Cr , W , $Sn-Fe(Cu)$, $Cr-Zn$, $Cr-Zn-Mg$, $W-Ni(Mo)$, теперь в составе природных сплавов и интерметаллидов участвуют 18 металлов. Находки металлических пленок на алмазах, извлеченных непосредственно из коренных месторождений - кимберлитовых трубок, опровергают предположение о том, что металлические пленки могли образоваться в гипергенных условиях в россыпях, так как состав многих металлических пленок на алмазах из россыпей и коренных месторождений одинаков.

Задачами настоящего исследования являлись.

1. Определить насколько широко в Мировом распространены металлические пленки на алмазах, присутствуют ли они на бразильских алмазах в Американском континенте, сохранились ли металлические пленки на алмазах в других россыпных и коренных месторождениях (кроме российских), какие из обнаруженных пленок являются сингенетическими, а какие эпигенетическими и на этом основании сделать соответствующие генетические выводы.

2. Изучить морфологические особенности бразильских алмазов, провести их подробное описание, изучить состав примазок на поверхности кристаллов, определить особен-

ности катодолюминесценции бразильских алмазов. Собрать новые доказательства того, что кривогранные алмазы это формы роста, а не только растворения.

Методика исследований

С целью подтверждения широкого распространения металлических пленок на алмазах разных генетических типов (Алмазы..., 1999; Макеев, Дудар, 2001, и др.) и сбора статистических данных по видовому составу металлических пленок на алмазах из разных регионов России и Мира нами предприняты всесторонние исследования коллекции алмазов из Бразилии (Superdeer..., 2001, и др.) по той же методике на приборной базе Института геологии Коми НЦ УрО РАН и физического факультета МГУ (Макеев, Филиппов, 1999; Макеев и др, 2000). Изучались морфология, состав пленок и минеральных включений, рентгенолюминесценция и катодолюминесценция карбонадо и алмазов. Эти исследования помогут выявить геохимическую специализацию различных провинций и типоморфизм определенных видов металлических пленок на кристаллах алмазов разных типов и месторождений.

Исследование состава включений и пленок на алмазах проводилось на сканирующем электронном микроскопе JSM-6400 с энергодисперсионной приставкой Link, IsIs-300 ($U=20$ кВ, $I=1$ нА, $t=50$ с, использованы аттестованные эталоны чистых металлов или оксидов, оператор В. Н. Филиппов). Препараты очищались в ацетоне на ультразвуковом диспергаторе и напылялись углеродом. Для анализа выбирались плоские площадки, точность анализа контролировалась высокой суммой компонентов, повторяемостью анализа в разных точках объекта. Проведено более ста двадцати анализов включений и пленок.

Минералогическая характеристика бразильских алмазов

За последние четыре года в Институте геологии продолжались исследования природных алмазов из нескольких других коллекций: Архангельской кимберлитовой трубки

им. М. В. Ломоносова; Красновишерских россыпей Пермской области; Кимберлитовой трубки им. XXIII партсъезда, Республики Саха (Якутия); Бразильских карбонадо и алмазов из россыпей штатов Баия, Мату-Гросу. Это позволило значительно расширить географию находок (теперь уже пленки на алмазах найдены на трех континентах — в Европе, Азии и Южной Америке) и доказать, что пленки на алмазах образуются не в россыпях, а существуют на алмазах уже в кимберлитовых трубках. Найдены металлические пленки в виде включений в карбонадо, обнаружена титановая пленка на алмазе, захороненная и сохраненная таким образом нарастающим поверх алмаза микрозернистым агрегатом карбонадо (Макеев и др., 2001, 2002). Стало ясно, что открытие металлических пленок на алмазах носит всеобщий характер, т. е. пленки-мембраны существовали всегда, столь позднее их обнаружение — на границе XX—XXI веков стало доступным благодаря новым техническим решениям — появлению новых современных электронных микроскопов с новыми возможностями в паре с микроанализаторами, а также изучению алмазов, не подвергнутых природной или искусственной кислотнo-щелочной обработке, которая неизбежно уничтожила бы большинство из металлических пленок.

Для всестороннего исследования алмазов современными методами от Вольдемара Ивануха — профессора университета Сан-Паулу — была получена коллекция из 25 кристаллов алмазов, приобретенная им у старателей, которые добыли их из россыпей и коренных трубок кимберлитового поля Жуина, штат Мату-Гросу, Бразилия (Superdeep..., 2001).

Кристалломорфологические особенности бразильских алмазов

Все кристаллы алмазов бразильской коллекции были нами детально описаны под биноклем, измерены и взвешены. Полученные кристаллы имеют небольшие размеры — от 1 до 5 мм. Вес отдельных кристаллов варьирует в пределах от 6.2 до 78.3 мг. Средний вес алмазов составил 30.2 мг или 0.15 карат. Алмазы в основном отнесены к техническим сортам.

В коллекции присутствуют кристаллы пяти видов окрасок: водяно-прозрачные (6), бледно-желтые (8), желтые (6), серые (4) и один зеленый.

Алмазы коллекции весьма не совершенные, со сложной и разнообразной гранной скульптурой, много сколотых и обломанных. Среди всей коллекции преобладают кристаллы кривогранной формы — 80 % и только 20 % приходится на плоскогранные октаэдры (111) со сложной скульптурой. Большинство кривогранных кристаллов 56 % представлены тетрагексаэдроидами (24-гранниками), меньше октаэдроидов (20 %), у двоих осколков кристаллов не удалось диагностировать габитус. В этом бразильская коллекция похожа на алмазы из российских россыпей и коренных месторождений, приуроченных к краевым частям платформ и алмазоносных провинций. Статистические особенности кристалломорфологии бразильских алмазов описываемой коллекции сведены в табл. 3.3.1.

Под биноклем внутри кристаллов наблюдаются черные непрозрачные и светлые включения, которые можно отнести соответственно к хромшпинелидам и силикатам. На поверхности кристаллов даже при небольшом увеличении (в 100 раз) диагностируются мозаичность, ступени на гранях, наличие вициналей, ямок травления, многочисленные отпечатки, трещины и сколы, двойниковые швы и пигментные пятна. Многие углубления и поверхность отпечатков, которые могли оставить на относительно крупных кристаллах более мелкие индивиды алмаза поздней генерации, покрыты тонкими пленками и налетами бурой глинистой массы. В дальнейшем был определен состав этих пленок и диагностированы минералы. Чаще всего это была смесь каолинита и гематита.

Следующим этапом исследования кристаллов алмазов было изучение их под электронномикроскопом. При этом были получены электронно-микроскопические изображения общего вида всех кристаллов при увеличениях от $\times 20$ до $\times 55$. А также изображения деталей поверхности кристаллов при увеличениях до $\times 22\ 000$. Всего было получено 190 электронно-микроскопических изображений алмазов. В результате проведенной работы было сделано два очень интересных наблюдения. Первое касается формы отпечатков на алмазах.

На ряде снимков отчетливо видно (рис. 3.3.1), что отпечатки с индукционной штриховкой на плоскогранных гра-

Таблица 3.3.1

**Кристалломорфологическая характеристика выборки кристаллов бразильских алмазов
(*n* = 25)**

Признак	Частота встречаемости признака (кристаллы — проценты)				
Цвет	Водяно-прозрач. 6 — 24	Бледно-желтый 8 — 32	Желтый 6 — 24	Серый 4 — 16	Зеленый 1 — 4
Морфология	Тетрагексаэдриды 14 — 56	Октаэдры (111) 5 — 20	Октаэдриды 4 — 16	Двойники 16 — 64	Обломки 2 — 8
Включения и примазки	Хромшпинелиды 7 — 28	Включения силикатов 7 — 28	Пленки силикатов 5 — 20	Пленки металлов 25 — 100	Выбросы солей 10 — 40
Поверхность	Мозаичные 4 — 16	Вицинали 12 — 48	Ступени 7 — 28	Отпечатки 16 — 64	Пигм. пятна 2 — 8
Качество	Ювелирные 7 — 28	Полуювелирные 5 — 20	Технические 13 — 52	Трещины 8 — 32	Сколы 10 — 40

нях октаэдра были оставлены более мелкими алмазами кубооктаэдрического габитуса. Из этого наблюдения можно вывести фрагмент эволюции габитуса алмаза. За наиболее высокотемпературной габитусной формой алмаза октаэдром следует кубооктаэдр: $(111) \rightarrow (111+100)$. При этом наблюдается эпитаксическое нарастание граней куба на октаэдр. На многих кристаллах (рис. 3.3.1) отмечаются множественные отпечатки, на одном алмазе до нескольких десятков отпечатков. Можно представить себе, что на одном из этапов роста кристаллов алмаза в мантии создаются термодинамические условия для благоприятного роста одновременно алмазов октаэдрического и кубооктаэдрического габитуса. Поэтому на крупные октаэдрические кристаллы алмазов нарастают мелкие кристаллы-паразиты кубооктаэдрического габитуса. Для этого случая вполне, вероятно, можно будет рассчитать невариантную термодинамическую точку с фиксированными P - T параметрами. В то время алмазы выглядели как ёжики. При снижении P - T параметров нарушились благоприятные условия для эпитаксии и большинство мелких алмазов паразитов самопроизвольно отделилось от крупных кристаллов, вероятно, из-за разных коэффициентов теплового расширения граней (111) и (100) . На некоторых кристаллах часто наблюдается зарастание отпечатков, оставленных кубооктаэдрами. Очень редко на природных алмазах сохраняются мелкие кристаллы паразиты.

Вторым интересным наблюдением стало обнаружение доказательств того, что на плоскогранные алмазы нарастает последующая генерация алмаза кривогранного габитуса. Ранее это удавалось наблюдать на срезах алмаза с помощью катодолюминесценции (Макеев и др., 2000; Макеев, Дудар, 2001). В настоящей коллекции есть несколько кристаллов, на поверхности которых видно последовательное нарастание на грань октаэдра как будто «аморфной» фазы без четких кристаллографических поверхностей. На других кристаллах (рис. 3.3.2) наблюдалось зарастание плоскогранных отпечатков от кубооктаэдров кривогранными габитусными формами: тетрагексаэдроидом (065) и октаэдроидом (365) .

Таким образом, можно продолжить эволюционный ряд габитусных форм алмазов, где при еще более низких параметрах среды в мантии после плоскогранных ростовых

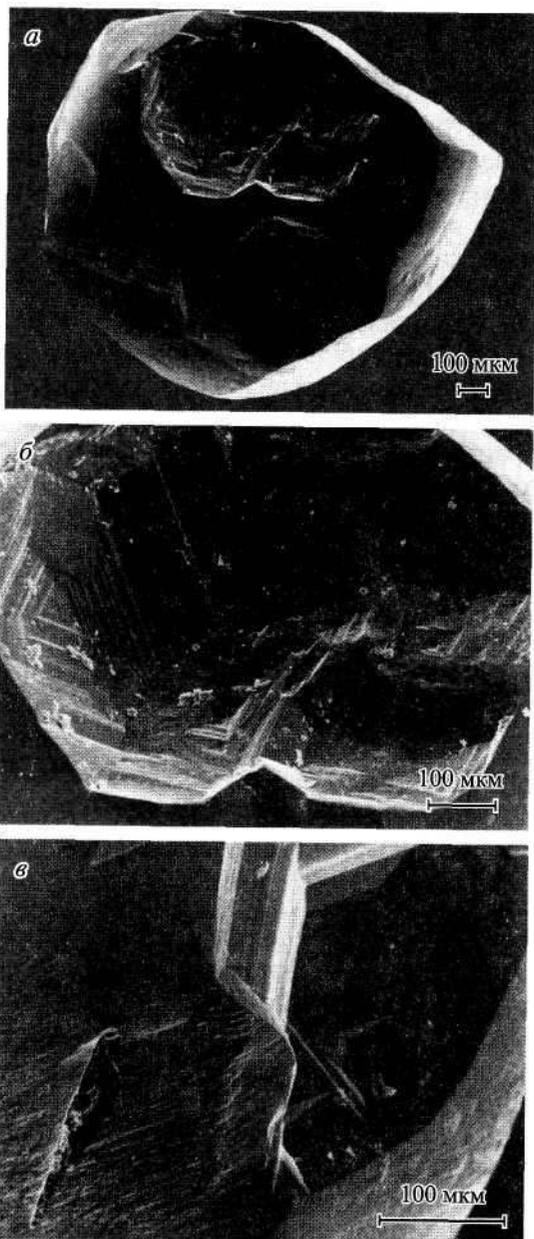


Рис. 3.3.1. Электронно-микроскопическое изображение бразильских алмазов.

Кривогранные тетрагексаэдровиды с многочисленными отпечатками других плоскогранных алмазов кубооктаэдрического габитуса. Кристаллы: *a* — J_{7-3} ; *б* — J_{9-1} ; *в* — J_{1-1} ; *г* — J_{5-2} ; *д* — J_{7-2} ; *е* — J_{6-1} .

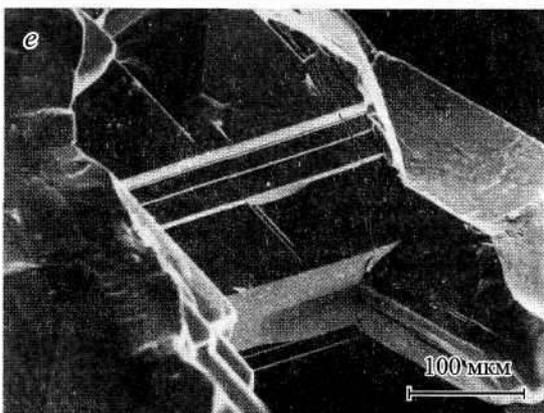
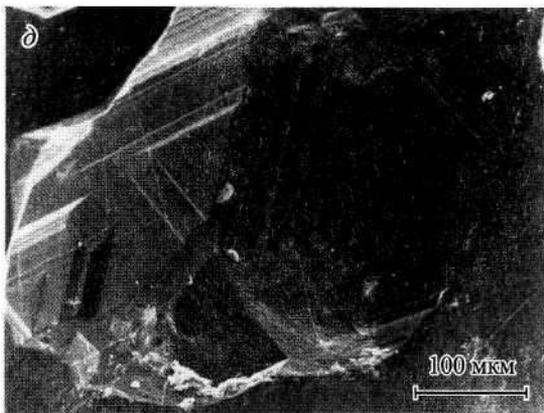
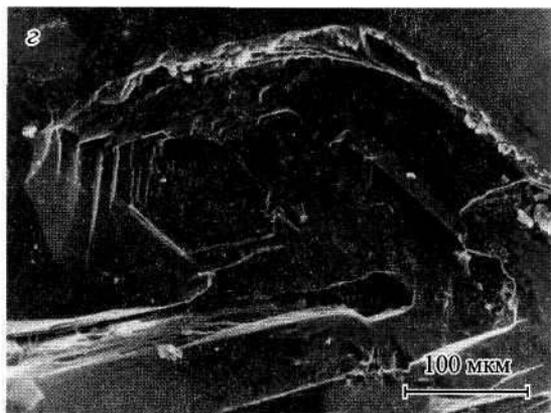


Рис. 3.3.1. Продолжение.

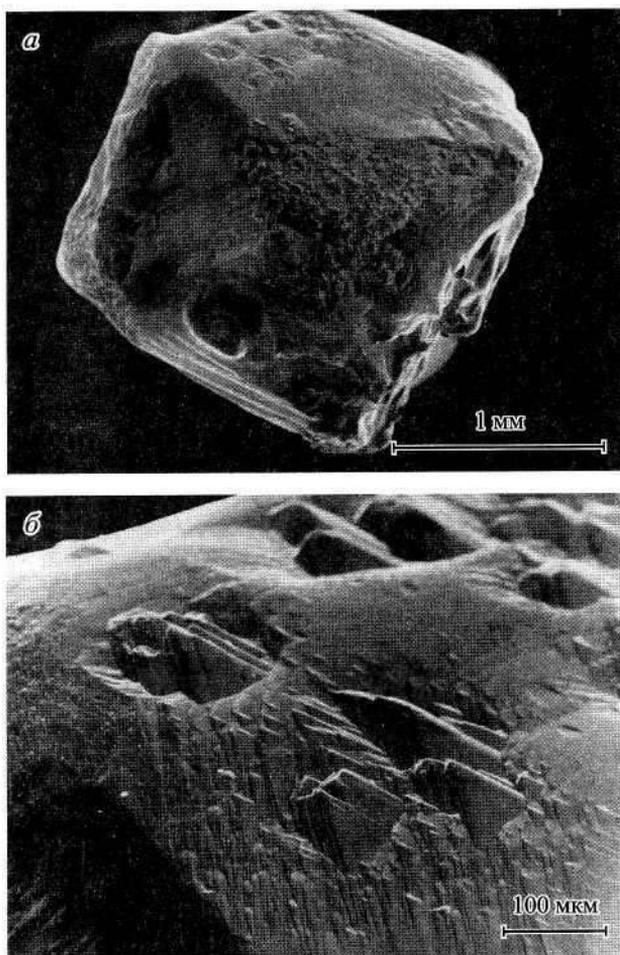


Рис. 3.3.2. Электронно-микроскопическое изображение алмаза J₉₋₂ — кривогранного октаэдроида.

a — общий вид; *б-г* — последовательное увеличение граней, *б* — зарастание многоглавой вершины плоскогранного октаэдра кривогранным октаэдроидом; *в-г* — зарастание плоскогранных граней октаэдра кривогранной формой алмаза второй генерации.

форм нарастают кривогранные: $(111) \rightarrow (111+100) \rightarrow (065, 365)$. Таким образом, получены новые документальные доказательства того, что кривогранные габитусные формы $(065, 365)$ являются формами роста, а не только растворения.

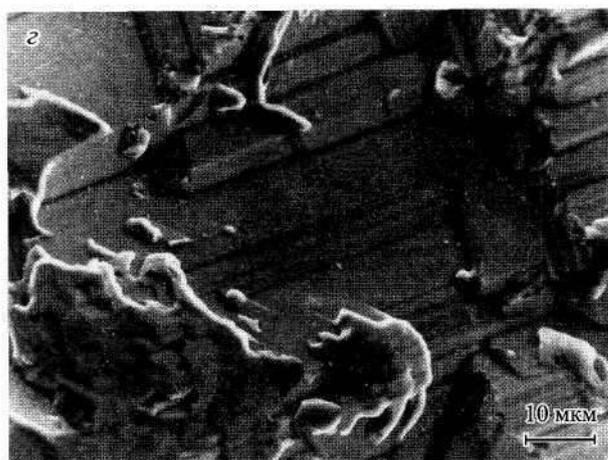
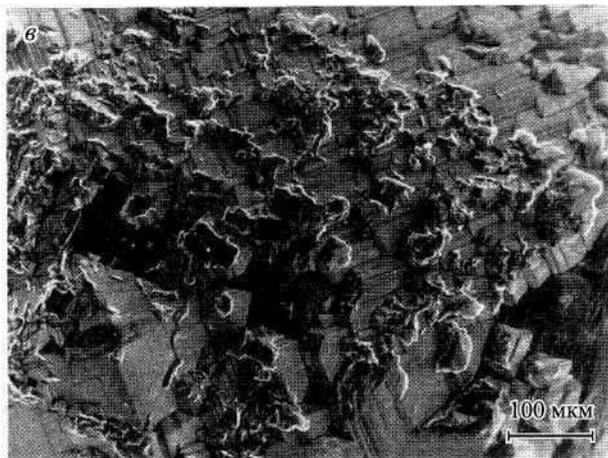


Рис. 3.3.2. Продолжение.

Примазки первичных и вторичных минералов,
а также фрагменты металлических пленок
на поверхности кристаллов алмаза

Одновременно с изучением морфологических особенностей кристаллов алмазов при больших увеличениях проводилась диагностика и определение химического состава примазок и выходящих на поверхность включений минералов-спутников. Результаты более 120 химических микронзондовых анализов примазок приведены в табл. 3.3.2—3.3.5. В табл. 3.3.6

Таблица 3.3.2

Химический состав нанопленок (примазок) силикатов на алмазах

Алмаз	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Cr ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Se ₂ O ₃	CuO	MnO	NiO	Сумма	Минер.
J _{1/1}	46.50	—	43.50	1.14	—	—	0.07	—	0.29	—	—	—	—	91.94	Kal
J _{1/2}	46.00	—	43.10	1.43	—	—	—	—	0.43	—	—	—	—	90.98	»
J _{7/1}	42.60	0.84	40.81	1.15	—	—	—	—	—	—	0.11	0.03	0.14	85.99	»
J _{1/2}	61.16	—	21.48	0.19	—	—	0.13	1.29	15.48	—	—	—	—	99.73	Kps
J _{1/2}	63.47	—	21.06	0.41	—	—	0.10	—	14.96	—	—	—	—	100.0	»
J _{1/2}	36.88	—	21.74	19.64	0.18	20.67	0.09	—	—	—	—	0.10	0.71	100.0	Grt
J _{1/2}	37.78	1.60	20.72	17.69	—	13.09	0.28	—	8.29	—	—	0.55	—	100.0	»
J _{2/1}	41.94	—	40.43	6.99	—	—	—	—	10.64	—	—	—	—	100.0	Bit
J _{2/3}	47.34	—	42.97	3.35	—	—	—	—	0.27	—	—	0.09	—	94.02	Kal
J _{2/3}	44.90	0.37	38.77	1.94	—	0.33	0.11	—	9.56	—	—	—	—	95.98	»
J _{2/3}	45.39	—	—	29.44	—	22.03	2.29	—	0.48	—	—	0.37	—	100.0	Olv
J _{3/2}	45.30	—	43.30	3.35	—	—	—	—	1.58	—	—	0.13	—	93.66	Kal
J _{5/1}	45.80	—	42.30	2.93	—	—	—	—	0.48	—	—	—	—	91.52	»
J _{5/1}	35.82	0.12	35.92	6.99	—	5.51	—	2.12	—	—	0.13	0.07	0.40	87.09	Chl
J _{5/2}	44.24	—	—	47.97	—	4.52	0.47	—	—	—	0.21	2.82	—	99.93	Olv
J _{5/2}	42.07	—	19.19	25.69	—	10.66	0.46	—	—	—	—	0.57	—	98.90	Grt
J _{7/2}	43.92	—	42.02	2.87	0.13	—	—	—	0.62	1.08	—	—	—	90.64	Kal
J _{7/3}	46.86	—	43.03	0.41	—	—	—	—	0.25	—	—	—	—	90.55	»
J _{6/1}	61.40	—	21.44	0.56	—	—	0.13	2.48	13.99	—	—	—	—	100.0	Kps

J _{6/1}	69.98	2.04	16.82	2.45	—	0.20	0.25	4.06	4.20	—	—	—	—	100.0	Plg
J _{6/1}	43.43	0.91	36.97	3.29	—	0.61	—	—	14.79	—	—	—	—	100.0	Mus
J _{2/2}	47.84	0.53	35.05	3.81	—	1.29	0.04	0.63	10.81	—	—	—	—	100.0	»
J _{9/1}	44.44	0.38	39.36	4.80	—	0.03	—	—	11.50	—	—	—	—	100.0	Bit
J _{9/1}	46.31	—	43.98	0.49	—	—	—	—	0.21	—	—	—	—	91.00	Kal
J _{10/1}	28.89	—	25.52	30.07	—	13.35	0.86	—	—	—	—	—	—	100.0	Grt

Примечание. Сокращенные обозначения минералов: Kal — каолинит, Kps — КПШ, Grt — гранат, Plg — плагиоклаз, Bit — биотит, Mus — мусковит, Chl — хлорит, Olv — оливин. (—) — не установлено.

Таблица 3.3.3
Химический состав примазок оксидов

Алмаз	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	V ₂ O ₅	MnO	NiO	Сумма	Минер.
J _{1/2}	99.63	—	0.14	0.22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100.0	Kos
J _{1/2}	1.12	47.52	3.08	42.86	—	2.00	0.58	—	—	—	0.95	1.89	—	100.0	Ilm
J _{1/2}	0.71	48.19	1.32	43.41	—	2.55	0.13	—	—	—	0.76	2.94	—	100.0	»
J _{2/1}	—	49.18	—	41.05	0.49	9.19	—	—	—	—	0.05	0.03	—	100.0	»
J _{2/1}	0.64	46.50	1.29	40.52	0.31	9.01	—	—	—	—	0.50	0.06	—	98.83	»
J _{3/1}	2.20	44.65	3.32	30.21	0.30	14.17	0.16	—	—	—	1.13	2.81	0.23	99.42	»
J _{3/3}	0.83	44.82	1.67	34.90	1.12	14.54	0.50	—	0.55	—	0.55	0.18	0.33	100.0	»
J _{5/2}	1.68	50.47	2.54	41.45	—	0.09	—	—	—	—	0.48	3.42	0.26	100.4	»

Таблица 3.3.4 (продолжение)

Алмаз	Fe	Cr	Ni	Cu	Zn	Sn	Ti	V	Au	Ag	Al	S	Сумма
J _{9/1}	67.62	25.13	3.43	1.24	2.58	—	—	—	—	—	—	—	100.00
J _{9/4}	19.81	—	0.68	1.84	0.75	76.92	—	—	—	—	—	—	100.00
J _{1/1}	0.07	—	—	—	—	—	99.94	—	—	—	—	—	100.00
J _{9/4}	2.51	0.11	—	—	—	2.17	92.29	0.77	—	—	—	2.15	100.00
J _{1/2}	0.30	—	0.31	0.81	98.58	—	—	—	—	—	—	—	100.00
J _{9/2}	—	—	2.17	2.53	95.24	—	0.03	0.03	—	—	—	—	100.00
J _{9/2}	—	—	0.93	0.61	98.46	—	—	—	—	—	—	—	100.00
J _{9/1}	—	—	—	3.72	—	—	—	—	90.35	5.93	—	—	100.00
J _{7/2}	0.31	0.68	0.82	52.08	46.11	—	—	—	—	—	—	—	100.00
J _{8/1}	0.63	—	0.71	56.50	42.16	—	—	—	—	—	—	—	100.00
J _{10/1}	0.26	—	0.78	62.28	36.69	—	—	—	—	—	—	—	100.00
J _{10/1}	—	—	0.48	59.86	39.66	—	—	—	—	—	—	—	100.00
J _{10/1}	—	—	1.12	0.84	—	—	—	—	—	87.63	7.31	3.08	100.00
J _{10/2}	85.03	14.47	0.50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100.00
J _{10/2}	82.94	14.95	0.41	—	—	—	—	—	—	—	—	1.69	100.00
J _{10/2}	—	—	99.41	0.59	—	—	—	—	—	—	—	—	100.00
J _{10/2}	98.30	0.08	0.46	—	—	—	—	—	—	—	1.16	—	100.00

Таблица 3.3.4.а

Химический состав металлических нанопленок на алмазах

Алмаз	Fe	Cr	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb	Cd	Pt	Ag	Mn	Mg	Сумма
J _{2/1}	98.98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	98.98
J _{2/1}	96.86	—	—	—	—	—	—	2.18	—	—	0.96	—	100.00
J _{2/3}	89.67	—	10.14	—	—	—	—	—	—	—	0.19	—	100.00
J _{2/3}	75.84	15.22	8.41	—	—	—	—	—	—	—	0.53	—	100.00
J _{10/2}	—	0.42	—	0.53	—	—	99.05	—	—	—	—	—	100.00
J _{2/4}	66.14	0.10	—	—	18.24	—	—	—	—	—	4.56	10.96	100.00
J _{2/4}	—	—	0.60	74.54	18.19	4.58	2.08	—	—	—	—	—	100.00
J _{3/1}	93.07	0.75	5.28	—	—	—	—	—	0.89	—	—	—	100.00
J _{7/2}	99.09	0.06	0.36	—	—	—	—	—	—	—	0.49	—	100.00
J _{5/1}	98.89	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.11	—	100.00
J _{5/1}	98.74	0.19	—	—	—	—	—	—	—	—	1.07	—	100.00

Таблица 3.3.5

Химический состав нанопленок редкоземельных минералов

п/п	Алмаз	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	CaO	Fe ₂ O ₃	NiO	ZnO	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	ThO ₂	Сумма
1	J _{9/1}	13.83	3.66	7.44	1.92	6.32	8.80	4.65	—	—	11.16	31.68	10.54	—	100.00
2	J _{9/2}	12.76	5.09	7.00	1.68	4.72	15.21	3.82	5.80	—	10.18	25.52	8.25	—	100.00
3	J _{9/4}	13.32	3.18	9.70	0.28	3.89	6.46	1.27	7.78	—	14.21	30.10	9.05	0.65	100.00

Таблица 3.3.5 (продолжение)

п/п	Алмаз	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	CaO	Fe ₂ O ₃	PbO	Pr ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	ThO ₂	Сумма
4	J _{2/4}	4.25	0.85	5.25	—	3.44	0.96	—	4.25	9.10	15.23	38.46	17.38	0.81	100.00
5	J _{9/3}	8.08	1.10	—	—	3.46	3.63	3.31	3.58	5.32	10.00	41.10	18.23	2.18	100.00
п/п	Алмаз	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	CuO	Fe ₂ O ₃	NiO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	ThO ₂	Сумма
6	J _{3/1}	3.33	33.44	5.07	1.68	2.05	1.28	2.44	3.60	10.73	6.86	10.58	7.01	11.74	100.00
7	J _{7/1}	14.68	21.31	—	3.28	1.94	3.39	1.63	14.18	15.76	3.55	—	—	—	79.72
п/п	Алмаз	Si	Zr	Yb	U	Сумма									
8	J _{1/2}	0.38	37.65	61.53	0.44	100.00									

Примечание. Сложные составы (1–5) оксидов редких земель находятся в разных стадиях преобразования в (6) монацит или водный алломо-сульфато-фосфаты (7) типа флоренсит-гинсдаллит, (8) Zr-Yb — редкий природный сплав.

Таблица 3.3.6

Нанопленки и примазки на поверхности бразильских кристаллов алмазов

	Первичные минералы	Вторичные минералы	Металлы	Соли из включений
J ₁	КПШ, ильменит, коэсит, циркон, гранат (пироп-альмандин), флогопит	Каолинит, SiO ₂ , барит, кальцит	Fe, Ti, Zn, Al, Zr-Yb,	(K,Ca)SO ₄ *H ₂ O, (K,Na)Cl, битумы

J ₂	Пикроильменит, циркон, слюда, рутил	Каолинит, SiO ₂ , гематит, барит, ThPO ₄	Fe(Cd), Ti, Fe, Fe-Zn-Mg, Fe-Ni, Cr-Fe-Ni, Cu-Zn-Sn, (Ce,La,Y,Ca) ₂ O ₃	Na ₂ SO ₄ *H ₂ O, (K,Na)Cl, NaCl, битумы
J ₃	Пикроильменит, циркон, слюда, апатит	Каолинит, гематит, кальцит, монацит	Fe, Fe-Cr, Ni-Fe, Fe(Ni,Pt), Ni	Битумы, KCl, NaCl
J ₄	Ильменит, рутил	Каолинит, гематит	Fe,Ti, Fe-Cr, Ni-Fe	—
J ₅	Циркон, коэсит?, ильменит, фаялит, гранат (пироп-альмандин)	Каолинит, гематит, хлорит, SiO ₂	Fe, Fe-Cr, Cu, Ti, FeNi-Cu, Fe-Cu	Битумы
J ₆	КПШ, плагиоклаз, циркон, мусковит, рутил	—	Ti	(K,Ca)SO ₄ *H ₂ O, битумы
J ₇	Пикроильменит, циркон, слюда, коэсит?, рутил	Каолинит, гематит, флоренсит, SiO ₂	Fe-Cr, Fe, Ti	KCl
J ₈	—	—	Ti, Fe-Cr, Cu ₂ Zn	(K,Na)Cl
J ₉	Циркон, слюда	Каолинит, гематит	Au-Ag-Cu, Fe, Fe-Cr, Fe-Zn, Ti, Zn, Sn-Fe, Ce-La-Nd-Y-Ca-Al	(K,Ca)SO ₄ *H ₂ O, (Fe,Zn,Al)(Cl,SO ₄ ,PO ₄), битумы
J ₁₀	—	Каолинит, гематит, хлорит, барит, кальцит, SiO ₂	Fe, Fe-Cr-Mo, Ni, Pb, AgCl, Cu ₂ Zn, Cu ₃ Zn ₂	(K,Na)Cl, битумы

обобщены результаты этих анализов по группам алмазов из разных россыпей вблизи кимберлитовых тел и из самих кимберлитовых тел.

На алмазах установлены примазки и близповерхностные включения следующих двенадцати первичных минералов: ильменит, циркон, коэсит (?), пикроильменит, пироп-альмандин, рутил, калиевый полевой шпат, плагиоклаз, флогопит, мусковит, фаялит, гортонолит, монацит. Первые шесть минералов наиболее распространены среди примазок и включений, они же образуют характерный эклогитовый минеральный парагенезис и тем самым указывают на эклогитовую среду образования бразильских алмазов в мантии. Размеры первичных минералов обычно составляют 10—40 мкм, изредка превышают 50—100 мкм. В пониженных формах гранного рельефа и в основном в отпечатках на гранях алмазов диагностированы и проанализированы составы следующих восьми вторичных минералов: каолинит, гематит, хлорит, барит, кальцит, кварц, флоренсит, торит. Первые три из них наиболее распространенные. Вторичные минералы-примазки на алмазах это типичные порообразующие минералы, характерные для россыпей, из которых они были добыты. Эти же минералы очень часто встречаются на алмазах из россыпей и коренных месторождений России.

На гранях бразильских алмазов обнаружены фрагменты 26 видов металлических пленок следующего состава: Au-Ag-Cu, Ag(Cl), Fe, Ni, Ti, Fe-Cr, **Fe-Cr-Mo**, **Fe-Zn**, Ni-Fe, **Fe(Cd)**, **Fe-Zn-Mg**, **Sn-Fe**, **Fe-Ni-Cu**, Cr-Fe-Ni, **Fe-Cu**, **Fe(Ni,Pt)**, Zn, Pb, Al, Cu, Cu₂Zn, Cu₃Zn₂, Cu-Zn-Sn, **(Ce,La,Nd,Al,Ca)₂O₃**, **Zr-Yb**, **(Ce,Nd,La,Y)₂O₃**. (Полужирным даны одиннадцать новых видов, встреченные только в Бразилии). В составе природных сплавов изученной коллекции (табл. 3.3.4, 3.3.4,а) в самородном виде найдены 23 металла таблицы Д. И. Менделеева. Наиболее распространенным видом металлической пленки является интерметаллид Fe-Cr с 10—16 % Cr. Размеры выделений металлов не очень большие — 3—40 мкм. Характерные формы выделения металлов приведены на рис. 3.3.3. Таким образом, список металлов, интерметаллидов и природных сплавов в виде фрагментов мембран на природных алмазах возрос еще на одиннадцать видов и теперь насчитывает сорок семь видов. Список пополнился и за счет самородного алюминия, сплавов металлов группы железа с цветными металлами, редкоземельных сплавов, последние

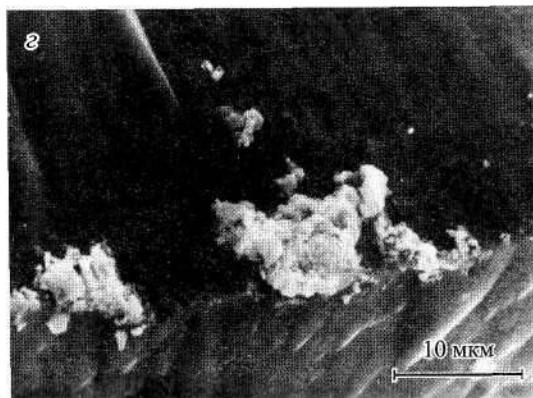
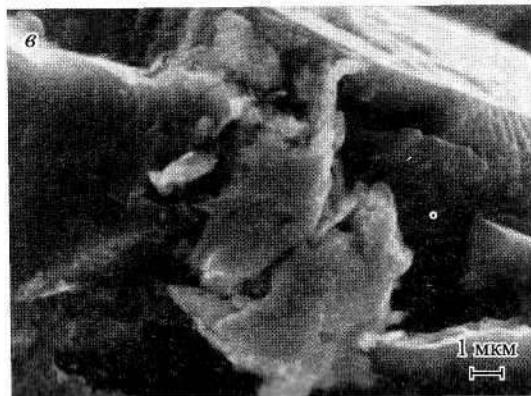
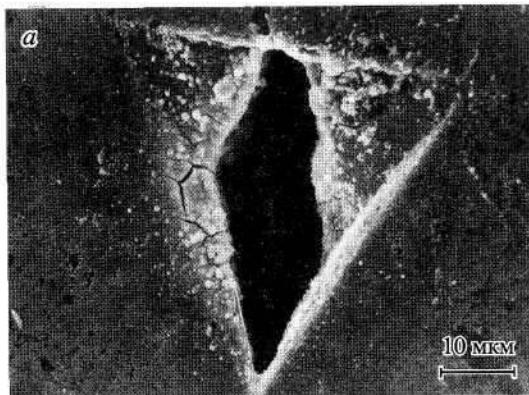
очень неустойчивы и быстро преобразовываются в оксиды и флоренсит.

Интересными находками оказались (характерные также и для российских алмазов) выделения на алмазах солей следующего состава: NaCl , KCl , $(\text{Na},\text{K})\text{Cl}$, $(\text{K},\text{Na})(\text{Cl},\text{CO}_3)$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Fe},\text{Zn},\text{Al})(\text{Cl},\text{SO}_4,\text{PO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $(\text{K},\text{Ca})\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Соли появляются на поверхности кристаллов алмаза при их вакууммировании перед напылением углеродом, при этом растрескиваются близповерхностные включения, из жидких включений мгновенно кристаллизуются вышеуказанные соли. Список солей расширился за счет трех последних. Характерные формы выделения солей на поверхности кристаллов алмазов приведены нами в работе (Макеев, Иванух, 2004).

Наиболее интересными находками настоящего исследования стали выделения битумоидов из близповерхностных включений в алмазах. Ранее такие наблюдения ни кем не проводились. В данной коллекции это явление широко распространено, битумы отмечаются в семи группах алмазов из десяти. Форма выделений битумов овальная, округлая, в виде почек, полусфер, тяжей. В их химическом составе отмечаются только К, Cl, S, P, низкие суммы в пределах нескольких процентов, остальное приходится на С и Н — эти элементы микронзондом не определяются. Возможно, что битумоиды это законсервированные в приповерхностных частях алмаза мелкие включения, содержащие мантийные углеводороды. Кстати, эти находки подтверждают гипотезу о том, что материалом для синтеза алмаза могли служить углеводородные флюиды из дегазирующей мантии, которые в свою очередь могли восстанавливать самородные металлы из силикатов.

Обсуждение результатов

При первом же исследовании коллекции кривогранных алмазов месторождения Ичетью было обнаружено, что большая часть из них покрыта фрагментами очень тонких разнообразных по составу металлических нанопленок (Макеев, Филиппов, 1999). Некоторые из этих металлов и интерметаллидов встречается в природе в самородном виде в различных парагенезисах: в ультрабазитах, кимберлитах, метеоритах, гидротермальных рудах. И то, что нанопленки сохранились в течение длительного времени в отрицательных формах



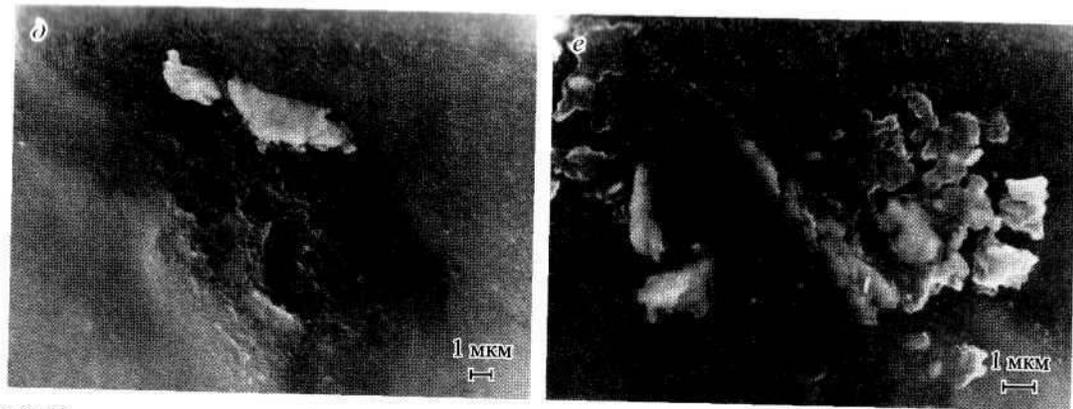


Рис. 3.3.3. Электронно-микроскопическое изображение бразильских алмазов при большом увеличении. Фрагменты металлических пленок в отрицательных формах рельефа на гранях алмазов: *a* — (J_{9-3}) — Ce-La-Nd-Y; *b* — (J_{1-3}) — Ti; *в* — (J_{5-2}) — Fe-Cr; *г* — (J_{9-1}) — Au-Ag; *д* — (J_{4-1}) — Fe; *е* — (J_{8-1}) — Cu-Zn.

гранного рельефа на кристаллах алмаза, не вызывает особых вопросов, поскольку они, скорее всего, были законсервированы более устойчивыми силикатными пленками.

Столь позднее открытие металлических пленок на алмазах (в самом конце XX века) можно объяснить появлением более совершенной аналитической техники, совмещением электронного микроскопа с энергодисперсионным электронным зондом (Link). Это позволяет работать с объемными кристаллами без предварительной их специальной обработки, а не с плоскопараллельными полированными препаратами. Кроме того, изучаемые кристаллы алмазов не подвергались кислотной обработке, обязательной при их сдаче на хранение в Гохран, которая неизбежно уничтожила бы большинство пленок и примазок.

Было решено продолжить поиски металлических пленок на алмазах из других месторождений. Для этого были получены в ЦНИГРИ три коллекции алмазов из кимберлитов трубки им. М. В. Ломоносова Архангельской области, месторождений Красновишерского района Пермской области и из кимберлитовой трубки им. XXIII партсъезда, Республика Саха. В ЗАО Тимангеология были получены для дополнительного изучения коллекции алмазов с двух других участков месторождения Ичетью: Золотокаменного (26 кристаллов) и Сидоровского (8 кристаллов). В результате исследований список обнаруженных металлических пленок значительно расширился. Металлические пленки на алмазах Золотокаменного участка (месторождение Ичетью), включающие 14 видов, обнаружены на 17 кристаллах из 26 (более 65 %). А на Сидоровском участке установлены только пять видов пленок на пяти кристаллах из восьми (62 %). Часть металлических пленок по составу совпадала с уже найденными на среднетиманских алмазах, другие виды были обнаружены впервые, теперь список расширился до 36 видов (табл. 3.3.7). Для сравнения в этой же таблице приведены литературные данные о том, насколько широко распространены и разнообразны находки самородных элементов и интерметаллидов в ультраосновных породах мантийного происхождения. При этом несколько фаз встречено в природе впервые, они являются, возможно, недостаточно изученными новыми минеральными видами (Au_2Pd_3 , Cu_3Sn , $Zn-Mg$, $Zn-Cr-Mg$ и др.).

Так, на алмазах из кимберлитовой трубки им. М. В. Ломоносова насчитывается 15 видов металлических пленок.

Таблица 3.3.7

**Виды металлических пленок на алмазах различных месторождений
и аксессуарные самородные минералы ультразвуковых и других пород**

Месторождения, горные породы	Виды металлических пленок и включений	Число видов
Металлические пленки на поверхности алмазов		
Южный участок мест. Ичетью (56 крист.)	Ag, Au, Au ₇ Ag, AuCuAg, Cu ₅ Au ₃ Ag, AuCuHgPd, Au ₂ Pd ₃ , Cu ₃ Sn, Cu ₃ Zn ₂ , Pb, Sn, Bi, Ta, Fe, Fe ₇ Cr, Fe ₇ Cr ₂ Ni, Ti, W-Mo	18
Золотокаменный участок мест. Ичетью (26 крист.)	Au ₂ Pd ₃ , Cu ₅ Au ₃ Ag, Cu, Zn, Cu-Zn, Zn-Cd(S), Pb, Sn, Pb-Sn, Pb-Sn-Cu(Au), Fe, Ni, Ni-Fe, Ti, Ti-Fe	15
Сидоровский участок мест. Ичетью (8 крист.)	Ag, Pb-Sn, Fe, Ti, W(Mo)	5
Кимберлитовая трубка им. М. В. Ломоносова (16 крист.)	Ag (Ag ₂ S), Cu (CuS), Cu ₃ Zn ₂ , Cu-Sn-Pb, Pb (PbS), Pb-Sn, Sn-Pb, Zn, Fe, Fe-Cr, Cr, Fe-Ni, Ni, Ni-Fe, Ti	15
Кимберлитовая трубка им. XXIII партсъезда (10 крист.)	Ag (Ag ₂ S), Cu ₅ Au ₃ Ag, Cu, Cu-Zn, Fe, Fe-Cr, Fe-Ni, Ni, Fe-Sn, Ti, Zn, Zn-Mg, Zn-Cr-Mg, W-Ni(Mo)	14
Красновишерский район Пермская обл. (14 крист.)	Cu(CuS), Cu ₂ Zn, Sn-Cu-Pb(Au), Zn, Pb(PbS), Sn, Pb-Sn, Fe, Fe-Cr	9
Пленки на бразильских алмазах из кимберлитового поля Жуина (25 крист.)	Au-Ag-Cu, Ag(Cl), Fe, Ni, Ti, Fe-Cr, Fe-Cr-Mo, Fe-Zn, Ni-Fe, Fe(Cd), Fe-Zn-Mg-Mn, Sn-Fe, Fe-Ni-Cu, Cr-Fe-Ni, Fe-Cu, Fe(Ni,Pt), Zn, Pb, Al, Cu, Cu ₂ Zn, Cu ₃ Zn ₂ , Cu-Zn-Sn, (Ce,La,Nd,Al,Ca) ₂ O ₃ , Zr-Yb, (Ce,Nd,La,Y) ₂ O ₃	26

Таблица 3.3.7 (продолжение)

Месторождения, горные породы	Виды металлических пленок и включений	Число видов
Включения в алмазах и карбонадо		
Включения в алмазах и карбонадо (Первые находки..., 1995) и др.	Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Cr, Fe-Cr, Fe-Ni, Ti, Ta	10
Коллекция бразильских карбонадо, штат Баия (10 образцов) (Макеев, Иванух, Обыден и др., 2002)	Пленки на поверхности — Au, Au-Ag, Sn, Bi, Pb-Cr, Fe, Ni, W, Fe ₇ Cr, Fe-Ni-Cr, Fe-Sn Включения — Au, Ag, Fe, Ti, Ni, Fe-Ni, Ni(Fe,Co), Fe-Cr, Fe-Ni-Cr, Ni-Cr, Sn-Cu, W(Fe,Cr,V)	11 12
Включения в породообразующих минералах и породах		
Самородные металлы в ореолах архангельских кимберлитовых трубок (Макеев, Кисель, Соболев и др., 2002 г.)	Au, Ag(S), Fe, Ni, W, Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Ni-Cu, Fe-Ni-Cr, Ni-Cr-Fe-W-Mo, Fe-Mn-Si, Ni-Sn(Fe), Cu-Ni, Cu-Zn-Ni, Cu-Cu-Sn, Cu-Zn, Cu-Zn-Sn, Cu-Al, Cu, Sn, Zn, Pb, Pb-Sb, Pb-Cu-Zn	24
Полярноуральские альпинотипные ультрабазиты (Макеев, 1992)	Ag, AgIn ₂ , Cu-Au, Pt-Ir, Ru-Os-Ir, Os-Ir, Cu, Cu-Ag, Cu ₂ Zn, Bi, Pb, Bi-Pb, Al, Fe	14
Сибирские кимберлиты (Олейников, 1985, 1991)	Au, Cu, Zn, Sn, Pb, Al, Cu-Zn, Cu-Zn-Sn, Cu ₂ Sb, Cu ₆ Sb ₅ , SnSb, Fe, Cr, SiC	14
Камчатские концентрически-зональные ультрабазиты (Макеев, Полянин и др., 1998 г.)	Ag, Au, Pt ₃ Fe, Cu ₂ Zn, Pb, Sn, Bi, Pb-Bi	8

Они обнаружены на десяти изученных кристаллах из 16 (более 60 %).

На каждом из десяти (это 100 %) изученных на микрозонде плоскогранных октаэдров, сростков и скелетных кристаллов октаэдрического облика из кимберлитовой трубки им. XXIII партсъезда было обнаружено по нескольку мелких фрагментов металлических пленок. Всего их оказалось четырнадцать видов.

После находок металлических пленок на алмазах из коренных кимберлитовых тел уже нельзя утверждать, что пленки могли образовываться на алмазах после попадания их в россыпи путем восстановления металлов из растворимых в воде соединений.

На вишерских алмазах обнаружены металлические пленки девяти видов. Они зафиксированы на восьми кристаллах из 14 (57 %). Недавно находки металлических пленок на уральских алмазах подтверждены И.И. Чайковским с соавторами (Алмазы..., 2003).

В бразильской коллекции алмазов на каждом из 25 кристаллов обнаружены фрагменты металлических пленок 26 видов (100 %).

В настоящее время число видов металлических пленок после изучения пяти коллекций алмазов с трех континентов (Азии, Европы, Южной Америки) в виде чистых металлов, интерметаллидов, природных сплавов достигло 47, скорее всего это не предел, цифра возрастет с увеличением числа изученных коллекций.

Можно предположить следующий механизм роста алмазов в мантии с участием расплавленных самородных металлов. Представим себе, что кристаллы алмаза зарождаются внутри капель расплавленного металла (рис. 3.3.4). Углерод прекрасно растворяется во многих металлах и нарастает на зародыш алмаза. С внешней стороны жидкой металлической мембраны углерод может поступать как путем растворения твердого графита, так и путем поглощения из среды углеродсодержащего флюида (CO , CH_4 и др.). Следует заметить, что палладий является уникальным растворителем водорода (до 1200 объемов). Кроме того, по справочным данным, в палладию растворяется до 10 % углерода, в металлическом титане до 40 % углерода и т. д. Поэтому в случае участия в процессе синтеза алмаза золото-палладиевого сплава сразу решаются многие проблемы. Жидкий золото-палладиевый

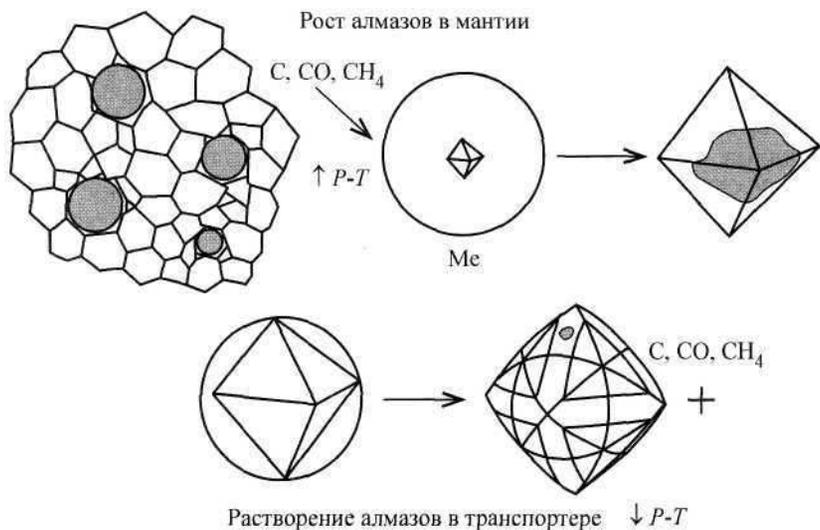


Рис. 3.3.4. Модель кристаллизации и растворения алмаза в металлической мембране.

сплав будет выполнять множество функций: это и растворитель водорода и углерода, и катализатор химических реакций, и проницаемая мембрана, и электрический проводник и др.

В связи с усовершенствованием методов изучения вещества у исследователей появляются новые возможности для установления флюидного режима и состава мантийных газов, законсервированных во включениях (Архангельская..., 1999). Известны результаты исследования составов газов во включениях в первичных породообразующих минералах (энстатите, оливине, диопсиде) из ультрабазитов Полярного Урала, считающихся мантийными протрузиями (Макеев, 1992). Именно подобные породы мантии считаются алмазо-материнскими. Первичные анализы, полученные методом газовой хроматографии, опубликованы Н. И. Брянчиной (2001). Из этих опубликованных данных следует, что мантийный флюид весьма насыщен разнообразными летучими углеродистыми соединениями (CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ и др.), кислородными газами и бескислородными углеводородами, которые могли служить строительным материалом для природного синтеза алмазов. В составе газов присутствуют свободный водород, азот, вода. Концентрация газов в разных

минералах, отобранных из разных частей массивов, удаленных друг от друга порой на несколько сотен километров, заметно отличается. Можно констатировать, что концентрация газов во включениях энстатита заметно выше, чем в оливине, и еще меньше их в диопсиде. Наименьшая концентрация азота зарегистрирована во включениях в зернах оливина, возможно, это связано с тем, что азот может изоморфно входить в решетку оливина (так же как и алмаза), реагируя с ним прямо через стенки включений. Качественный состав газов свидетельствует о восстановительной среде минералообразования в мантии. В свою очередь это доказывает возможность существования самородных металлов в мантии.

Если считать, что алмаз возник на больших глубинах в мантии в результате твердотельной реакции графит -• алмаз на границе устойчивости этой пары при определенном сверхвысоком давлении, то следует констатировать, что это могло произойти одноактно, приблизительно одновременно с образованием самой планеты Земля. В этом случае алмаз — самый древний минерал на Земле. Весь графит, содержащийся в протопланетном веществе, должен был в определенное время в результате фазовой реакции преобразоваться в алмаз. И в мантии на глубинах ниже 120—150 км не должно быть графита, а существует только алмаз.

Картина будет иной, если принять гипотезу о том, что алмаз растет через металлическую мембрану, в которой может растворяться углерод как в твердом виде, так и в виде разнообразных газов, содержащихся в мантийном флюиде. Известно, что происходит постоянная дегазация водородно-углеродного флюида из нижней мантии и ядра Земли, тогда алмаз может иметь самый разный возраст вплоть до того, что образуется в мантии прямо сейчас. В этом случае теряет свое значение правило Клиффорда. Водородно-метановый флюид обладает способностью восстанавливать из силикатов металлы, образующие разнообразные по размеру и составу расплавленные капли (железа, никеля, хрома, кальция, магния и любые другие), в которых в свою очередь растворяется углеродистый газ. Растворяясь в капле металла, углерод служит строительным материалом для роста алмаза. Содержащийся во флюиде азот, имеет разную растворимость в разных металлах. Поступая в кристаллизационную среду импульсами, он создает концентрическую зональность в алмазе, наблюдаемую с помощью катодолюминесценции.

Можно рассчитать необходимое количество металла для осуществления природного синтеза кривогранных алмазов уральско-бразильского типа в приближении к форме сферического кристалла октаэдроида для золото-палладиевой пленки (Макеев, Дудар, 2001). Примем, что пленка состоит из сплава 60 % Au и 40 % Pd (теоретический состав интерметаллида Au_2Pd_3), при этом его расчетная плотность должна составить 16.38 г/см^3 . Если пленка будет покрывать всю поверхность псевдосферокристалла и ее толщина составит 0.1 мкм, то при весе кристалла алмаза в 2 карата вес пленки будет всего 0.18 мг, а при толщине 1.0 мкм — 1.85 мг. В этом случае отношение веса алмаза к весу его пленки составит $100 : 0.047$ (при $h = 0.1 \text{ мкм}$) и $100 : 0.467$ (при $h = 1.0 \text{ мкм}$). Становится ясным, что такое соотношение весов алмаза и пленки не позволяло раньше обнаружить металлическую пленку на алмазе методами рентгенофазового анализа, чувствительность которого редко превышает 3—5 %. Трудность заключается еще и в том, что межплоскостные расстояния алмаза и большинства самородных металлов совпадают. В случае других металлов, кроме чистого золота, имеющих меньшую плотность, вес пленок и соотношение алмаз—металл будут еще меньше. Согласно справочным данным, температура плавления золото-палладиевого сплава с 40 % Pd равна 1400—1450 °С. Именно такой температурой оцениваются природные параметры образования алмазов. Очень интересное совпадение. При температурах несколько ниже приведенного интервала жидкая Au-Pd пленка будет кристаллизоваться, и рост алмаза прекратится.

Необходимо учитывать и другие аспекты обнаруженного явления. Так, диэлектрик алмаз в пленочной металлической оболочке, возможно многослойной, по сути дела является конденсатором, накапливающим крупные заряды, а значит, в мантии будут возникать локальные электромагнитные поля, которые, возможно, будут создавать направленные потоки вещества (например, экстракцию углерода и тех же самородных металлов из окружающей среды). С другой стороны, в случае формирования на одном кристалле алмаза металлических пленок двух видов возникает гальваническая пара — источник электродвижущей силы. Фрагменты пленок разных металлов (обычно не более двух) обнаружены на разных участках одних и тех же кристаллов алмаза. Выявлены следующие пары: Pb-Ag; Pb-Fe₇Cr; Bi-Ti; Bi-Fe; Sn-Cu₂Sn;

Ti-Pd₃Au₂; Ta-Cu₂Zn; Sn-Ti. Наличие разнообразных пленок на кристаллах будет создавать различные электрические поля, что в свою очередь отразится на морфологии и качестве кристаллов алмаза.

Скорее всего, рост кристаллов алмаза будет осуществляться до тех пор, пока толщина пленки не истончится до некоторого предела — предположительно до 0.1 мкм в случае с золото-палладиевым сплавом и, возможно, до 1 мкм для пленок переходных металлов группы железа и полиметаллов. А дальше сплошность пленки может нарушиться (или растворимость в ней углерода резко снизится) и рост кристалла алмаза прекратится. Теперь можно рассчитать диаметр капли сплава, которая могла бы послужить затравкой для роста, например двухкратного кристалла алмаза. При конечной толщине пленки 0.1 мкм диаметр первичной капли расплавленного золото-палладиевого сплава составит 0.28 мм, а при толщине 1.0 мкм соответственно — 0.58 мм. Так же можно рассчитать размеры других капель, необходимых для роста кристаллов любой величины (Алмазы..., 1999). Таким образом, для роста алмаза величиной с «Куллинан» потребуется капля золото-палладиевого сплава диаметром от 2 до 4 мм и весом не больше 0.5 г.

В случае зарождения алмазов в мантии в относительно крупных каплях металла (диаметром более 5 мм) и при их длительной закалке в условиях ниже границы устойчивости графит—алмаз или при медленном выдвигении их в кимберлитовом процессе, они окажутся неустойчивыми. Например, при выдвигении ультрабазитовых массивов из мантии в кору алмазы в металлической оболочке могут полностью раствориться в том же металле, превращаясь в карбиды и другие углеродистые соединения, в том числе и газы. При этом следов первичного нахождения в породе алмаза можно просто не найти.

Таким образом, оптимальный размер мантийных капель самородных металлов и их сплавов для зарождения и синтеза алмазов может находиться в пределах от 50 мкм до 3 мм. Необходимым условием сохранности алмазов является их быстрая доставка из мантии в кору, а это возможно только в диатремах с помощью кимберлитового или лампроитового транспортера.

Наиболее устойчивы к коррозии пленки благородных металлов. Свидетельством более раннего возникновения ме-

таллических пленок на алмазах, чем это могло бы произойти в гипергенных или гидротермальных условиях в россыпях, являются царапины, собирание пленок в гармошки и другие следы соскабливания пленок при транспортировке алмазов, в том числе и в кимберлит-лампроитовом транспорте.

Исследователи, занимающиеся технологией синтеза искусственных кристаллов алмазов, уже давно предполагали, что в природе может осуществляться тот же способ синтеза из раствора в расплаве через металлические пленочные мембраны, однако фактов подтверждающих это предположение до сих пор не было. Так, экспериментаторы, еще не зная о существовании пленок на природных алмазах, опираясь на факты обнаружения мелких включений металлов переходной группы (Fe, Ni, Cr) в природных алмазах и карбонадо, предположили, что именно эти самородные металлы в виде пленочных мембран могли участвовать в природном синтезе алмаза (Чепуров и др., 1997).

Экспериментально было также доказано, что при вторичном прогреве и закалке кристаллов алмаза при температурах ниже границы устойчивости алмаз—графит металлические пленки реагируют с веществом алмаза, растворяя его, т. е. происходит обратная реакция. При этом на поверхности алмаза образуются каверны, оспины, ямки травления (Чепуров и др., 1997). Подобная гранная скульптура обнаружена на алмазах с остатками металлических пленок разнообразного состава и в бразильской коллекции. Металлические включения в объеме алмазов при прогреве диффундируют на поверхность и образуют характерную систему черепитчатых трещинок. Мгновенные повышения температуры и снижение давления при стрессовых процессах, возможные при быстром подъеме и образовании кимберлитовых и лампроитовых диатрем, могли привести к растрескиванию и разрушению кристаллов многих алмазов. Очевидно, что причиной тому могли стать металлические включения в алмазах, которые имеют более высокие коэффициенты температурного расширения, чем сам алмаз. При дополнительном прогреве такие кристаллы алмазов разлетаются на осколки.

По-видимому, список металлических пленок на алмазах не ограничится приведенным в данной работе, а будет расширяться в ходе дальнейших исследований. Уже сейчас известно, что в месторождениях алмазов Красновишерского

района Пермской области, в последнее время относимых к коренным месторождениям, очень часто находят чешуйки, кристаллы и сферулы самородных металлов и их сплавов: золота, ртути, амальгамы Au-Hg, ванадия, изоферроплатины, осмия, железа, фазы Ni_3Cr и другие (Макеев и др., 1999).

Прямым доказательством плодотворности гипотезы роста алмазов в природе через металлические мембраны являются включения этих металлов в самом алмазе. Одно из первых сообщений о находке крупных включений самородного железа (до 300 мкм) в алмазах Якутии принадлежит академику Н. В. Соболеву (Соболев и др., 1981). В дальнейшем многие исследователи подтверждали такие находки (Гаранин, Кудрявцева, 1991). В кристаллах алмаза и карбонадо (Первые находки..., 1995) были обнаружены мелкие (~1 мкм) включения переходных металлов группы железа и благородных металлов (табл. 3.3.7). В это же время включения самородных полиметаллов обнаружили в алмазах китайские ученые.

Г. П. Буланова и З. В. Специус (1991) предположили, что алмазы растут в мантии через сульфидные мембраны, так как именно сульфиды переходных металлов — наиболее распространенные, по их мнению, включения в алмазах. Остатки сульфидных пленок в виде примазок они и многие другие находили на поверхности алмазов. В сульфидах углерод растворяется значительно лучше и на порядок больше, чем в силикатах.

Но именно в металлах растворимость углерода на несколько порядков выше, чем в силикатах и даже сульфидах. Поэтому вполне вероятно, что не только уже обнаруженные нами виды металлов, но и некоторые другие металлы, такие как алюминий, магний, кальций, индий, кадмий, натрий, калий, редкоземельные и редкометалльные, находятся в мантии в самородном виде, образуя пленки на алмазах и других минералах, а при внедрении в близповерхностные слои земной коры они окисляются и преобразуются в оксиды, силикаты, фосфаты, сульфиды и другие соединения.

Э. А. Трофимова с соавторами (2000) обнаружила на алмазах тонкие (до 100 нм) прочные силикатно-оксидные талькоподобные пленки, которые трудно поддавались очистке и мешали флотации алмазов при их добыче. Возможно, это следы преобразования магниевых металлических пленок уже в кимберлитовом процессе. Важно, что авторы разработали электрохимический способ водоподготовки, который

способствовал очистке алмазов от силикатных пленок и тем самым повысил извлекаемость кристаллов.

Наши коллеги В. А. Петровский и др. (2003 г.), изучавшие другую коллекцию бразильских алмазов из современных россыпей р. Макаубас (штат Минас Жерайс) не обнаружили металлических пленок на кристаллах алмаза. Это объясняется тем, что алмазы той коллекции, вероятно, находятся на значительном расстоянии от своих коренных источников и в своей истории претерпели многократные перемоты из промежуточных коллекторов, в том числе из древних докембрийских ледниковых отложений. Очевидно, что в процессе этих многочисленных перемотов металлические пленки на алмазах были полностью стерты.

Сохранившиеся фрагменты металлических пленок на алмазах будут косвенно указывать на относительную близость коренных источников. Действительно, изученная нами коллекция бразильских алмазов собрана из россыпей в непосредственной близости от коренных месторождений и из коренных алмазоносных трубок в кимберлитовом поле Жуина. Из работы (Superdeer..., 2001) известен сравнительно молодой мезозойской возраст внедрения кимберлитовых трубок. Поэтому на всех этих кривогранных и плоскогранных бразильских алмазах сохранились фрагменты металлических пленок.

Выводы

Среди всей изученной коллекции бразильских алмазов преобладают кривогранные формы кристаллов — 80 % и только 20% приходится на плоскогранные октаэдры (111) со сложной скульптурой. Большинство кривогранных кристаллов (56 %) являются тетрагексаэдроидами (24-гранниками), меньше октаэдроидов (20 %), у двоих обломанных кристаллов не удалось диагностировать габитус. В этом бразильская коллекция похожа на алмазы из российских россыпей и месторождений, приуроченных к краевым частям платформ и алмазоносных провинций.

Установлен эволюционный ряд ростовых габитусных форм бразильских алмазов, кристаллизующихся при снижающихся параметрах среды, в мантии после плоскогранных ростовых форм октаэдра и кубооктаэдра следуют кривогранные: (111) - (111 + 100) - (065, 365). Получены новые докумен-

тальные доказательства того, что кривогранные габитусные формы тетрагексаэдроиды и октаэдроиды (065, 365) являются формами роста, а не растворения.

В бразильской коллекции алмазов с помощью катодолюминесценции их поверхности выявлена не строгая зависимость — только синие (N3) центры встречаются преимущественно в тетрагексаэдроидах (13 из 16 кристаллов) и смешанная люминесценция сине-желтая (N3+N3, N4) преимущественно в октаэдроидах (7 кристаллов из 9). На гранях бразильских алмазов обнаружены фрагменты 26 видов металлических пленок (приведенного выше состава) — это 23 металла таблицы Д. И. Менделеева, из них одиннадцать новых видов, встречены только в Бразилии. Наиболее распространенным видом металлической пленки на кристаллах алмаза кимберлитового поля Жуина является интерметаллид Fe₇Cr с 10-16% Cr.

Наличие пленок самородных металлов на природных алмазах позволяет сформулировать несколько важных генетических выводов и следствий.

1. Наличие металлических пленок (сорок семь видов) на природных алмазах, совпадающих по морфологии и в некоторых случаях близких по составу с металлическими пленками на искусственных кристаллах алмаза Fe-Ni-Mn, Cu-Zn, раскрывает механизм природного алмазообразования — рост алмазов из раствора углерода в расплаве металлов: углерод (C, CH₄, CO, CO₂) → Me → алмаз. Толщина пленок металлов от долей до первых микронов достаточна для осуществления природного синтеза углерод—алмаз.

2. Сохранение металлических пленок на поверхности алмазов в отрицательных формах рельефа (в кавернах, ямках травления и др.) свидетельствует о том, что при изменении равновесных *P-T* условий растворение алмазов также происходит через металлические мембраны: алмаз → Me → углерод (C, CH₄, CO, CO₂).

3. Самородные металлы, их сплавы и интерметаллиды — это новый класс истинных сингенетичных минералов-спутников алмаза.

4. Фрагментарность покрытия и следы превращений металлических пленок в другие минеральные формы свидетельствуют об агрессивности среды (Cl, S, O, P и др.) во время транспортировки алмазов от мест их образования в мантии до земной поверхности, поэтому часть пленок, особенно на

гладкогранных кристаллах, могла быть уничтожена. Сохранившиеся фрагменты сингенетических металлических пленок на алмазах из россыпных месторождений косвенно указывают на близость коренных источников.

5. Кривогранные кристаллы алмаза уральско-бразильского типа тетрагексаэдроиды и октаэдроиды являются формами роста, а не только растворения, так как кривогранные поверхности роста обнаружены с помощью катодолюминесценции на их срезах и сколах.

6. От распределения размеров капель самородных металлов в конкретном месте мантии будет зависеть распределение размерности кристаллов алмаза в диатремах (кимберлитовых, лампроитовых трубках), интродуцировавшихся из этого участка мантии, а также в россыпях вблизи коренных источников.

7. Габитусные формы алмазов и распределение габитусных форм конкретного месторождения будет зависеть от вида металлических пленок, из которых рос алмаз. Мембраны химически неустойчивых металлов (щелочных, щелочно-земельных), быстро окисляющихся и переходящих в другие минеральные формы, в процессе транспортировки исчезнут и будут способствовать сохранению высокотемпературной октаэдрической габитусной формы алмазов. Более устойчивые к окислению металлы (в виде жидких пленок) при снижении P - T параметров среды будут взаимодействовать с алмазом, растворяя его в кимберлитовой (лампроитовой) магме. При этом частичное растворение алмазов приведет к накоплению кривогранных форм — кубоидов (гексаэдроидов), комбинационных и октаэдроидов.

8. Открытие металлических пленок на природных алмазах, сходных с пленками на искусственных кристаллах, доказывает единый механизм природного и техногенного роста и растворения алмазов, а значит природные составы металлических мембран могут быть использованы для создания новых рецептур шихты для синтеза искусственных алмазов, в том числе крупных.

3.4. МИКРОМИНЕРАЛЬНЫЕ ФАЗЫ В ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ШУНГИТАХ КАРЕЛИИ

Первые фундаментальные описания необычной формы углерода, обнаруженной близ с. Шуньги, были даны А. А. Иностранцевым в 1879 г. С его именем связываются утверждение и распространение самого термина «шунгит». Основные проявления шунгитов находятся на северном побережье Онежского озера (Карелия), наиболее детально они были изучены в пределах Онежского синклинория.

Термин «шунгит» является многозначным и на протяжении длительного времени в научной литературе используется разными авторами для обозначения практически всех образований шунгитоносных пород и самих пород с любым типом вещества и содержанием свободного углерода $C_{св}$. По относительно высокому содержанию органического вещества (ОВ) (>20 %), находящегося на предграфитовой (шунгитовой) стадии карбонизации, среди шунгитоносных пород выделяются шунгитовые породы (Филиппов и др., 1998), а такое ОВ пород называется шунгитовым веществом. Карбонатный углерод при этом не рассматривается. В целом шунгитоносные породы очень разнообразны по форме проявлений, времени формирования, генезису и составу шунгитового вещества, его агрегатному и структурному состоянию. Для них на данный момент существует множество классификаций, базирующихся на различных принципах (содержание углерода, состав минерального вещества, генезис и форма проявлений шунгитового вещества и т. д.). В научной литературе наиболее распространенной является классификация, предложенная П. А. Борисовым (1956), где за основу взята концентрация $C_{св}$. Эта классификация, согласно одному из последних вариантов, делит шунгитоносные породы на пять

типов: I тип (разновидность) — содержание углерода $>75\%$ (данный тип отвечает битумам, стадия метаморфизма которых соответствует высшим антраксолитам); II — $35\text{--}75\%$; III — $20\text{--}35\%$; IV — $10\text{--}20\%$; V — $<10\%$ (эти типы являются метаморфическими горными породами разного генезиса — осадочными, вулканогенно-осадочными и т. д.). Данная классификация лежит в основе многих последующих попыток систематизации различных образований шунгитоносных пород.

В настоящее время М. М. Филипповым с соавторами развивается генетическая классификация (Филиппов и др., 1998; Филиппов, 2002). В ее рамках в зависимости от типа ОВ выделяются четыре группы шунгитоносных пород, которые характеризуют определенную стадию развития ОВ.

а). Породы с первично-осадочным ОВ, среди которых нет высокоуглеродистых, наиболее характерное содержание $C_{св}$ — до 10% . Они отвечают стадии начального накопления вещества в осадке.

б). Породы с миграционным ОВ, соответствующим высокоуглеродистым шунгитам в классификации П. А. Борисова.

в). Породы с миграционно-переотложенным ОВ, также соответствующим высокоуглеродистым шунгитам в классификации П. А. Борисова, входящим или в состав терригенных частиц, или захороненным в осадках в виде ступков и отвечающим стадии перераспределения ОВ в пределах слоя.

г). Породы со смешанным ОВ — «частично первично-осадочным, частично миграционным, частично экструзивным, выжатым вместе с некоторыми компонентами осадка из первичного слоя в процессе развития складок нагнетания».

С целью упорядочения терминологии М. М. Филиппов (2002) вводит новые рамки для терминов, используемых в литературе по образованиям шунгитоносных пород, в частности, предлагает именовать миграционные и миграционно-переотложенные высокоуглеродистые разности (шунгит I типа, по П. А. Борисову) высшими антраксолитами (или просто антраксолитами), шунгитоносные породы с содержанием ОВ $45\text{--}80\%$ — собственно шунгитами, а с содержанием ОВ $10\text{--}45\%$ — максовитами. Однако, учитывая, что длительное время применяемая терминология имеет значительную инерцию, в данной работе мы будем использовать термин «шунгит», понимая под ним являющиеся объектом нашего исследования высокоуглеродистые ($C_{св}$ — $90\text{--}95\%$) разности

(здесь этот термин соответствует шунгитам I разновидности, по классификации П. А. Борисова, и высшим антраксолитам (миграционным и миграционно-переотложенным высокоуглеродистым разностям), по систематизации М. М. Филиппова).

Основные свойства шунгитовых пород определяются необычной формой присутствующего в них некристаллического углерода, структура которого представлена, согласно В. В. Ковалевскому, на двух организационных уровнях — молекулярном и надмолекулярном. Молекулярная структура, по данным рентгенодифрактометрических и электронно-графических исследований, описывается на основе гексагональных графитоподобных сеток размерами около 2—4 нм, разупорядоченных друг относительно друга (Алешина и др., 2000). Как показывают высокоразрешающие электронно-микроскопические методы, на надмолекулярном уровне эти сетки образуют многослойные сферические или эллипсоидальные глобулы предположительно с порой внутри, величиной порядка 10 нм (Kovalevski et al., 2001).

Миграционные и миграционно-переотложенные шунгиты состоят преимущественно из углерода ($C_{св} \sim 90\text{—}95\%$), в небольшом количестве всегда содержат H ($\sim 1\%$), N ($\sim 0.8\%$), S ($\sim 0.4\%$), O ($\sim 2.4\%$) (Органическое вещество..., 1994). Минерализация шунгитоносных пород довольно разнообразна, в основном представлена сульфидами и алюмосиликатами, характерным является повышенное содержание таких элементов, как ванадий, хром, цинк, молибден. Высокоуглеродистые разности также содержат минеральную составляющую, которая по относительному содержанию не превышает нескольких массовых процентов и либо поэлементно располагается в углеродной матрице (причем степень и форма вхождения различных элементов или в атомарном, или в нанокластерном виде в структуру собственно углеродных слоев остается предметом дискуссий), либо концентрируется в обособленные включения с образованием различных минеральных фаз (Зайденберг и др., 1997, 1998; Rozhkova et al., 1998).

Их исследование еще недавно затруднялось размерами индивидов, которые преимущественно составляют от десятков до долей микрометров. Развитие высокоразрешающей электронной микроскопии с возможностью элементного анализа в значительной степени сняло эти препятствия и позволило идентифицировать отдельные микроминералы и про-

анализировать распределения элементов в высокоуглеродистых шунгитах. В частности, данные по минеральной составляющей этих разностей месторождений Максово, Нигозеро, Шуньга, Чеболакша, приведенные в вышеупомянутых работах, указывают на их преимущественно сульфидную и силикатную минерализацию (чаще всего встречаются пирит, халькопирит, сфалерит, виоларит), при этом авторы отмечают, что наиболее богатый спектр микровключений характерен для шунгитов Шуньги и Чеболакши. Однако в силу разнообразия форм выделений и сочетаний элементов, а также наличия некоторых методических затруднений как при определении стехиометрии (в частности, при анализе с очень большой степенью вероятности присутствующих, но напрямую не фиксируемых в энергодисперсионном режиме микрозондового анализа карбонатной, фторидной и нитратной минеральной составляющих, рассеиванию электронного пучка на шероховатостях и возникновению эффектов переотражения, влияния сигнала от вмещающей анализируемое микровключение матрицы при размерах включений, сравнимых с областью взаимодействия электронного пучка с образцом и т. д. (Растровая..., 1984)), так и значительных трудностях с их структурными исследованиями диагностика фаз для подобных систем не всегда является достоверной.

В предыдущих работах сообщалось об исследовании микроминерального состава высокоуглеродистых шунгитов преимущественно на полированных поверхностях. Такая подготовка образца позволяет получать более корректные количественные соотношения элементов для диагностики фаз по сравнению с исследованием сколов в силу значительно меньшей величины, негативно отражающейся на адекватности получаемых результатов шероховатости поверхности, однако при этом возможно удаление используемыми для полировки материалами с изучаемой поверхности значительной части микроминеральных включений, особенно непосредственно выходящих на поверхность микрозерен и тонких пленок. Поэтому нами для анализа микроминеральных фаз преимущественно использовались сколы.

Мы попытались проиллюстрировать богатство микроминеральных форм в углеродной матрице шунгитов и пополнить список диагностированных микроминералов как в целом в высокоуглеродистых шунгитах, так и для каждого из месторождений. Нами проводились исследования миграци-

онных разностей шунгитов с месторождений Максово, Шуньга и Чеболакша, миграционно-переотложенных с Зажогинского и переотложенных с Нигозерского месторождений.

Элементный состав исследовался с помощью рентгеновского спектрометра LINK, установленного на сканирующем электронном микроскопе JSM 6400 (Jeol), который обеспечивает локальность анализа порядка одного микрометра. В процессе исследований преимущественно использовался энергодисперсионный режим работы прибора, иногда для анализа содержания кислорода применялся волновой режим. Изучение микроминеральной составляющей проводилось преимущественно на сколах, для изучения распределения элементов по площади в углеродной матрице использовались полированные поверхности.

Относительно крупные микроминералы (величиной десятки микрометров и более), положение которых на поверхности образцов предварительно определялось с помощью микрозондового анализатора, извлекались с поверхности тонкой иглой и дополнительно исследовались методами рентгеноструктурного анализа.

Прежде всего следует отметить значительное разнообразие форм нахождения микроминералов в углеродной матрице шунгитов. Преимущественно встречаются достаточно четко ограниченные кристаллы, их сростки и друзы (рис. 3.4.1,

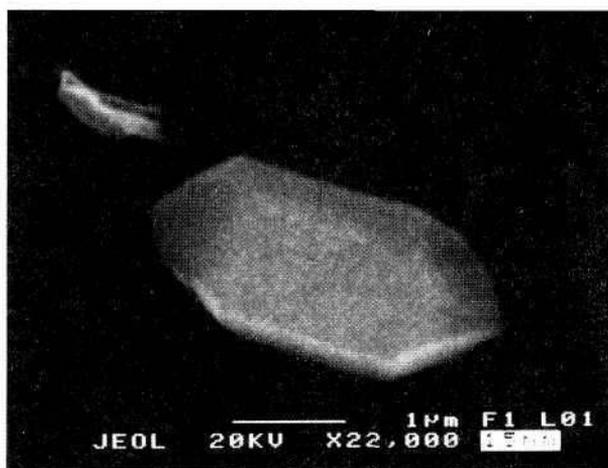


Рис. 3.4.1 Кристалл кварца (Чеболакша, изображение в обратноотраженных электронах).

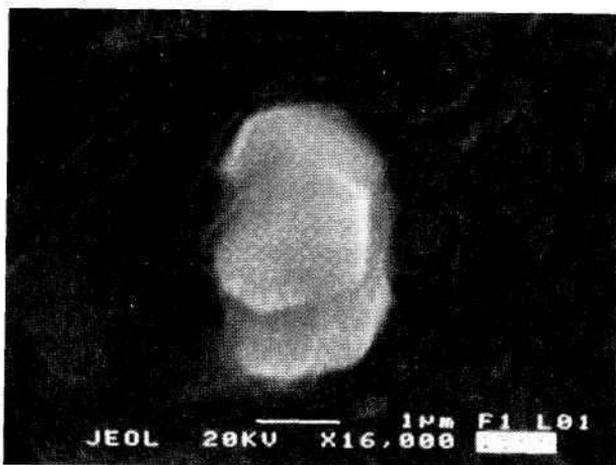


Рис. 3.4.2. Сросток пирита (Чеболакша, изображение в обратноотраженных электронах).

3.4.2, 3.4.3), а также хотя и не имеющие четкого габитуса, но тем не менее с кристаллоподобными очертаниями зерна (рис. 3.4.4). Располагаются микроминералы как поодиночке, так и с образованием своеобразных колоний (рис. 3.4.5). Часто форма включений является директивной, минералы заполняют полости и трещины в углеродной матрице, в качестве примера можно привести изображения микрожилы квар-

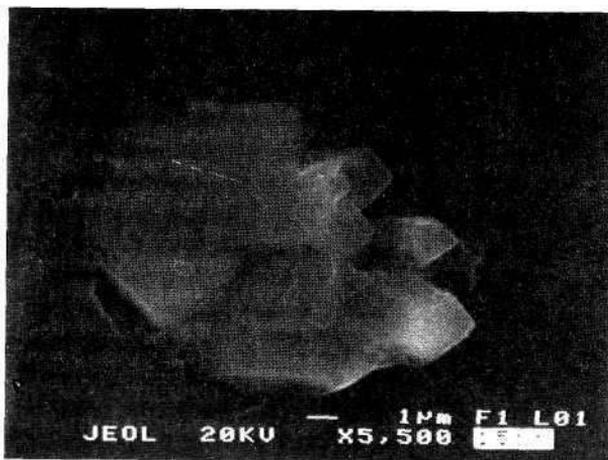


Рис. 3.4.3. Кварцевая друза (Чеболакша, изображение в обратноотраженных электронах).

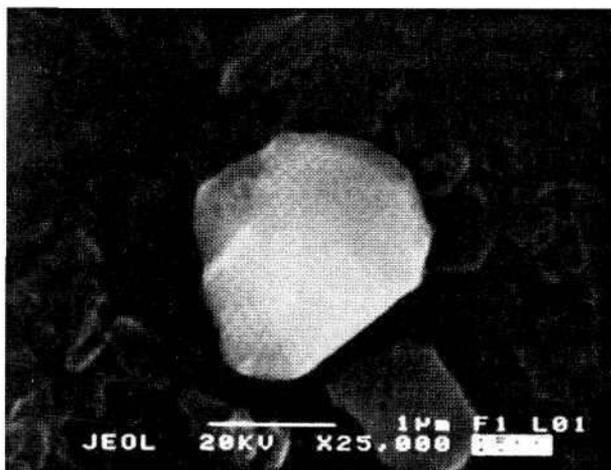


Рис. 3.4.4. Зерно самородного титана (Нигозеро, изображение во вторичнорассеянных электронах).

ца (рис. 3.4.6), и фазы, отвечающей по своему химическому составу виолариту, которая заполняет углеродную полость (рис. 3.4.7). Значительно реже наблюдаются глобулярные (вплоть до идеально сферических) частицы, располагающиеся как непосредственно в углеродной матрице (рис. 3.4.8), так и внутри других микроминералов (рис. 3.4.9), дендрито-

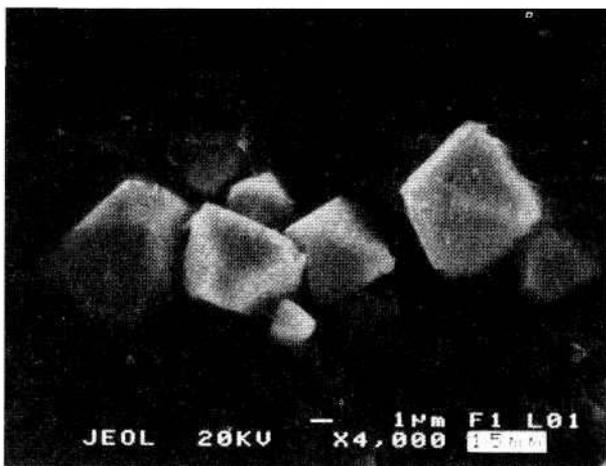


Рис. 3.4.5. Колония кристаллов пирита (Шуньга, изображение во вторичнорассеянных электронах).

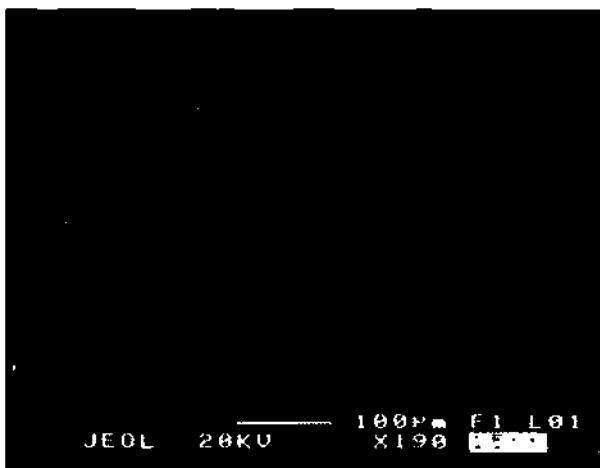


Рис. 3.4.6. Кварцевая жила в углеродной матрице (Максово, изображение во вторичнорассеянных электронах).

подобные образования и т. д. Здесь нужно заметить, что часть форм может быть образована вторичной перекристаллизацией содержимого включений после его вскрытия при скалывании, особенно если оно присутствовало в образце в жидкой фазе. Например, растекшиеся дендритовые кристаллики галита (NaCl), образовавшиеся, вероятно, из раствора, содержавшегося в углеродной полости и вскрытого при скалывании, а некоторые алюмосиликатные глобулы при более детальной их съемке, теряют сферическую форму, приобретая на глазах угловатые очертания.

Интересным представляется фазовое разнообразие минералов железа в высокоуглеродистых шунгитах. Оно присутствует как в виде колоний и сростков кубических кристаллов размерами менее микрона (рис. 3.4.10), так и с образованием игольчатых кристалликов диаметром 200—400 нм, ассоциированных в глобулоподобные сростки (рис. 3.4.11), и в виде микрожилок (одна из них визуализирована как пленка на поверхности скола, рис. 3.4.12).

Основные методические затруднения при диагностике тех или иных минеральных фаз по стехиометрическим соотношениям заключались в незначительности получаемых массовых содержаний элементов вследствие преимущественно микронных размеров включений, частого расположения их под слоем углерода и значительного вклада фоновых сигнала-

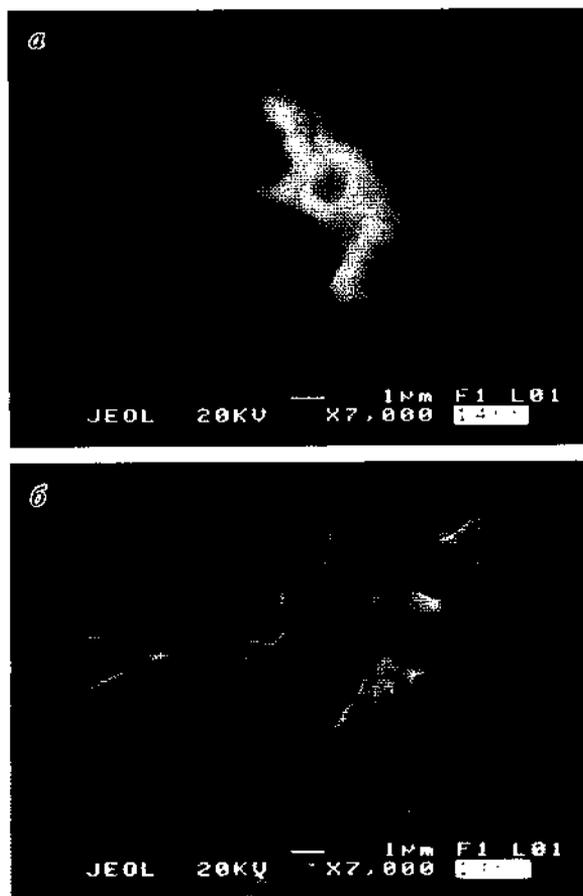


Рис. 3.4.7. Фаза, по составу соответствующая виолариту: изображения в обратноотраженных электронах (а) и во вторичнорассеянных электронах (б).

лов из-за рассеивания пучка в углеродной матрице, так как углерод является элементом с низким атомным номером ($Z = 6$), область взаимодействия электронов в которых довольно велика (Растровая..., 1984). Также часто невозможно точно идентифицировать изохимические соединения. Поэтому для части обнаруженных минеральных фаз затруднительно однозначное определение. Кроме того, практически каждое включение содержит, как правило, несколько соседствующих или сросшихся минеральных фаз. Например, в ходе анализа образца Шуньгского месторождения в углеродной

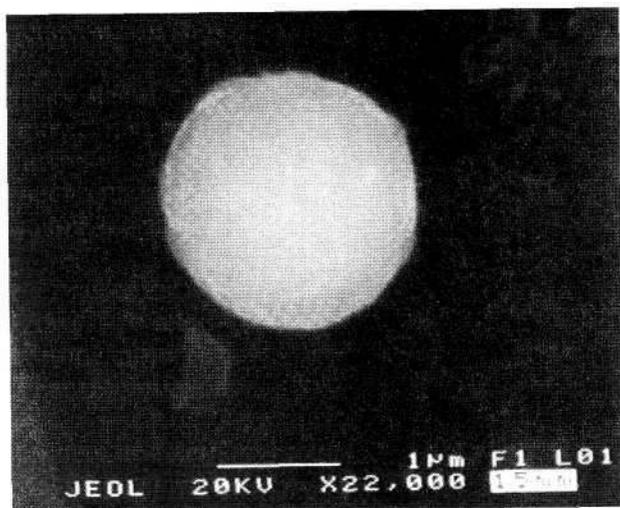


Рис. 3.4.8. Алюмосиликатная глобула в углеродной матрице (Нигозеро, изображение в обратноотраженных электронах).

полости была обнаружена ассоциация как минимум семи минералов (рис. 3.4.13), вмещающей матрицей которой являлось плотно заполнившее углеродную полость зерно кварца размером 60 x 40 мкм. По симметрично расположенным ортогональным швам зерна, заполняя их, в виде прожилок на

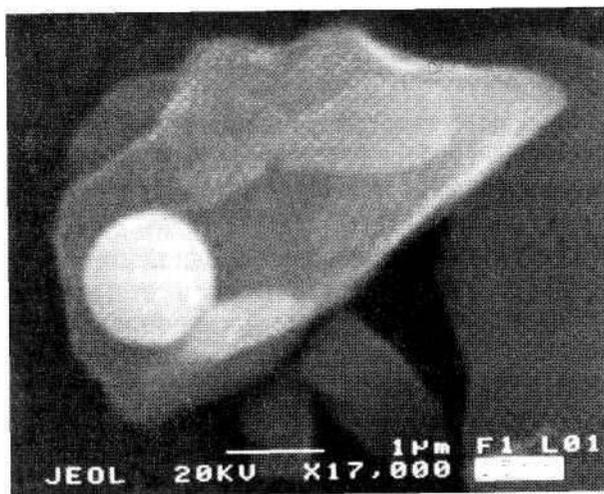


Рис. 3.4.9. Алюмосиликатная глобула в микроминерале (Нигозеро, изображение в обратноотраженных электронах).



Рис. 3.4.10. Кубические кристаллы железа (Чеболакша, изображение во вторичнорассеянных электронах).

поверхности отложены пластинчатые (чешуйчатые) кристаллы роскоэлита ($KV_2[(OH_2)AlSi_3O_{10}]$). Отдельные швы заполнены также пластинчатыми прожилками SiO_2 . В срастании с кварцем (располагаясь, судя по снимку, в режиме обратнорассеянных электронов, внутри него) находится изометричное кристаллоподобное зерно халькопирита ($CuFeS_2$) размером порядка 25 мкм. С ним граничит, также находясь в объ-

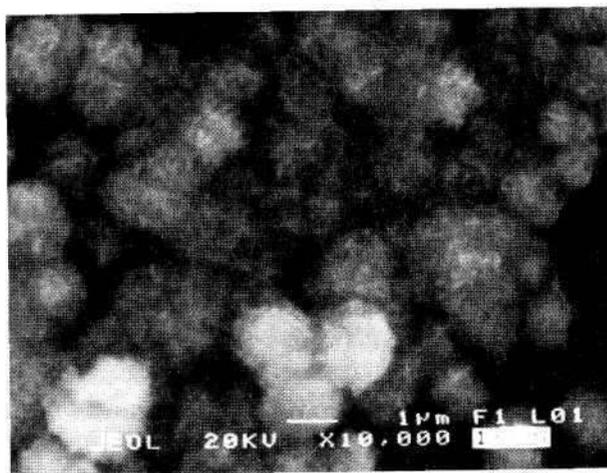


Рис. 3.4.11. Железо в глобулярном виде (Нигозеро, изображение в обратноотраженных электронах).

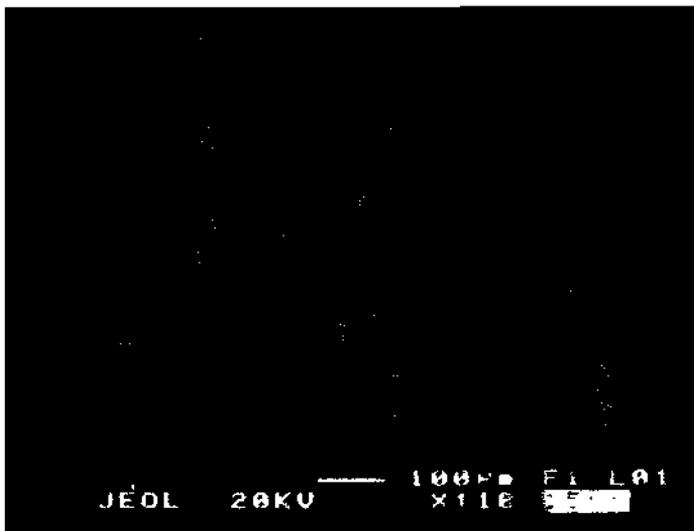


Рис. 3.4.12. Микрожилка железа в виде пленки на поверхности скола (Шуньга, изображение в обратноотраженных электронах).

еме кварца, зерно сфалерита (ZnS), величиной около 15 мкм. В одной зоне халькопирита, тесно соседствуя друг с другом, но, не пересекаясь, располагаются зерна ванадия (наиболее вероятно, исходя из анализа снимка, что он присутствует в виде чистого металла), виоларита ($FeNi_2S_4$) и миллерита (NiS), размеры которых составляют единицы микрон. Следует заметить, что если размеры фаз в данном включении позволяют их корректно идентифицировать, то нередко вследствие малости размера и, вероятно, нестехиометричности состава этого не удастся добиться.

В работах (Зайденберг и др., 1997, 1998; Rozhkova et al., 1998) внимание акцентировалось преимущественно на распределении примесных элементов в углеродной матрице и их влиянии на его структурные параметры. Для углеродной матрицы было определено наличие S, Cl и Na в образцах всех четырех исследованных ими месторождений. Кроме них в углеродной матрице присутствовали некоторые металлы, например Al, Na, Ca, Mg, Fe, K, V, Zn и др., состав которых варьировал для разных месторождений, а в образцах Шуньги и Чеболакши обнаружен ряд редкоземельных элементов. Их содержания чаще всего не превышали 0.1 мас. %. В образцах Шуньгского месторождения были диагностированы

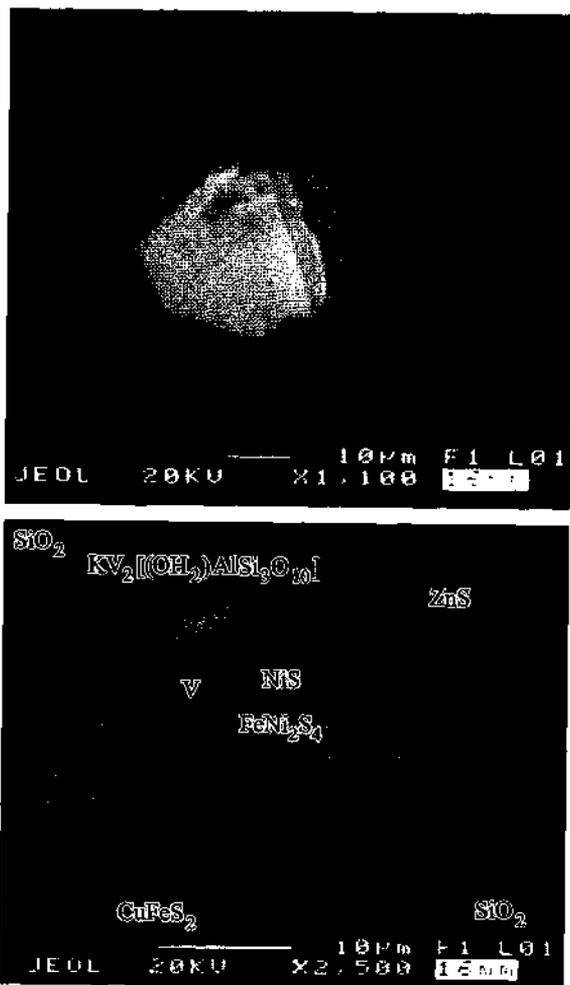


Рис. 3.4.13. Минеральная ассоциация (Шуньга, изображение во вторично-рассеянных электронах) и схема расположения минералов в ассоциации (изображение в обратноотраженных электронах).

сульфидные минералы: пирит (FeS_2), халькопирит, виоларит, миллерит и сложные алюмосиликаты — парагонит и роскоэлит. Указывается, что часто сульфиды заключены в силикатную оболочку или образуют с ней тонкие срастания. Присутствуют также хлориды калия и натрия, несиликатные фазы ванадия (V-Ti и Fe-V-As оксиды), возможные карбиды Cr и Fe. В шунгитах Максово и Нигозеро были определены толь-

ко пирит и ярозит, а также зафиксированы неидентифицированные силикаты Mg, Fe, K, V с повышенным содержанием железа.

Результаты наших исследований позволили пополнить список диагностированных микроминералов включений в высокоуглеродистых шунгитах изучаемых месторождений. В шунгите месторождения Шуньга очень часто наблюдается сочетание герсдорфита ($\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{AsS}$) (иногда с незначительной примесью кобальтита (CoAsS)) с роскоэлитом ($\text{KV}_2[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$), при этом нередко вместе с ними фиксируется небольшое количество (не более 1 мас. %) титана. Присутствуют сфалерит (ZnS) с вкраплениями пирита, миллерит, для которого характерно частичное, а иногда значительное замещение никеля железом ($\text{Ni}_{0,75-0,9}\text{Fe}_{0,25-0,1}\text{S}$) и ванадий, а также диагностируется клаусталит (PbSe). Можно отметить повышенное по сравнению с остальными исследованными образцами содержание ванадия, как мы полагаем, на основе анализа контрастности фаз по изображениям в обратнорассеянных электронах, вероятно, карбида.

Анализ шунгитов Максово позволил дополнительно обнаружить микровключения циркона ($\text{Zr}[\text{SiO}_4]$) и минерал, состав которого ($\text{Fe}_2(\text{OH})_8[\text{PO}_4[\text{SO}_4]]$) отвечает диадохиту либо дестинезиту (по морфологии данных включений трудно определить степень кристалличности), встречающийся преимущественно в сростании с K-V-Ca алюмосиликатами. Обнаружены также своеобразные микрожилки из хорошо окристаллизованного (по данным позднее проведенного рентгеновского анализа) кварца (рис. 3.4.6) и колонии кубических кристаллов железа.

В шунгите Нигозерского месторождения привлекают внимание очень часто встречающиеся практически идеально-сферические по форме глобулы различных по химическому составу минеральных фаз, имеющие размеры 1—1.5 мкм, располагающиеся как непосредственно в углеродной матрице, поодиночке или скоплениями (см. рис. 3.4.8), так и в сростании с другими микроминералами. Например, на рис. 3.4.9 показано зерно минерала, состав которого близок биотиту ($\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3[(\text{O},\text{F}_2)(\text{Al},\text{Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}]$), находящегося в сростании, вероятно, с кремнеземом (по всему образцу отмечается повышенное содержание Si, локально достигающее до 80 %), с образовавшимся в нем шариком неидентифицированного Ca-Ti-K-Mg-Fe алюмосиликата. В образцах других место-

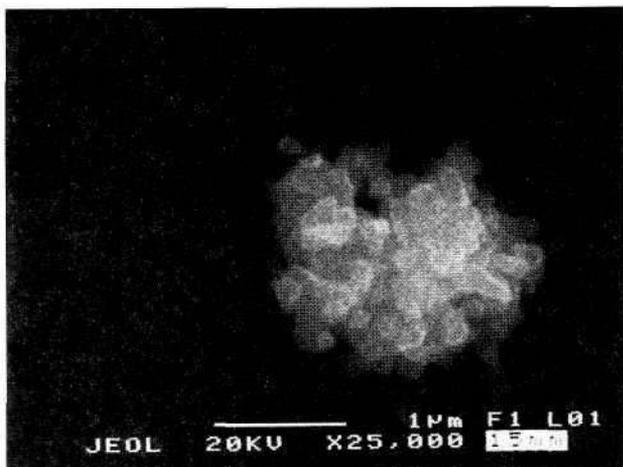


Рис. 3.4.14. Агрегат зерен цинка (Чеболакша, изображение в обратно-отраженных электронах).

рождений подобных идеальных сферических форм микро-включений не наблюдалось. Для шунгита Нигозерского месторождения является характерным нахождение восстановленных металлов (в частности, железа, титана) в форме зерен, нередко имеющих угловатые формы, тогда как в шунгитах других месторождений металлы присутствуют преимущественно в виде окислов или карбидов.

В шунгите Чеболакши часто миллерит встречается в сростании с калиевым полевым шпатом (KAlSi_3O_8), также диагностированы клаусталит и селенистый галенит, имеющий повышенное относительное содержание Se (30 мас. %) ($\text{Pb}(\text{S},\text{Se})$). Интересно присутствие наноминеральных форм, не встречающихся в образцах других месторождений: агрегат изометричных кристаллоподобных зерен размером 100–200 нм, в которых на уровне фона достоверно фиксируется только цинк (рис. 3.4.14), и почти идеально-сферические глобулы кремнезема размером 150–250 нм (рис. 3.4.15).

Впервые были проведены исследования микроминерального состава высокоуглеродистых шунгитов Зажогинского месторождения. В шунгитах Зажогина довольно часто встречаются минеральные фазы, включающие легкие лантаноидные элементы (La, Ce, Nd, Gd) и состоящие из зернистой массы с присутствием игольчатых кристаллов величиною менее микрона (рис. 3.4.16). Можно отметить, что в процессе

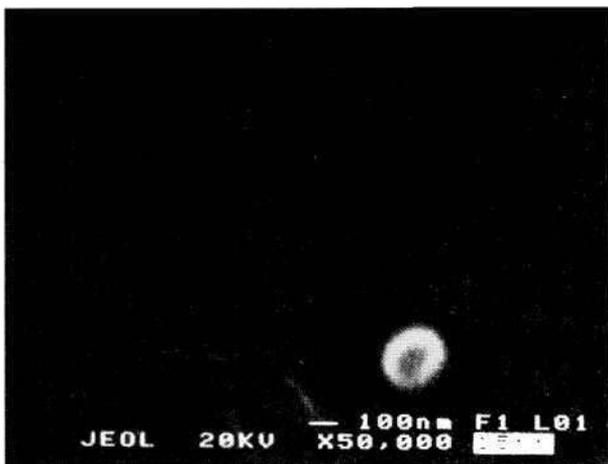


Рис. 3.4.15. Кремнеземная глобула (Чеболакша, изображение в обратноотраженных электронах).

радиоактивного распада в данной фазе остались только легкие лантаноиды. В основной массе этих образований регистрируется повышенное содержание Fe (до 50 мас. %). Распределение лантаноидов в данных образованиях неравномерное, концентрируется в зонах размером единицы микрон, причем с их содержанием коррелирует содержание фосфора, что дает возможность предположить присутствие монацито-

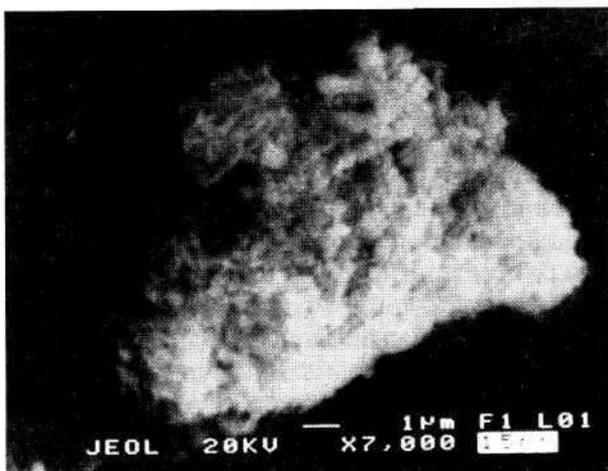


Рис. 3.4.16. Монацитовая фаза в смеси с железом (Загогино, изображение во вторичнорассеянных электронах).

вой фазы ((La_{0,3}, Ce_{0,5}, Nd_{0,15}, Gd_{0,05})[PO₄]). Дополнительно обнаружены сплавы железа с никелем (наиболее часто их состав соответствует авариту (Ni₃Fe), отдельные зерна которого достигают размеров 10 мкм), оксиды или карбиды цинка с примесью хрома (2 мас. %), также в незначительном количестве присутствует Sr. Отдельные жилки «мощностью» до нескольких микрон заполнены кварцем. Присутствие высокотемпературных сплавов металлов, вероятно, является свидетельством значительного термального воздействия на высокоуглеродистые шунгиты Зажогинского месторождения.

Данное исследование позволило пополнить список диагностированных микроминеральных фаз в высокоуглеродистых шунгитах месторождений Максово, Нигозеро, Шуньга, Чеболакша, впервые описать микроминеральную составляющую шунгитов Зажогина. Среди диагностированных фаз оказались индикаторные, которые позволяют сделать предположения об условиях формирования данной породы.

3.5. ВЛИЯНИЕ НАДКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ОРГАНИЗАЦИИ НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В СЕРПЕНТИНЕ

Серпентин является одним из хорошо изученных примеров наложения на кристаллическую решетку элементов надструктурной организации с характерными размерами порядка 10—100 нм, обусловленными непосредственно кристаллохимическими параметрами структурных полиэдров. Кристаллическая структура полиморфных разновидностей серпентина (лизардит, хризотил, антигорит) составлена двухэтажными слоями, образованными сочлененными через общие вершины кремне-кислородной тетраэдрической и бруситоподобной октаэдрической сетками (Hydrous Phyllosilicates, 1988; Звягин, 1981). В общих чертах полиморфизм серпентина сводится к различным способам компенсации латеральной несоответственности тетраэдрической и октаэдрической сеток при их сопряжении в плоские, цилиндрически изогнутые и волнообразно модулированные слои (рис. 3.5.1).

Полиморфные разновидности серпентина имеют хоть и небольшие, но устойчивые различия в химическом составе как основных, так и примесных элементов (Колман, 1979; Wiks, O'Hanley, 1988; O'Hanley, Dyar, 1993; Viti, Mellini, 1997, и др.). Примеси замещения в серпентинах, как правило, присутствующие в высоких концентрациях, способствуют стабилизации кристаллической структуры минерала и оказывают заметное влияние на его механические свойства, окраску и другие спектроскопические особенности (Мальшева и др., 1976; Rozenon et al., 1979; Stoink et al., 1980; Sharrock, 1982; Булатов, Эйриш, 1982, и др.).

Проведенные нами комплексные электронно-микроскопические, структурные и спектроскопические исследования «беспримесных» и низкожелезистых серпентинов позволили

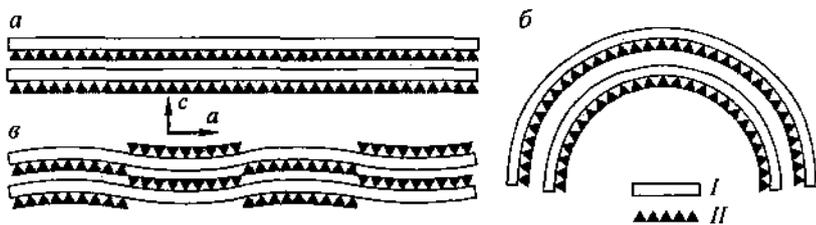


Рис. 3.5.1. Схематическое изображение слоев в структуре серпентинов. *а* — lizardite; *б* — antigorite; *в* — chrysotile-asbestos. *I* — octahedral lattice; *II* — tetrahedral lattice.

уточнить формы нахождения в серпентине фазовых и изоморфных примесей, изучить связанный с надкристаллической структурированностью ряд ранее неизвестных спектроскопических проявлений примесных и собственных дефектов в структуре минерала (Лютоев, 1997; Лютоев, 2000; Лютоев, Юхтанов, Попов, 1997; Лютоев, Вотяков, Борисов, 1997; Лютоев, Юхтанов, 1999).

В качестве объектов исследований был выбран апокарбонатный серпентинит месторождений Приполярного Урала. Здесь широко распространены выделения массивного, практически мономинерального, полупросвечивающего бесцветного, розоватого, светло-зеленого и темно-зеленого серпентина. Присутствие в них карбонатных фаз незначительно. В оторочках тел массивного серпентина распространен волокнистый хризотил.

Темно-зеленый серпентин сложен однотипными, близкими по форме и морфологии поверхности кристаллами. Они хаотично, но плотно, без пустот, упакованы в однородный микрокристаллический агрегат (рис. 3.5.2). Характерная форма кристалликов — расслоенная плитообразная с преобладающим латеральным размером 20—30 мкм. Крупные пластинки толщиной 1—5 мкм, слагающие расслоенный кристалл, разбиты в свою очередь на более мелкие слои высотой от 30 до 200 нм. Структурно-чувствительные методы (рентгеновская дифракция, ИКС) показывают высокую фазовую однородность данной разновидности серпентина, определенной преимущественно как antigorite. Для него характерны повышенные концентрации примесей алюминия и железа и других элементов (табл. 3.5.1).

Другие разновидности пластинчатого серпентина определяются как «беспримесные» (табл. 3.5.1). Имеющиеся в составе сер-

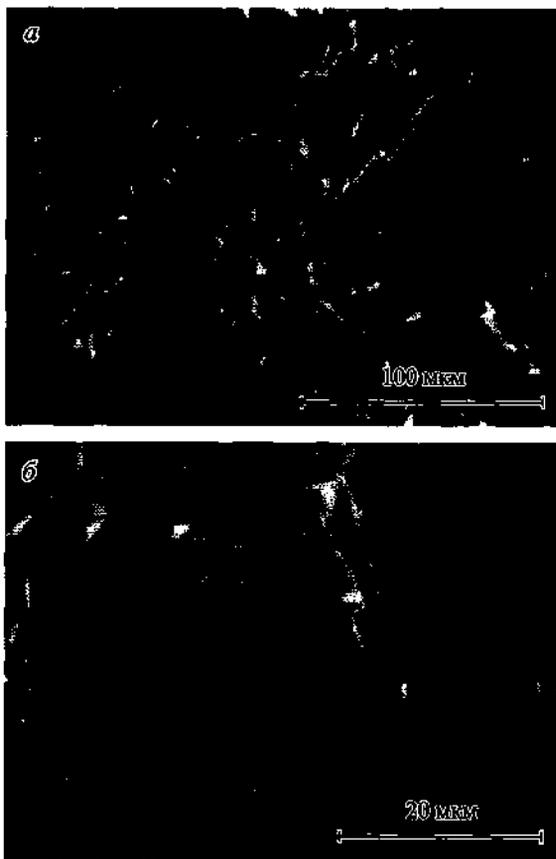


Рис. 3.5.2. Микроструктурная структура и слоистое строение отдельных кристаллов темно-зеленого серпентина (обр. ЮП12/92). Фрагмент поверхности кристаллов, выделенных на фото *а*, показаны в увеличенном виде на *б*. JSM 6400 (Jeol).

пентинита примесные элементы Ni, Fe, Sn, Zn, Cu, Al, Ca, Ti, K, P, S формируют собственные фазы, совместно локализующиеся в компактных областях. В этих участках идентифицированы перовскит, апатит, самородное олово, цинк и никель, аморфные гидроксиды железа (рис. 3.5.3). Основная масса серпентина представлена как лизардитовой, так и антигоритовой фазами, причем антигорит преобладает в зеленоватых серпентинах, а лизардит — в бесцветных и розоватых разновидностях. Присутствует также небольшое количество выделений хризотила. В агрегатах преобладает тонкопла-

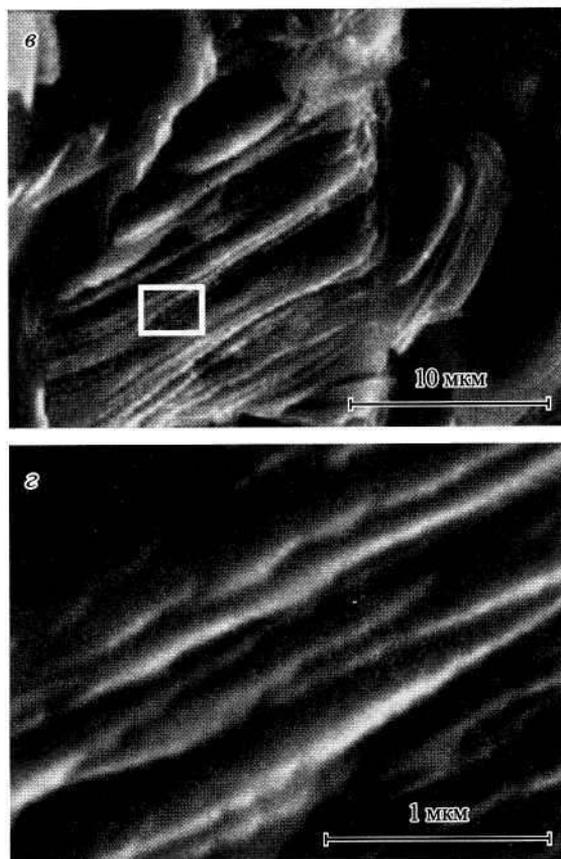


Рис. 3.5.2. Продолжение.

стинчатая форма кристаллитов с широкой вариацией базальных размеров (до 100 мкм) (рис. 3.5.4). В отдельных участках тонкопластинчатые кристаллы упорядочены в слои. Области чередуются с участками хаотичной ориентации, выполненными такими же кристалликами или относительно редкими массивными кристаллами плитообразной формы (рис. 3.5.5). По-видимому, плитообразные кристаллы являются антигоритом, а тонкопластинчатые, расщепленные кристаллы — лизардитом.

Для определения распределения ионов железа по различным структурным позициям проведено изучение серпентина с помощью спектроскопии ЯГР. Мессбауэровский спектр с приемлемым отношением сигнал/шум удалось получить толь-

Таблица 3.5.1
Химический и фазовый составы анокарбонатного серпентина

Образец	Окраска	Кристаллохимическая формула	Фазы	Fe ₂ O ₃ , %
ЮП30/92А	Зеленоватая	$(Mg_{3.21} Fe_{0.01})_{3.22}[Si_{1.81}O_5](OH)_{4.06}$	Хризотил-асбест	0.25
ЮП12/92	Темно-зеленая	$(Mg_{2.78} Fe_{0.04} Al_{0.09})_{2.91}[Si_2O_5](OH)_{4.06}$	Антигорит	0.88
ЮП40/92	Серо-зеленая	$(Mg_{2.82} Fe_{0.006})_{2.83}[Si_{2.05}O_5](OH)_{4.15}$	Антигорит + лизардит	0.17
ЮП36/92	Светло-зеленая	$(Mg_{2.67} Fe_{0.005})_{2.68}[Si_{2.04}O_5](OH)_{4.48}$	То же	0.13
ЗС	»	$(Mg_{2.96} Fe_{0.014})_{2.97}[Si_{1.99}O_5](OH)_{4.04}$	» »	0.46
ЮП14/92	Розовато-белая	$(Mg_{2.75} Fe_{0.002})_{2.75}[Si_{2.02}O_5](OH)_{4.41}$	» »	0.05
ЮП17/92	Белая	$(Mg_{2.87} Fe_{0.003})_{2.87}[Si_{2.05}O_5](OH)_{4.04}$	» »	0.06
РС	Розовато-белая	$(Mg_{2.95} Fe_{0.002})_{2.96}[Si_{2.06}O_5](OH)_{3.85}$	Лизардит + антигорит	0.05
БС	Белая	$(Mg_{2.99} Fe_{0.002})_{2.99}[Si_{2.06}O_5](OH)_{3.78}$	То же	0.05

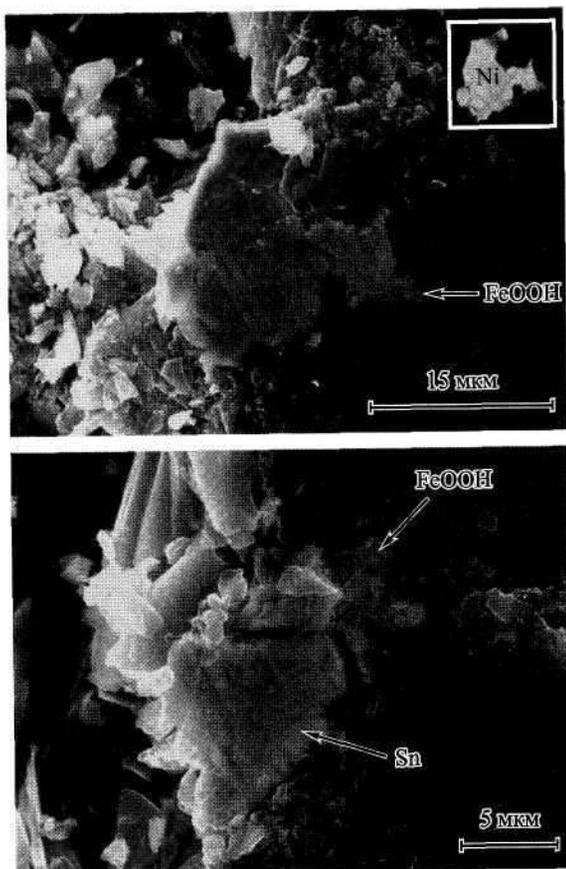


Рис. 3.5.3. Выделение самородного никеля и олова в белом серпентине (обр. РС, БС). На зернах заметны отпечатки пластинчатых микрокристаллов серпентина. JSM 6400 (Jeol).

ко для темно-зеленого серпентина (обр. ЮП12/92), имеющего максимальное содержание железа. Он хорошо описывается одиночным квадрупольным дублетом с параметрами, характерными для иона Fe^{2+} в октаэдрической позиции (в мм/с): $\Delta = 2.638 \pm 0.008$, $\delta = 1.230 \pm 0.004$ (относительно $\alpha\text{-Fe}$). Ионы железа в трехвалентном состоянии, обычно обнаруживаемые методом ЯГР в других серпентинах, в апокарбонатном серпентине вследствие их низкой концентрации не идентифицированы.

Наличие в структуре серпентинов малых концентраций (не более 0.01%) ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} подтверждается данными

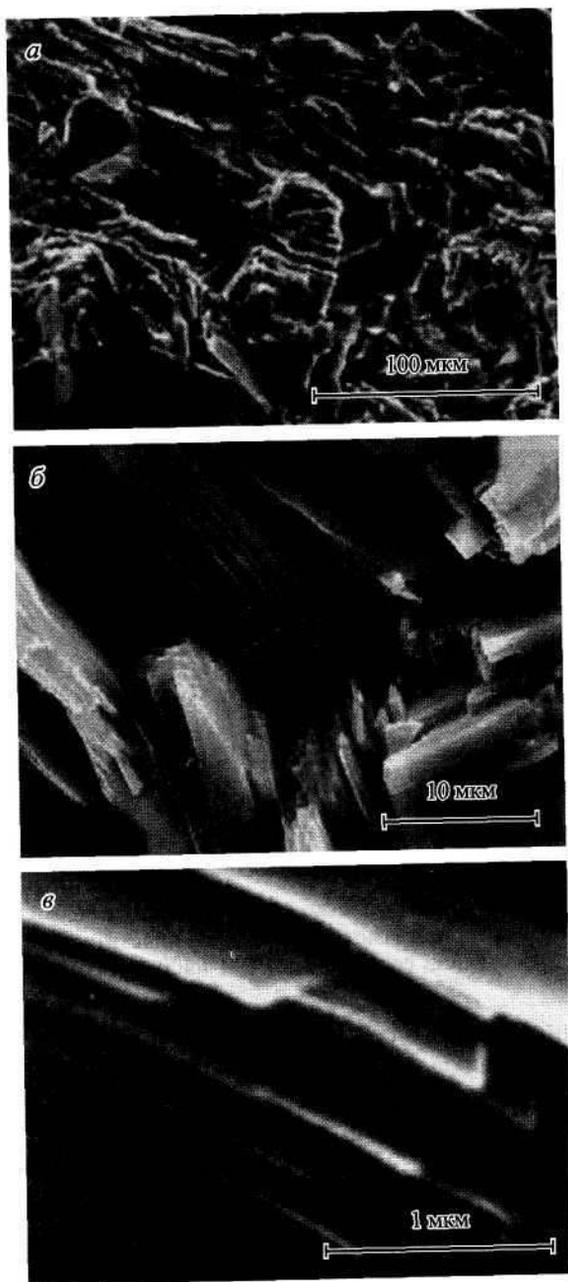


Рис. 3.5.4. Агрегат тонкопластинчатых и плитовидных кристаллов (а) в белом серпентине (обр. РС) и грубо- (б) и тонкостойное (в) строение его отдельных кристаллов. JSM 6400 (Jeol).

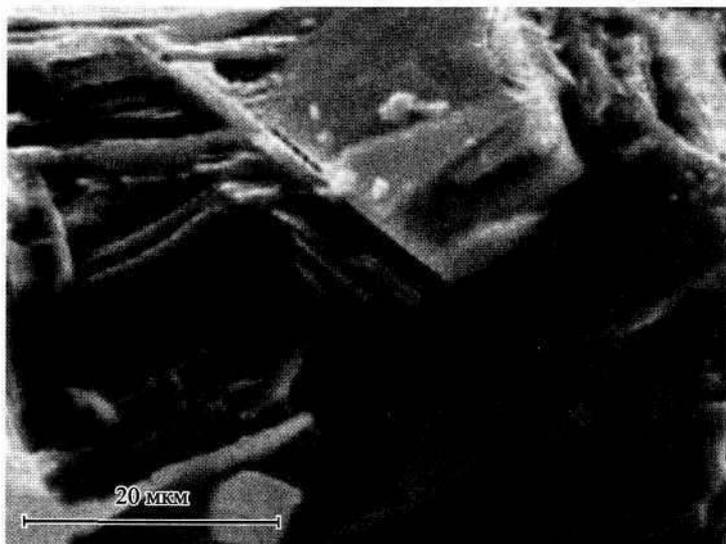


Рис. 3.5.5. Фрагменты серпентинов с плитообразными и тонко-пластинчатыми кристаллами в розоватом серпентине (обр. РС). JSM 6400 (Jeol).

чувствительного к этим ионам метода ЭПР. В спектрах ЭПР порошков всех изученных серпентинитов наблюдаются сложная линия в области $g \approx 4.3$ и секстетный сигнал ионов Mn^{2+} в области $g \approx 2.0$. Последний связан с ионами Mn^{2+} в октаэдрических позициях замещения катиона Mg^{2+} (Sharrock, 1982). Низкополевые сигналы ЭПР ($g \approx 4.3$) серпентинов, по данным различных авторов, связаны с ионами Fe^{3+} в ромбически искаженных ($E/D \sim 1/3$) октаэдрических и тетраэдрических позициях кристаллической структуры минерала (Sharrock, 1982; Крутиков, Булатов, 1985).

Форма линии в области $g \approx 4.3$ в неориентированных препаратах серпентина почти не зависит от распределения железа по структурным позициям, основной вклад в нее, по данным С. Л. Вотякова с соавторами (1993), дают октаэдрические комплексы. В низкожелезистом апокарбонатном серпентине отмечаются разнообразные низкополевые спектры ЭПР от ионов Fe^{3+} (Лютюев, 2000). Форма сигнала в хризотиле не отличается от описанных в литературе (рис. 3.5.6, спектр 1). У пластинчатых разновидностей апокарбонатного серпентина линия в области $g \approx 4.3$ является суперпозицией двух типов спектров ЭПР.

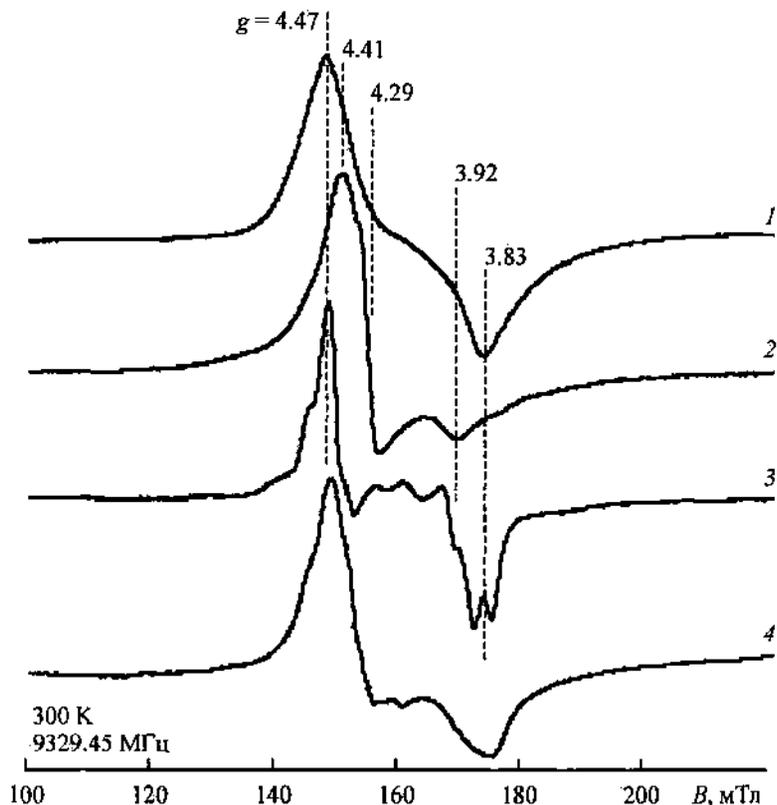


Рис. 3.5.6. Формы линии в области $g = 4.3$ спектров ЭПР неориентированных препаратов хризотил-асбеста (1, обр. ЮП30/92А) и слоистого серпентина: 2 — темно-зеленого (обр. ЮП12/92), 3 — розовато-белого (обр. РС), 4 — серовато-зеленого (обр. ЮП40/92).

В спектрах ЭПР серпентинов преимущественно lizardитового состава линия Fe^{3+} имеет более сложную форму, с такими же главными особенностями $g = 4.47$ и 3.83 , как и в спектре хризотила (рис. 3.5.6, спектр 3). В них отчетливо проявляется расщепление от двух эквивалентных протонов, наличие которых возможно при локализации ионов Fe^{3+} в позициях ионов Mg^{2+} . Наилучшим образом основные детали спектра ЭПР воспроизводятся при $E/D = 0.275$, $D = 6670$ МГц, величине сверхтонкого расщепления от протонов $A_1/g\beta = A_2/g\beta = 2.5$ мТл (Лютов, 2000). Интенсивность спектра ЭПР этого типа коррелирует с долей lizardитовой фазы в составе серпентина и с содержанием в ней железа.

Основной вклад в спектр ЭПР ионов Fe^{3+} в серпентине антигоритового состава вносит сигнал с характерными точками при $g=4A \setminus$, 3.92 (рис. 3.5.6, спектр 2). Оценка параметров кристаллических полей дает следующие значения: $E/D = 0.293$, $D = 7300$ МГц. На центральную часть спектра наложена дополнительная узкая линия с $g = 4.29$, которая может быть отнесена к ионам Fe^{3+} в позициях с максимальным ромбическим искажением ($E/D = 1/3$). Ее интенсивность повышается после облучения серпентина ионизирующей радиацией, при прогреве образца при 250—300 °С линия исчезает, а с началом дегидратации серпентина (650—680 °С) вновь появляется в спектрах ЭПР. Очевидно, она относится к ионам Fe^{3+} в аморфизованных участках структуры.

Ионы Fe^{3+} в антигоритовых серпентинах, по-видимому, также находятся в октаэдрических позициях, характеризующихся большим ромбическим искажением (E/D) вследствие волнообразной модуляции слоев. Вариации кристаллических полей, обусловленные изгибом слоев, приводят к уширению линий ЭПР данных ионов и смазыванию сверхтонкого расщепления от лигандных протонов. Возможно, ионы Fe^{3+} локализованы в сильно искаженных структурных позициях, сосредоточенных в участках инверсии блоков модулированной структуры антигорита.

Отнесение наблюдаемых спектров ЭПР к ионам железа в октаэдрической координации косвенно подтверждается изучением рентгенолюминесценции различных апокарбонатных серпентинов, проведенного нами совместно с С. Л. Вотяковым и Д. Р. Борисовым на оборудовании Института геологии и геохимии УрО РАН (Екатеринбург). Несмотря на высокую чувствительность аппаратуры, полоса люминесценции тетраэдрических примесных ионов Fe^{3+} , наблюдаемая во многих силикатах, ни в одной из разновидностей апокарбонатного серпентина обнаружена не была (Лютюев, Вотяков, Борисов, 1997).

Точечные дефекты, образованные при участии радиации, и связанные с ними электронно-дырочные центры, компенсирующие нарушения локальной электронейтральности кристаллической решетки, широко распространены в минералах, в том числе в родственных серпентинам минералах — каолините и монтмориллоните. Наличие линий радиационных парамагнитных центров в спектрах ЭПР серпентинов отмечали В. Ф. Крутиков и Ф. М. Булатов (1985). Специального исследования этих дефектов не проводилось.

При изучении апокарбонатного серпентина Приполярного Урала нами было обнаружено, что под действием ионизирующей радиации окраска образцов, имеющих лизардитовый компонент в составе, становится насыщенно розовой. Одновременно в спектрах ЭПР появляются линии электронно-дырочных центров, а интенсивность линии Fe^{3+} уменьшается, в спектрах рентгенолюминесценции появляются полосы кислородных центров типа O^* , происходит светозападание, проявляющееся в термолюминесценции облученных образцов. Отжиг образцов в течение часа при температуре около 600 К восстанавливает спектр в области $g \approx 4.3$, уничтожает линии радиационных центров и приводит к появлению узкой симметричной линии с $g = 2.0028$ (C_5 -центры в дальнейшем). В зернах серпентина становятся заметны темные рассеянные включения. Такие же сигналы ранее были обнаружены в спектрах ЭПР каолинитов и приписаны включениям гуминовых кислот, сорбированных на поверхности минералов (Мазыкин и др., 1976).

На рис. 3.5.7 смонтированы спектры ЭПР в области $g = 2.0$ у исходного, γ -облученного дозой 30 Мрад и прогретого при различных температурах порошков белого серпентина. Аналогичные спектры дают и все другие образцы белых, бесцветных или розоватых серпентинов. Анализ полученных спектров показал, что кроме линии C_5 -центров, связанных с включениями органического вещества, спектры ЭПР облученных образцов содержат сигналы по крайней мере четырех различных парамагнитных центров. В соответствии с убыванием значения g_{\pm} парамагнитные центры, обуславливающие появление данных сигналов, обозначены $\text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_3, \text{C}_4$, спектроскопические параметры центров даны в табл. 3.5.2. Линии этих парамагнитных центров отжигаются при разных температурах, имеют неодинаковую радиационную чувствительность (табл. 3.5.3), их насыщение происходит при различных мощностях СВЧ излучения. В пределах изученной выборки серпентинов относительные интенсивности линий ЭПР C -центров не испытывают высоких колебаний, что указывает на связь данных центров с основными элементами структуры серпентина. Судя по значениям g -тензоров, они относятся к парамагнитным формам кислорода $\text{O}^-, \text{O}_2^-, \text{O}_2^{3-}, \text{O}_3^-$ и др.

Линии C_1 -центров наблюдаются в спектрах ЭПР апокарбонатного серпентина Приполярного Урала при температу-

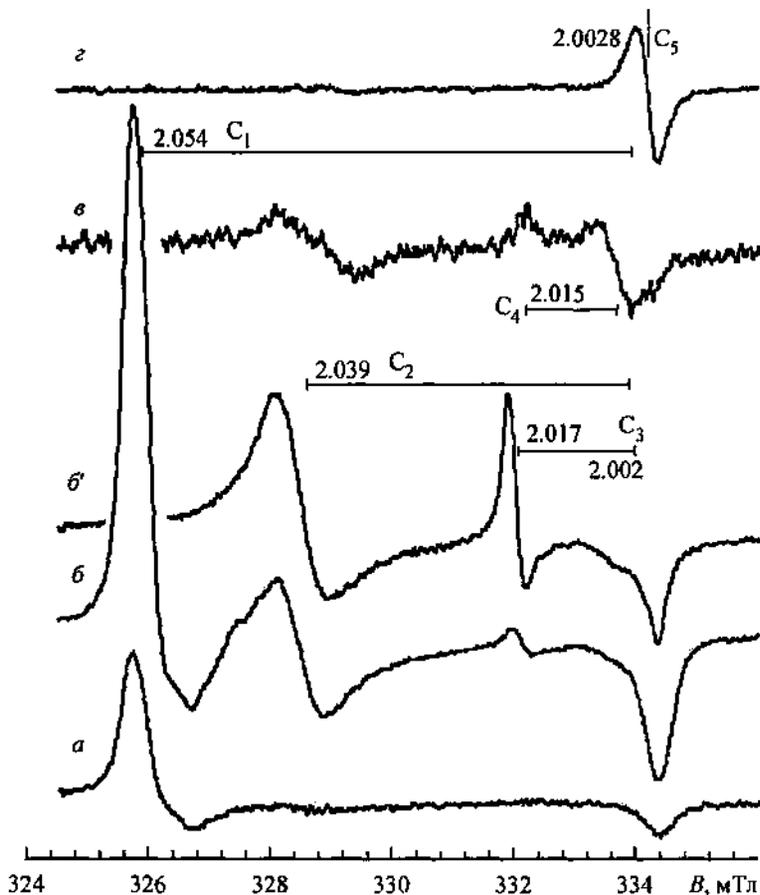


Рис. 3.5.7. Спектры ЭПР порошкового препарата бесцветного серпентина (обр. ЮП14/92) в области свободных радикалов ($g = 2.0$).

a — исходного образца; *б*, *б'* — γ -облученного дозой 30 Мрад; *в* — прогретого в течение 20 мин при 575 К; *з* — прогретого в течение 1 ч при 620 К. Все спектры приведены к $\nu = 9370.15$ МГц, частота и амплитуда ВЧ-модуляции — 100 кГц и 0.013 мТл (*a*, *б*), 0.025 мТл (*б'*, *в*, *з*).

рах образца не выше 200 К и характеризуются g -тензором с наибольшей анизотропией из всех обнаруженных в серпентине радиационных центров. Исследования спектров ЭПР частично упорядоченных препаратов показали, что магнитная ось центров направлена перпендикулярно плоскости пластинчатых кристаллов серпентина, т. е. вдоль тригональной оси структуры lizardita (рис. 3.5.8).

Таблица 3.5.2

Параметры парамагнитных центров в серпентинах

ПЦ	T, К	g_{\parallel}	g_{\perp}	ΔB_{\parallel} , мТл	ΔB_{\perp} , мТл
C ₁	77	2.0018	2.054	0.4—0.5	0.6—0.7
C ₂	300	2.0040	2.039	0.5	0.8
C ₃	300	2.0019	2.0165	0.2	0.2
C ₄	300	2.015	2.0056	—	—
C ₅	300	2.00283		0.35	

Примечание. ΔB_{\parallel} , ΔB_{\perp} — оценки ширины индивидуальных линий в «параллельной» и «перпендикулярной» ориентациях поляризирующего магнитного поля относительно молекулярных осей парамагнитного центра.

В некоторых образцах «перпендикулярный» компонент спектра ЭПР этих центров осложнен плохо разрешенной структурой на высокополевом крыле (рис. 3.5.7, б). Однако после отжига и повторного облучения дополнительная структура не восстанавливается, следовательно, она может быть связана с другими центрами, возможно, аналогичными Al-O⁻-Al, Si-O⁻-Al центрам, описанным в каолините и монтмориллоните.

C₂-центры регистрируются в спектрах ЭПР при комнатной и более высокой температурах, g-тензор характеризуется аксиальной симметрией, анизотропия его ниже, ширина линий больше, чем у C₁ центров. «Перпендикулярный» компонент спектра этих центров сильно уширен, форма его

Таблица 3.5.3

Изменение интенсивности линий ЭПР парамагнитных центров в результате облучения ионизирующей радиацией

Воздействие на образец	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	Fe ³⁺ , g ≈ 4.3
Исходный образец	40	2.2	0.8	0.4	8.7
5 ч рентгеновского облучения	53	7.8	3	1.8	8.0
1 ч отжига при 300 °С	30	~0.1	~0.1	0.4	8.2
5 ч рентгеновского облучения после отжига	70	10	3.5	2.1	8.0
γ-облучение исходного образца, 30 Мрад	110	20	20	2.6	2.0

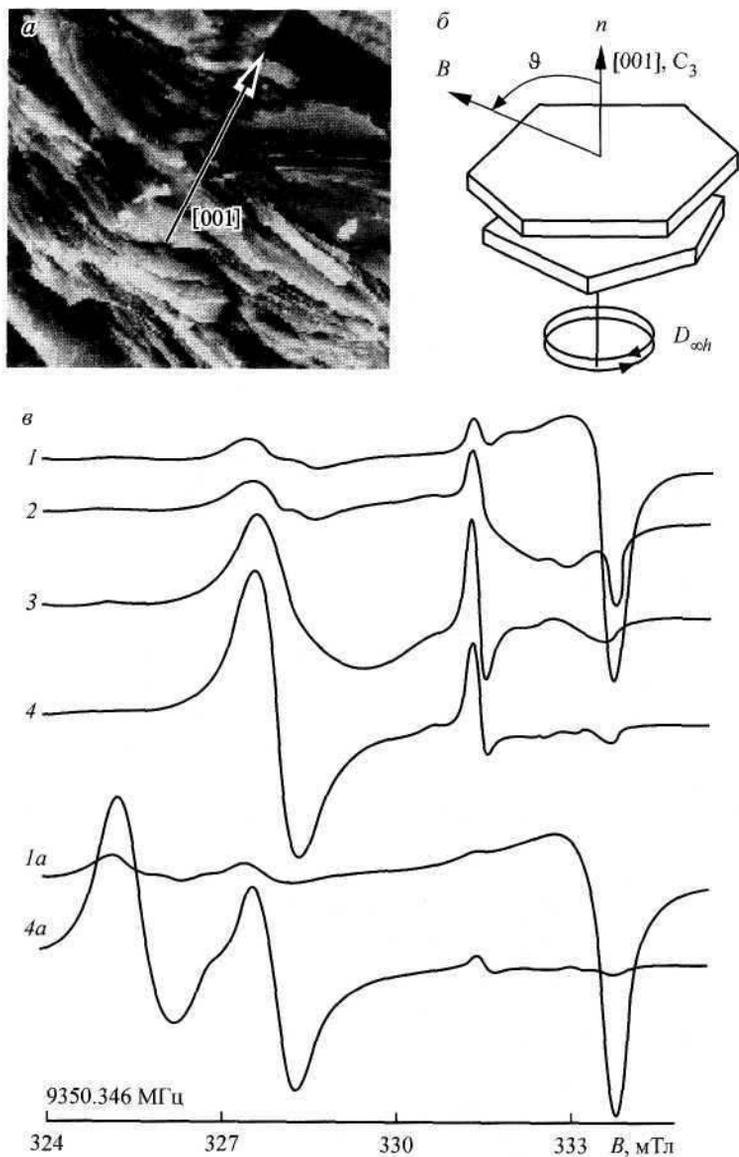


Рис. 3.5.8. Параллельно-слоистые участки серпентина (а), идеализированная схема расположения микрокристаллов в слоистых участках серпентинита (б) и спектры ЭПР ориентированных в слоистых участках серпентинита (в) серпентинита (обр. ЮП17/92), записанные при различных углах ϑ между вектором поляризующего магнитного поля \mathbf{B} и нормалью \mathbf{n} (совпадает с кристаллографическим направлением $[001]$) к плоскости слоев: $\vartheta = 0^\circ$ (1, 1а), 30° (2), 60° (3), 90° (4, 4а). Спектры 1, 2, 3, 4 сняты при 300 К, спектры 1а и 4а — при 160 К.

более симметрична, чем у C_1 -центров, что, возможно, является следствием наличия неразрешенного сверхтонкого расщепления. Ориентировка осей центра такая же, как и у C_1 -центров.

C_1 - и C_2 -центры характеризуются одинаковыми симметрией g -тензора и ориентацией магнитных осей в кристаллической решетке серпентина, что указывает на их аналогичную структуру. Величина главных значений g -тензоров, удовлетворяющих условию $g_{\perp} > g_{\parallel} \approx g_e$, позволяет отнести C_1 - и C_2 -центры к σ -разновидностям O^- -радикалов в аксиальном кристаллическом поле. По типу ориентировки магнитных осей эти парамагнитные центры могут находиться в структурных положениях иона кислорода O_4 внутрислоевой OH -группы, иона кислорода O_3 в составе внешних OH -групп и апикального иона кислорода O_1 (рис. 3.5.9). При формировании O^- на апикальном ионе кислорода O_1 следует ожидать другое соотношение между компонентами g -тензора — характерное для кислородных центров в кремнекислородных тетраэдрах: $g_{\parallel} > g_{\perp} \approx g_e$. Можно предположить, что C_1 - и C_2 -центры формируются на кислороде в бруситовом слое при радиационно-стимулированном разрыве OH -связей: $OH^- \rightarrow O^- + H^0$. Наличие двух типов OH -групп, возможно, приводит к формированию двух типов центров в структурных позициях ионов кислорода O_4 и O_3 с осями симметрии вдоль тригональной оси. C_1 -центры отличаются более высокой стабильностью по сравнению с C_2 -центрами, поэтому они, вероятно, локализованы на ионе кислорода O_3 внутрислоевой OH -группы. Уширенность g_{\perp} -компонента C_2 -центров и слабая зависимость его ширины от температуры образца при регистрации спектра ЭПР можно объяснить сверхтонким взаимодействием с протонами соседних внешних OH -групп и неразрешенной ромбичностью структурного положения иона кислорода O_4 внешних OH -групп.

Наименьшей анизотропией g -тензора обладают C_3 -центры. Вплоть до начала термического распада ширина их линий в спектре ЭПР существенно не изменяется, и они уверенно регистрируются даже при температуре образца около 450 К. «Перпендикулярный» компонент спектра ЭПР этих центров характеризуется относительно малой шириной линий. Кроме того, в сравнении с C_1 - и C_2 -центрами линии C_3 -центра довольно быстро насыщаются, и поэтому они могут быть легко выделены в спектрах ЭПР при температуре

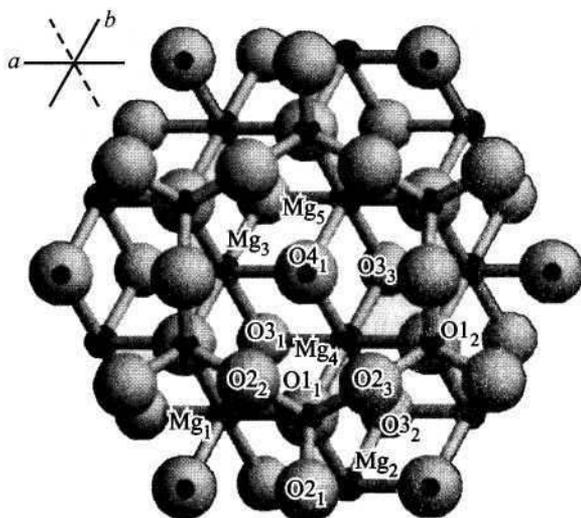
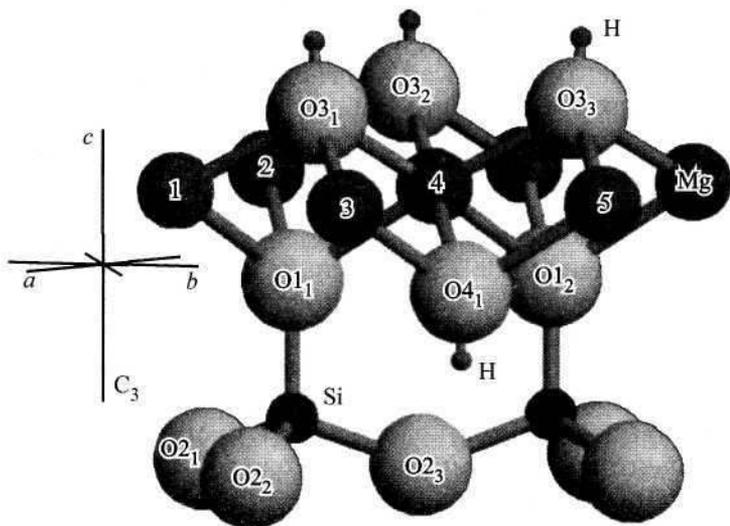


Рис. 3.5.9. Фрагменты кристаллической структуры лизардита 1Т ($P31m$, $a = b = 5.332 \text{ \AA}$, $c = 7.233 \text{ \AA}$; М. Mellini, 1982). Размер кристаллографических осей уменьшен в 5 раз.

образца, близкой к комнатной. Ось C_3 -центров (g_{\parallel}) направлена под углом около 60° к плоскости кристаллов серпентина. Такая ориентировка осей и значения g -факторов согласуются с предположением, что эти центры являются O_2^{3-} -радикалами, локализованными на паре ионов кислорода $O1-O3$, в которой связь иона кислорода $O3$ с протоном разорвана.

Компоненты g -тензора всех трех центров подчиняются соотношению $g_{\perp} > g_{\parallel} \approx g_e$, где g_e — g -фактор свободного электрона, равный 2.0023. В отличие от них для C_4 -центра характерно обратное соотношение: $g_{\parallel} > g_{\perp} \approx g_e$; $g_{\parallel} = 2.015$, $g_{\perp} = 2.0056$. Магнитная ось этих центров перпендикулярна плоскости слоев серпентина. C_4 -центры обладают относительно высокой термической стабильностью, их сигналы могут быть выделены кратковременным прогревом облученного серпентина при температуре около 570 К (рис. 3.5.7, *в*). Соотношение g -факторов у этих центров характерно для O^- -центров кремнекислородного тетраэдра. С учетом ориентации осей центра их можно отнести к O^- -центрам в позиции апикального атома кислорода $O1$. Локальная электронейтральность при захвате дырки на апикальный кислород с образованием C_4 -центров, вероятно, достигается за счет разрушения одной из соседних OH -групп.

Таким образом, в результате радиационно-стимулированного разрыва OH -связей в бруситовых слоях структуры серпентинов формируется комплекс стабильных кислородных дырочных центров в позициях регулярных гидроксильных групп (рис. 3.5.10). Наличие в структуре минерала двух типов OH -групп (внешних и внутрислоевых) обуславливает появление двух разновидностей O^- -центров и O_2^{3-} -центра. Возможна также локализация дырки на апикальном ионе кислорода, связывающем тетраэдрическую и октаэдрическую сетку серпентина.

Результаты измерения концентрации парамагнитных центров в образцах, подвергнутых γ -облучению дозой 30 Мрад, представлены в табл. 3.5.4. Наибольшие значения концентрации характерны для образцов бесцветного, розоватого или белого серпентина. Они характеризуются низкой вариацией соотношений концентраций различных центров. C_1 -, C_2 - и C_3 -центры в них образуются в почти постоянной пропорции — 60 : 20 : 1, что подтверждает предположение об их непримесной природе и связи с основными элементами структуры серпентинов. Из табл. 3.5.4 также видно, что электрон-

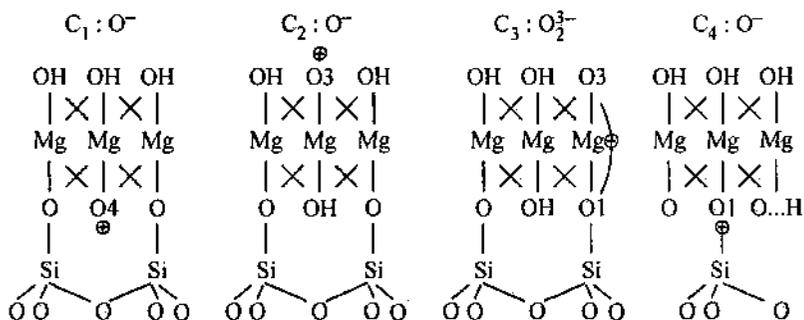


Рис. 3.5.10. Комплекс стабильных кислородных дырочных центров в позициях регулярных кислородных групп.

но-дырочные центры в результате облучения формируются только в образцах серпентина, имеющих в своем составе лизардитовый компонент.

В волокнистом хризотил-асбесте Приполярного Урала какие-либо сигналы электронно-дырочных центров нами также не обнаружены, но они присутствуют в хризотил-асбестах апокарбонатных проявлений Памира (рис. 3.5.11). В хризотил-асбесте Памира (образец предоставлен В. Ф. Крутиковым) наиболее весомый вклад в спектр дают C_4 -центры — O^- -центры на апикальном ионе кислорода, в то время как в массивных серпентинах Приполярного Урала эти центры

Таблица 3.5.4
Концентрации парамагнитных центров в серпентинах, подвергнутых γ -облучению дозой 30 Мрад

Образец	Концентрация, 10^{17} г^{-1}			Фазовый состав серпентина
	C_1	C_2	C_3	
ЮП30/92	—	—	—	Хризотил-асбест
ЮП12/92	—	—	—	Антигорит
ЮП40/92	—	2.4	0.05	Антигорит + лизардит
ЮП36/92	—	2.3	0.15	То же
ЗС	19	2.5	0.16	» »
ЮП14/92	31	8.2	0.6	» »
ЮП17/92	30	10	0.6	Антигорит + лизардит
РС	24	7.4	0.23	Лизардит + антигорит
БС	20	7.4	0.29	То же

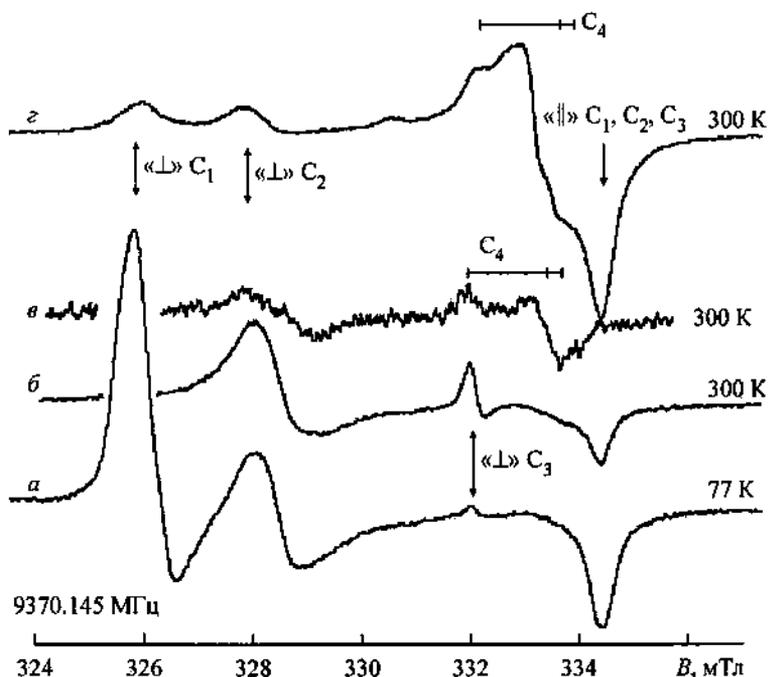


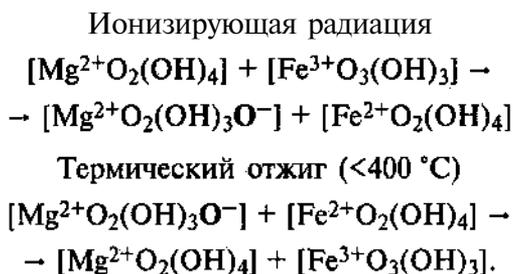
Рис. 3.5.11. Спектры ЭПР электронно-дырочных центров в пластинчатых и волокнистых разновидностях апокарбонатного серпентина. *а, б, в* — пластинчатый серпентин с Приполярного Урала (обр. РС), подвергнутый γ -облучению (*а, б*) и последующему отжигу (*в*); *з* — разориентированный препарат волокнистого хризотил-асбеста с проявлений Памира.

проявляются только после специальной обработки образца, уничтожающей сигналы других центров, а характерными дефектами являются СГ-центры на внешних ОН-группах бруситового слоя. Таким образом, изученные парамагнитные центры могут стабилизироваться и в цилиндрически изогнутых хризотиловых структурах.

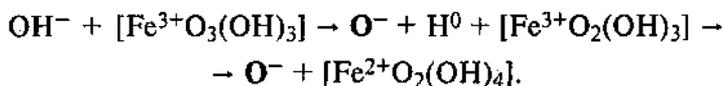
Принципиальной особенностью для понимания механизмов радиационных и термических преобразований в системе парамагнитных центров в серпентине является противоположный характер изменения концентрации дырочных кислородных центров и ионов Fe^{3+} (табл. 3.5.3). Облучение стимулирует увеличение концентрации парамагнитных кислородных центров при одновременном снижении концентрации ионов трехвалентного железа. Последние, очевидно, под действием ионизирующей радиации переходят в двухвалентное

состояние. При отжиге наблюдаются обратные переходы, хотя восстановление исходных количеств ионов трехвалентного железа не достигается.

Экспериментальные данные по радиационным и термически активированным преобразованиям в системе «кислородные дырочные центры — ион Fe^{3+} » могут быть объяснены предположением о перераспределении протонов у координационных полиэдров с центральными ионами железа. Схематически образование СГ-центров и их термический распад описываются как реакции с изменением валентного состояния железа и переброской протона между регулярными октаэдрами бруситового слоя и октаэдрами, заселенными ионами железа:



Первая реакция может интерпретироваться следующим образом. При облучении происходит разрыв некоторых ОН-групп с образованием различных кислородных дырочных центров и высвобождением водорода, его захват на кислоруде полиэдра Fe^{3+} , образование новой ОН-группы и Fe^{2+} :



В ходе облучения можно ожидать появления в серпентине атомов водорода, которые парамагнитны, но стабильны только при низких температурах. Во многих минералах, подверженных воздействию ионизирующего облучения при низкой температуре, методом ЭПР зарегистрированы атомы водорода (Марфунин, Бершов, 1970). Мы попытались их обнаружить в серпентине, производя рентгеновское облучение при температуре образца 77 К и регистрацию спектра ЭПР без размораживания образца. Результат эксперимента с 5-часовой выдержкой серпентина под рентгеновским излучением

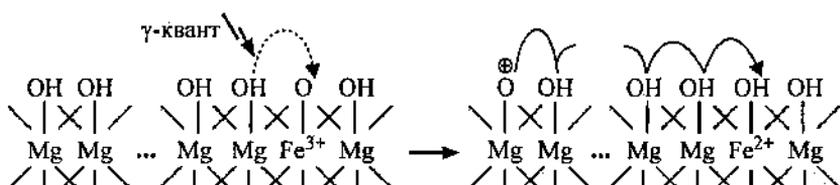


Рис. 3.5.12. Процесс движения вакансии.

при 77 К оказался отрицательным — если H° и образуется, то время его жизни в свободном состоянии мало.

Более вероятно, что H° в ходе облучения вообще не образуется. Мы полагаем, что в этом случае образование парамагнитных кислородных центров в серпентине происходит следующим образом. Перенос протона на координационный полиэдр с ионом Fe^{3+} идет по цепочке так, что движется не атом водорода или протон, а его вакансия. Процесс движения вакансии начинается с соседнего Mg-полиэдра и заканчивается на границе кристалла или его дефектном участке с образованием в последнем случае кислородного дырочного центра (рис. 3.5.12).

В этом случае причина отсутствия сигнала ЭПР от H° очевидна. Из этой модели следует, что в радиационно-термических процессах концентрации O^\cdot -центров и Fe^{3+} должны изменяться так, что увеличение концентрации одних сопровождается понижением концентрации других. Такой характер поведения сигналов ЭПР соответствующих центров действительно имеет место. При достаточно высоких содержаниях Fe^{3+} его концентрация не будет оказывать лимитирующего эффекта на достижимые в процессе облучения концентрации кислородных дырочных центров. Содержания ионов трехвалентного железа в прозрачных, бесцветных, белых и розоватых серпентинах, судя по интегральной интенсивности сигнала ЭПР, сильно варьируют (от 0.5 до 8.0 усл. ед., табл. 3.5.3), но во всех этих серпентинах образуются близкие концентрации СГ-центров (табл. 3.5.4, обр. № 6—9). Суммарная концентрация этих центров составляет $3-4 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$, то есть на 500—700 ф. е. $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$ приходится одна с кислородным дырочным центром. Эти цифры дают оценку минимальных количеств ионов Fe^{3+} в серпентине. Она удовлетворительно согласуется с данными спектрального и химического анализа этих серпентинов (табл. 3.5.1): ион же-

леза в позиции магния приходится примерно на 300–400 (обр. ЮП17/92) ф. е.

С другой стороны, в зеленоватых разностях серпентина с большим вкладом антигоритового компонента содержание железа существенно выше, а концентрация О~-центров мала или они вообще отсутствуют, как это имеет место в темно-зеленом серпентине. В таком серпентине основная часть железа, по данным ЯГР, присутствует в двухвалентной форме. Ионы трехвалентного железа в зеленоватых разностях серпентина распределены по магниевым позициям лизардитовой и антигоритовой фаз, что проявляется в спектрах ЭПР как суперпозиция двух разных линий Fe^{3+} (рис. 3.5.6, спектр 4). Возможность радиационного формирования кислородных центров в серпентине прямо зависит от наличия в его составе лизардитовой фазы. Эти дефекты стабилизируются также в хризотиловых структурах, которые можно рассматривать как цилиндрически изогнутые лизардитовые слои, но они не обнаруживаются в серпентинах с антигоритовым составом, что еще раз подчеркивает уникальность строения бруситового слоя в антигорите.

Из предложенной модели формирования кислородных центров следует, что необходимым условием их стабилизации является образование изолированных вакансий протона в гидроксильной сетке ОН-групп бруситового слоя за счет их свободного движения в непрерывных слоях лизардитоподобной структуры минерала. Невозможность формирования точечных нарушений структуры в виде рассеянных электронно-дырочных центров в антигорите, по-видимому, связана с наличием повторяющихся участков инверсии слоев суперпериодической структуры. Эти области являются эффективными препятствиями для движения протона путем последовательного переключения ОН-связи, без чего невозможна стабилизация изолированных друг от друга кислородных дефектов. Соответственно в почти чисто антигоритовом серпентине электронно-дырочные центры не обнаружены, а в серпентиновых разностях с малой долей лизардита их концентрация низкая.

Облучение темно-зеленого серпентина, сложенного антигоритом, не ведет к образованию в нем электронно-дырочных центров, центров окраски и люминесценции, но при этом в отличие от других разностей серпентина происходят качественные изменения спектра ЭПР ионов Fe^{3+} . Появляет-

ся новая узкая линия с $g = 4.3$, которая относится к ионам Fe^{3+} в аморфизованных участках структуры. Отжиг облученного серпентина при температуре около 300°C уничтожает дополнительный сигнал — поврежденные участки структуры легко залечиваются.

Таким образом, механизм образования электронно-дырочных центров в серпентинах под воздействием ионизирующей радиации обуславливается размерными характеристиками структурной организации минерала и типом изоморфных замещений в нем. Формирование парамагнитных разновидностей кислородных центров возможно в неограниченных плоскостных и цилиндрических структурах и происходит путем последовательной передачи вакансии протона от замещающего трехвалентного иона железа с понижением его валентности, последующим рассеянием дефектов по всему кристаллу. В модулированных структурах серпентина трансляционная миграция протонов ограничивается нанометрическим пространством половины сверхпериода, где дефекты структуры кластеризуются, инициируя обратимую локальную амортизацию кристаллической решетки.

ГЛАВА 4

ГЕНЕЗИС МИНЕРАЛЬНЫХ МИКРОСТРУКТУР И МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЕЙ

4.1. МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОМИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ В АГАТАХ

Образование агатов в природе происходит в открытой, в термодинамическом смысле, системе и может служить иллюстрацией явления самоорганизации на разных уровнях масштабов. В ходе роста агата смена морфологических и структурных разновидностей кремнезема, а также формирование кристаллов других минералов обусловлены динамикой физико-химических процессов на растущей кристаллической поверхности, а также в относительно небольшой области прилегающей среды кристаллизации и в объеме всей агатовой жеоды, включая и подводящие каналы. Возникновение хорошо известных полосчатых текстур в агатах может быть обусловлено действием различных и несопоставимых друг с другом механизмов. Поэтому анализ физико-химических условий формирования агата неоднозначен. Особую сложность представляет расчет общего времени процесса роста агата. Однако известные данные о физико-химических процессах, проходящих в растворах кремнезема и составляющих основу агатообразования, позволяют построить наиболее вероятные физико-химические сценарии формирования той или иной текстуры агата.

Реконструкция условий минералообразования в агатах

По мнению большинства исследователей, агатовая минерализация связана с процессами гидротермальной деятельности в областях активного вулканизма на более поздней или заключительной стадии процессов и характеризуется относи-

тельно низкими термодинамическими параметрами (Чухров, 1955; Рожкова, 1982; Киевленко, Сенкевич, 1983; Годовиков и др., 1987; Халцедоны..., 1987).

Известно, что средой агатообразования служат водные растворы кремнезема, образующиеся при выщелачивании силикатов вмещающих агаты пород и содержащие большое количество различных примесей как низкомолекулярного, так и высокомолекулярного (главным образом углеводородного) состава. Согласно В. П. Петрову (1967), монтмориллонит (аргиллит) или цеолит формируются из вулканического стекла пород андезитового и базальтового составов под воздействием на них щелочных растворов. Избыточная кремнекислота при этом переходит в раствор.

Одним из наиболее спорных вопросов являются *термодинамические условия агатообразования*. Ряд исследователей (Sunagawa, Ohta 1976; Flörke et al., 1982; Burchardt, 1986) предполагают относительно высокие температуры образования халцедона, ссылаясь на происхождение части материнских растворов, которые формируются, по их мнению, в результате отделения воды и летучих фракций из глубоко-расположенных магм. Эксперименты по непосредственному синтезу халцедона также указывают на высокие температуры и давления: 400 °С, 340 бар (White, Corwin, 1961); 100–300 °С, 3 кбар (Oehler, 1976); 150–240 °С (Kastner, 1980). По температурам гомогенизации включений в ряде минералов: кварце, аметисте, кальците, находящихся в парагенезисе с халцедоном, установлены те же интервалы температур образования агата, но при этом температуры гомогенизации включений в агатах из базальтов выше, чем в агатах из риолитов (Годовиков и др., 1987).

С другой стороны, согласно Д. А. Сандерсу (Saunders, 1990), юрские агаты Намибии сформировались при температурах 39–85 °С. Аналогичные данные (50 °С) получены по шотландским агатам (Fallick et al., 1985). Исследователи пришли к данному выводу, анализируя содержание изотопа ¹⁸O. Имеются наблюдения парагенезиса халцедона с глинистыми минералами (сапонитом, глауконитом, пальгорскитом, монтмориллонитом) и кальцитом (Ingerson, 1953; Strom et al., 1981; Harder, 1993), что косвенно указывает на низкие температуры образования халцедона (до 100 °С).

Состав агатообразующей среды является второй главной проблемой в генезисе агатов. В литературе активно обсужда-

ется химическая природа раствора (степень полимеризации кремнезема) и связанная с ней вязкость раствора. Экспериментально халцедон был получен рядом различных способов. В качестве исходного вещества для получения искусственного сферолитного кремнезема были использованы природный обсидиан (Frondel, 1962), силикатное стекло (White, Corwin, 1961), силикагель (Oehler, 1976) и опал (Williams, Crerar, 1985).

В. Ф. Чухров (1955), Г. Кейт и Ф. Падден (Keith, Padden, 1964), Ф. Бови (Bovey, 1979), В. И. Гончаров и др. (Халцедоны..., 1987), М. Ландмессер (Landmesser, 1988) и многие другие исследователи указывают на «гелеподобное» состояние агатообразующей среды при образовании обычной облекающей слоистости в агатах, приводя ряд аргументов минералого-петрологического характера. Многие исследователи обращают внимание на полидисперсный коллоидный состав растворов. Возможность сосуществования полимерных цепочек и мономеров кремнезема в растворе подтверждено исследованиями методом гелевой хроматографии (Crerar et al., 1981) и, согласно мнению многих исследователей, считается характерным для агатообразующих растворов. С. Фрондел (Frondel, 1985) указывает, что кислотность (рН) влияет на тип химических комплексов в составе агатообразующего раствора. Однако Е. Лунд (Lund, 1960) на основе исследования силифицированных кораллов Хиллсборо (Флорида) отрицает представление о коллоидном состоянии раствора при формировании халцедона, обосновывая находками кварца и халцедона, заполняющими соседние камеры коралла. Кроме того, агаты уругвайского типа (с горизонтальной слоистостью) напрямую свидетельствуют о процессах седиментации, которые возможны только в гидродинамически подвижных растворах. В связи с этими фактами, а также по другим причинам ряд исследователей предполагает в качестве среды агатообразования низкоконцентрированные подвижные золи кремнезема и истинные растворы (Григорьев, 1961; Годовиков и др., 1987).

Существуют представления о генезисе агатов из твердых сред в результате раскristализации силикатных стекол (Nacken, 1948). Причем при разнице плотностей между стеклом и халцедоном в 10 % этот процесс, по мнению Р. Накена (Nacken, 1948), должен идти с увеличением свободного объема. Халцедон рассматривается в качестве промежуточного

продукта в ряду стекло → α -кристобалит → китит → халцедон → кварц.

Несмотря на то что условия формирования халцедона вызывают большие разногласия среди исследователей, согласно мнению многих, халцедон может образовываться из слабо концентрированных водных растворов кремнезема при относительно низких температурах — ниже 100 °С.

Для объяснения механизма роста халцедона в агате П. Хини (Heaney, 1993) предложена модель, согласно которой при относительно низких температурах халцедон растет за счет короткоцепочечных линейных олигомеров кремнезема. Рост осуществляется по спиральному механизму роста, инициируемому винтовыми дислокациями с вектором Бюргера $b = n/2$ (n — целое число), в направлении [110] структуры α -кварца. Если n — число нечетное, то послойный рост приводит к последовательному изменению ориентации решетки и возникает двойникование по бразильскому закону (Heaney, 1993). Модель позволяет объяснить ряд особенностей, наблюдаемых в халцедоне на микроуровне: удлинение волокон по направлению [ПО], а не [001]; периодическое двойникование волокон вдоль [ПО]; высокую плотность плоскостей двойникования по бразильскому закону; прораствание могоanita в халцедоне.

Факторы, обуславливающие выделение кремнезема в виде микрокристаллических волокнистых форм, остаются не до конца выясненными, отчасти ввиду естественного изобилия халцедона и кварца в природе. Волокнистые формы кремнезема заполняют газовые полости в кислых и основных изверженных породах. Они также растут в трещинах и полостях в интрузиях и метаморфических породах. Разнообразие условий не накладывает особых ограничений на парагенезис кремнезема с другими минералами.

Химический состав примесей в агатообразующей среде, по мнению большинства исследователей, играет большую роль при образовании агата. Экспериментально установлено, что ионы Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} являются катализаторами в процессе кристаллизации кремнезема. Предполагается, что они способствуют соединению отрицательно заряженных кремнекислородных комплексов (Iler, 1973; Kastner et al., 1977; Айлер, 1982; Williams, Crerar, 1985).

В исследованиях, посвященных агату, наиболее известной является *проблема происхождения различных видов плосчатости*.

В минералогической литературе можно встретить описание различных типов зональности (полосчатости), классифицируемых по разным признакам, в том числе:

— по масштабу: многоуровневая — от крупной до муаровой, включая фрактальную;

— по форме: горизонтальная — «уругвайская» и облегающая — ленточная;

— по физико-химическим характеристикам и минеральному составу: цветовая, композиционная;

— по генезису: генерационная, наследованная.

П. Хини и А. Дэвис (Heaney, Davis, 1995), изучая агат в оптическом и на просвечивающем электронном микроскопах, указывают на феномен самоподобия в распределении плоскостей двойникования халцедона в диапазоне трех порядков масштаба. Аналогично фрактальные свойства зональности окраски агатов установлены Т. Холтенем с соавторами (Holten et al., 1998).

При обсуждении взаимоотношения халцедона и кварца часто предполагают, что халцедон в отличие от кварца растет из более концентрированных растворов кремнезема. Поэтому закономерно, что на последних этапах формирования агатовой миндалины при общем обеднении раствора обычно наблюдается рост кварца, а не халцедона. На вопрос о причинах резкой смены халцедона кварцем и наоборот трудно найти точный ответ, однако показательно, что смена разностей часто происходит синхронно по всей агатовой миндалине. Согласно представлениям П. Хини (Heaney, 1993; Heaney, Davis, 1995), кристаллизация кварца или халцедона связывается со степенью полимеризации кремнезема в растворе. Поскольку эта реакция чувствительна к термодинамическим условиям, то изменение давления или температуры сдвигает равновесие в ту или иную сторону, и соответственно меняются условия роста кварца и халцедона.

Происхождение генерационной зональности имеет различное толкование. Зональность может образовываться при периодическом внедрении новых порций раствора в агатовую миндалину под влиянием колебаний давления и температуры в результате периодического растрескивания и залечивания кристаллической оболочки агатовой миндалины — так называемые модели «протекания» (Reis, 1918; Пилипенко, 1934; Fischer, 1954; Landmesser, 1988). Эта точка зрения имеет боль-

шое число сторонников, и главные аргументы сводятся к следующим:

— в агатах в подавляющем большинстве случаев можно обнаружить «подводящие каналы», функционировавшие в разные периоды формирования агатовой секреции;

— равномерность полос по всей поверхности секреции обусловлена сменой подвижного кристаллообразующего раствора или одновременным изменением его физико-химических свойств, например при скачке давления;

— в пользу качественных изменений свойств среды кристаллизации при формировании каждой новой зоны говорит, например, зональность чередования халцедоновых и кварцевых или кварциновых зон.

Но для полной ясности механизма «протекания» требуется объяснить физические причины образования гармоничной ритмики полос в агатах.

Наиболее часто в последние десятилетия обсуждается гипотеза самоорганизации процесса агатообразования, относящаяся к моделям «созревания».

Р. Лизеганг (Liesegang, 1915) как автор одной из первых теорий агатообразования считал причиной возникновения зональности в агатах периодическое осаждение пигмента (например, соединений железа разной валентности в оксидной форме) в первоначальном неподвижном силикатном геле (полосы Лизеганга). Халцедон, кристаллизуясь в таком геле, наследует уже сформированную зональную структуру. Теория Лизеганга была использована для объяснения особого типа наследованной зональности, обнаруженной в агатах (Landmesser, 1988). Подобных взглядов о внутреннем химическом механизме формирования ритмов придерживаются многие отечественные исследователи (Чухров, 1955; Годовиков и др., 1987; Халцедоны..., 1987).

С. Фрондел (Frondel, 1985) считает, что микроритмы в агатах возникают при периодическом (саморегулируемом) переключении системы между кинетическим и диффузионным режимами роста грани кристалла (в ходе продвижения фронта кристаллизации). Переключения вызваны взаимодействием массовых скоростей кристаллизации и поступления вещества к фронту роста. Различные механизмы самоорганизации кристаллообразующей системы в диффузионных условиях, имеющих близкое отношение к генезису агатов, обсуждаются в ряде математических моделей (Ortole-

ва, 1984; Wang, Merino, 1990; L'Heureux, 1993; Ракин, Коданев, 1998).

Однако при анализе обсуждаемых в литературе механизмов образования зональных агатов (Пилипенко, 1934; Fischer, 1954; Owens, 1963; Годовиков и др., 1987; Халцедоны..., 1987) приходится констатировать, что ясных физико-химических механизмов роста агата, которые можно подвергнуть количественной проверке в математических моделях, практически нет. Часто описание того или иного механизма заканчивается ссылками на «эмиссионно-волновую природу диффузии» (Годовиков и др., 1987), ритмичное поступление новых порций раствора в миндалину и осаждение очередного слоя (Пилипенко, 1934; Fischer, 1954), движение заряженных коллоидных частиц в растворе к стенкам миндалины, нейтрализация и осаждение в виде ритмов гелей (Халцедоны..., 1987).

Наиболее разработанные математические модели образования зональных агатов базируются на идее самоорганизации диффузионно-кинетической системы «кристалл—пограничный слой раствора» и относятся к математическому классу задач Стефана. Так, в модели И. Ванга и Е. Мерино (Wang, Merino, 1990) рассматривается происхождение зональности при вхождении примеси в структуру волокна халцедона в ходе роста. Роль примеси в модели играют ионы Al^{3+} . Авторами (Wang, Merino, 1990) была введена автокаталитическая реакция на поверхности растущего кристалла халцедона и определен диапазон параметров физико-химической системы, когда примесь входит в структуру кристалла ритмично. Однако в их модели были априорно использованы толщины диффузионных слоев кремнекислоты и примеси, которые в реальности зависят от многих параметров процесса и должны вычисляться. Такой недостаток существенно ограничивает общность модели.

Модель И. Леро (L'Heureux, 1993) рассматривает образование зональности при росте кристалла из раствора (расплава) в присутствии примеси. Особое внимание уделено коэффициенту распределения примеси в растворе и кристалле (K). Установлено, что при $K < 1$ в кристаллообразующей системе наблюдаются осциллирующие режимы осаждения, а при других значениях K примесь входит в кристалл непрерывно без осцилляции.

Обе модели применимы только для описания зональности вхождения примеси в виде мелкодисперсных вклю-

чений в длинноволокнистый халцедон агатов. Они не учитывают главных физико-химических процессов, ответственных за периодичность образования зон халцедона и кварца в агатах, а обращают внимание на второстепенные нелинейные взаимодействия примеси с растущей поверхностью кремнезема. Кроме того, по физико-химическим параметрам модели И. Ванга и Е. Мерино (Wang, Merino, 1990) и И. Леро (L'Heureux, 1993) трудно сопоставимы с системами роста кристаллов из растворов, какими являются агатообразующие среды.

Кинетическая модель образования генерационной зональности в агатах

Генетическая модель природного процесса агатообразования, по нашему мнению, должна базироваться в первую очередь на предположениях о термодинамических условиях, физических и химических свойствах среды кристаллизации и во вторую — на рассмотрении основных явлений переноса, химических реакциях и фазовых переходах, имеющих место при формировании агата. Согласно литературным данным, кремнезем может формироваться в достаточно широком диапазоне температур и давлений, что делает уместным использование множества различных гипотез. Сложный состав агатообразующих растворов позволяет также выдвигать различные гипотезы. Однако существуют объективные ограничения, накладываемые на параметры модели, которые вытекают из кинетических констант диффузии, химических реакций, зародышеобразования и роста кристаллов. В полной мере эти ограничения проявляются при создании математического варианта модели и численном моделировании.

Первая феноменологическая модель, предложенная нами, относится к моделям «созревания», иллюстрирует формирование генерационной зональности халцедонового агата, и на ее базе создана математическая численная модель (Ракин, Коданев, 2000; Ракин, 2003). Модель опирается на ряд следующих положений:

1. Движущей силой процесса агатообразования в целом является плавное и монотонное изменение термодинамических параметров в окружении миндалины и в ней самой (по-

нижение температуры), приводящее к такому же плавному уменьшению растворимости кремнезема, что в свою очередь приводит к появлению пересыщения в растворе.

2. Халцедон растет из вязкого раствора кремнезема (полимеризованного), в котором дополнительно находится некоторая примесь, отталкиваемая растущей поверхностью халцедона и частично входящая в промежутки между индивидами халцедона.

3. Рост волокон халцедона происходит со скоростью, пропорциональной пересыщению раствора. Примесь не влияет на скорость роста кристаллов халцедона.

4. В процессе роста халцедона между волокнами происходит конкуренция и осуществляется геометрический отбор с укрупнением индивидов.

5. Перенос веществ в пределах диффузионного пограничного слоя происходит благодаря диффузии и механическому перемещению границы кристалл—среда (задача Стефана).

6. При достижении некоторой критической концентрации на фронте роста халцедона примесь коагулируется (агрегируется, полимеризуется) в кластеры, на которых происходит образование затравочных кристаллов кварца по механизму гетерогенного зародышеобразования.

Последовательность образования зон халцедона в агатах можно описать на основе изложенных положений модели следующим образом.

Вследствие плавного изменения термодинамических параметров раствора, заполняющего миндалину, вначале на стенках начинается спонтанный рост кремнезема (халцедона). Примесь отторгается растущими кристаллами и диффузионно перемещается внутрь миндалины, но при этом частично оказывается захваченной между индивидами. Концентрация поглощенного вещества примеси внутрь выросшего слоя пропорциональна длине индукционных границ между индивидами в расчете на единицу площади поверхности фронта роста. Поскольку геометрический отбор ведет к укрупнению индивидов и уменьшению длины границ между ними, то концентрация примеси перед фронтом кристаллизации постепенно возрастает. При достижении ею некоторого критического значения в среде непосредственно перед фронтом кристаллизации начинается процесс агрегации этой примеси в кластеры. Эти кластеры, локализующиеся исключительно

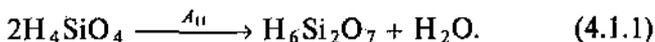
на поверхности растущей фазы, служат центрами зародышеобразования кристаллов кварца. Тонкий слой микрокристаллов кварца и халцедона, сформировавшийся на растущих поверхностях индивидов халцедона предыдущей генерации, перекрывает их и дает начало формированию нового слоя. Концентрация примеси резко уменьшается, поскольку мелкокристаллическая текстура поверхности роста обладает большой длиной межзерновых границ и стимулирует интенсивную абсорбцию примеси. Затем процесс повторяется вновь.

Начальный этап формирования агатовой жеоды с отложением на стенках других разновидностей кремнезема: кристобалита, тридимита или аморфного опаловидного кремнезема описываемой моделью не рассматривается. Особенности формирования структуры могонита в агате также не обсуждаются в рамках данной модели.

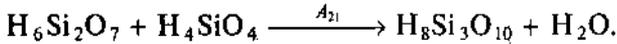
О процессе полимеризации раствора кремнезема и зарождении микроиндивидов халцедона следует сказать особо. Известно, что силикатный раствор представляет собой частично полимеризованный (коллоидный) раствор, состоящий из мономеров кремнезема и полимеров невысокой степени полимеризации (Iler, 1973; Kastner et al., 1977; Williams, Crerar, 1985; Applin, 1987; Dove, Rimstidt, 1994). Ионы Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} и Zn^{2+} являются катализаторами в процессе кристаллизации и полимеризации кремнезема (Iler, 1973; Kastner et al., 1977; Williams, Crerar, 1985, и др.). Предполагается, что они также способствуют соединению отрицательно заряженных кремнекислородных комплексов. Поэтому, в частности, в роли активной примеси в реальной природной системе могут выступать различные химические соединения на их основе.

Будем считать, что мономеры кремнезема представлены в основном недиссоциированной кремниевой кислотой H_4SiO_4 в растворах, близких к нейтральным (Балицкий, 1978; Applin, 1987, и др.). Хотя с увеличением щелочности количество диссоциированных молекул кремниевой кислоты увеличивается, будем считать, что полимеризация происходит только за счет недиссоциированных молекул.

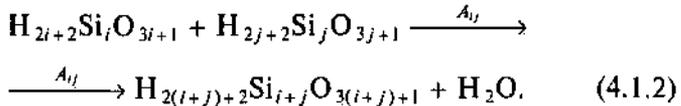
Для первой стадии процесса полимеризации (поликонденсации) кремнезема можно записать реакцию



Константа ассоциации реакции (4.1.1), согласно (Applin, 1987), составляет 330. Присоединение еще одного мономера приведет к аналогичной реакции



Вероятно, кинетический коэффициент A_{21} второй реакции близок к A_{11} . Можно записать общую схему реакций полимеризации кремнезема в виде



Известно, что последовательность таких реакций можно описать кинетическими уравнениями Смолуховского (Feder, 1988)

$$\frac{dn_k}{dt} = \sum_{i+j=k}^k A_{ij} n_i n_j - 2 \sum_{l=1}^m n_k A_{kl} n_l, \quad (4.1.3)$$

где n_k — число молекул массы k ; $A_{ij} = A_{ji}$ — константы скорости реакции между молекулами массы i и j ; m — наибольшая по массе молекула.

Нами было проведено моделирование химической системы полимеризации (уравнения 4.1.3) при условии независимости константы скорости реакции от концентраций, но с учетом размеров молекул. В зависимости от числа мономеров радиус молекулы оценивался по формуле

$$r_i = \gamma i^{1/D}, \quad (4.1.4)$$

где i — число мономеров в молекуле; D — фрактальная размерность; γ — масштабный коэффициент. Важно отметить, что при моделировании процесса полимеризации в широком диапазоне условий всегда обнаруживается стремление системы к некоторому равновесному распределению молекул по массам (рис. 4.1.1). Процесс деструкции полимеров в численной модели имитировался путем оценки контрольных сумм мономерных звеньев в конце каждой итерации и отнесения разности к числу мономеров. В ходе моделирования было установлено, что скорости образования молекул довольно быстро становятся сравнимыми с погрешностью рас-

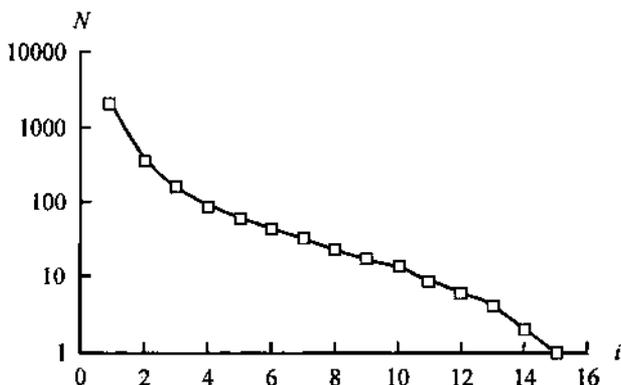


Рис. 4.1.1. «Равновесное» распределение молекул по молекулярным массам. Результаты моделирования системы, содержащей исходно 5000 мономерных звеньев, по уравнениям Смолуховского.

четов за одну итерацию. При приближении системы к равновесию уменьшаются скорости всех реакций и возникает стабилизация спектра масс (рис. 4.1.1).

Для «равновесного» распределения, представленного на рис. 4.1.1, средневзвешенная масса полимерной молекулы, начиная с димера, составляет 3.75 мономерных звена, а средняя масса молекулы кремнезема — 1.8. Как уже упоминалось, константа ассоциации мономеров кремниевой кислоты в димеры равна 330 (Applin, 1987). Согласно «равновесному» распределению, приведенному на рис. 4.4.1, отношение числа димеров к мономерам составляет 0.36. По этому значению равновесного отношения и величине константы ассоциации можно оценить соответствующую концентрацию кремнезема в растворе. Оказалось, что общее содержание мономеров и димеров в растворе для указанного «равновесного» распределения составляет 18 мг/л. С учетом всего «равновесного» спектра молекул (рис. 4.1.1) общая концентрация кремнезема в растворе — 34 мг/л.

Таким образом, константа ассоциации, по порядку величины близкая к 300, предполагает довольно высокую степень полимеризации даже для растворов небольшой концентрации, не превышающей концентрацию насыщения для аморфного кремнезема. Значения равновесных концентраций кремнекислоты по отношению к аморфному кремнезему и к кварцу составляют соответственно 150 и 8 мг/л при показателе $pH = 7$ (Балицкий, 1978; Applin, 1987; Dove, Rimstidt, 1994.

и др.). С ростом щелочности раствора растворимость кремнезема существенно повышается, что увеличивает и степень полимеризации.

В многокомпонентном полимерном растворе из первоначально образовавшихся зародышей могут разрастаться как кристаллы кварца, так и волокна халцедона. Можно высказать предположение, что селекция между «кварцевыми» и «халцедоновыми» зародышами происходит на начальных этапах роста микрокристаллов по напряжениям кристаллической решетки и направлениям винтовых дислокаций. Более дефектная структура зародыша и наличие винтовой дислокации, ориентированной близко к направлению [110], стимулируют механизм роста главным образом за счет полимерных цепочек. Так образуется индивид халцедона. Более совершенные зародыши или кристаллы, обладающие винтовыми дислокациями, ориентированными близко к направлению [001] структуры и выходящими на грани ромбоэдров кварца, растут уже только за счет присоединения мономеров. Таким способом происходит рост зерен кварца. Индивиды кварца могут составить конкуренцию по скоростям растущим волокнам халцедона, только если в растворе высока концентрация мономеров — при падении общей концентрации кремнезема в растворе или при нарушении равновесия между мономерами и полимерами по тем или иным причинам.

Иногда конкуренцию халцедону составляет кварцин, представляющий собой расщепленные волокна α -кварца, растущие главным образом по направлению [001] структуры (рис. 4.1.2). Особенно ясно видна конкуренция халцедона с кварцином в зонах мелкодисперсного халцедона, когда зародышеобразование происходит практически непрерывно (рис. 4.1.3). В наиболее узких частях агатовой жеоды в зоне мелкодисперсного халцедона зародившиеся индивиды кварца, ориентированные осью L_3 близко к нормали к поверхности роста, часто растут со скоростью, немного превышающей скорость роста халцедона, и формируют зонтики кварцина. Особые термодинамические параметры раствора (высокое пересыщение) и высокая концентрация примеси, вызывающие непрерывное зародышеобразование зерен кварца (халцедона и кварцина) в данной зоне, одновременно стимулируют интенсивное расщепление волокон кварцина. Заметно, что отдельные субиндивиды кварцина, сильно отклонившиеся от выделенного направления, проигрывают халцедону в

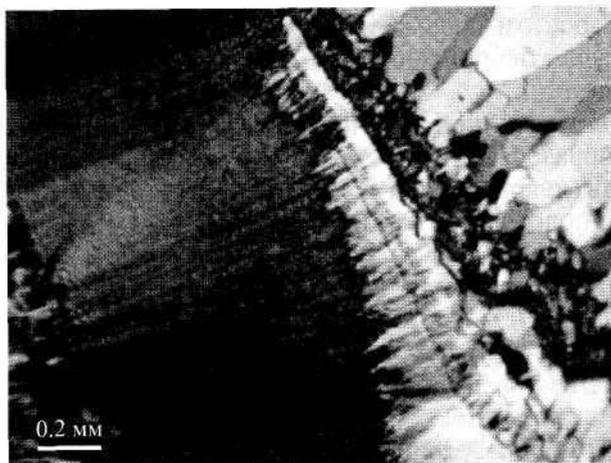


Рис. 4.1.2. Конкуренция халцедона и кварца в зоне мелкодисперсного кремнезема. Николи скрещены.

конкурентном росте. Так формируются особые по текстуре «узкие» зонтики кварца в зонах мелкодисперсного халцедона (рис. 4.1.3, центральная часть). Иная текстура кварца наблюдается в условиях его свободного роста и конкуренции индивидов между собой (рис. 4.1.3, нижняя горизонтальная светлая зона). Темпы расщепления кварца здесь не столь высоки, и соответственно поперечный размер волокон квар-

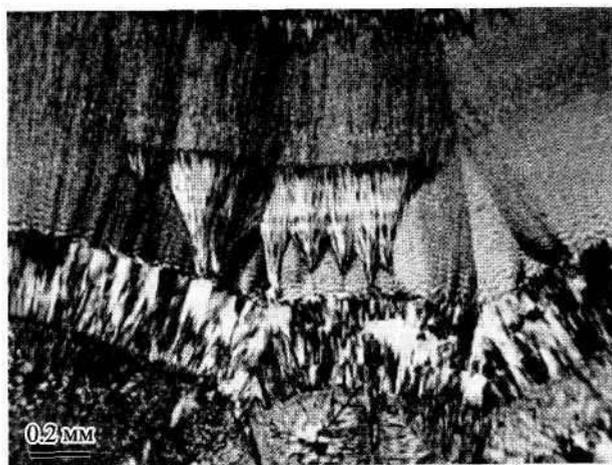


Рис. 4.1.3. Кварц двух морфологических видов. Николи скрещены.

цина по мере роста зоны увеличивается, что для «узкого» кварцина совсем не характерно.

Математическая модель формирования генерационной зональности агата учитывает простой случай роста только одной разновидности кремнезема — халцедона. В модели не рассматривается процесс полимеризации—деструкции кремнезема в растворе, а также конкуренция халцедона с кварцем (кварцином).

Модель в сферически-симметричной задаче включает уравнения диффузии «строительного» компонента — кремнезема и примеси в шарообразной миндалине радиуса R :

$$\dot{C}_1 = D_1 \left(C_1'' - \frac{2}{R-r} C_1' \right), \quad (4.1.5)$$

$$\dot{C}_2 = D_2 \left(C_2'' - \frac{2}{R-r} C_2' \right), \text{ при } \xi(t) < r < R, \quad (4.1.6)$$

где C_1, C_2 — концентрации кремнекислоты и примеси соответственно; D_1, D_2 — коэффициенты диффузии веществ; точка над символом — производная по времени, штрих — производная по координате. Под концентрацией понимается количество вещества в граммах в единице объема (соответствует размерности плотности). Граничные условия на движущемся фронте кристаллизации $r = \xi(t)$ определяются выражениями

$$(\tilde{C}_1 - C_1)\dot{\xi} = D_1 C_1', \quad (4.1.7)$$

$$(\tilde{C}_2 - C_2)\dot{\xi} = D_2 C_2'. \quad (4.1.8)$$

Скорость роста линейно зависит от пересыщения

$$\dot{\xi} = a\sigma, \quad (4.1.9)$$

где $\sigma = (C_1/C_s - 1)$ — пересыщение; C_s — концентрация насыщения кремнезема (растворимость); a — эффективный кинетический коэффициент скорости роста волокон халцедона; \tilde{C}_1 — плотность халцедона; \tilde{C}_2 — концентрация примеси в халцедоне. Предполагаем, что скорость роста волокна халцедона в направлении удлинения линейно зависит от пересыщения (4.1.9).

Начальные условия модели:

$$C_1(r, 0) = C_{10}, \quad C_2(r, 0) = C_{20}, \quad \xi(0) = 0.$$

Скорость поглощения J примеси на фронте роста пропорциональна разнице концентраций примеси перед фронтом кристаллизации и непосредственно за ним (между волокнами халцедона) с коэффициентом пропорциональности, зависящим от стадии геометрического отбора. Поэтому будем считать закон геометрического отбора близким к экспоненциальному, и соответственно концентрация примеси в халцедоне будет

$$\tilde{C}_2 = \alpha \exp(-\beta\delta)(C_2 - \tilde{C}_2), \quad (4.1.10)$$

где α, β — постоянные; $\delta(t)$ — толщина растущей зоны халцедона. Уравнение (4.1.10) является по существу нормировочным и служит для привязки результатов моделирования к реальным параметрам процесса геометрического отбора в природных агатах. Момент возникновения новой генерации определяется условием

$$C_2 = C_{2\text{кр}}. \quad (4.1.11)$$

В этот момент обнуляется параметр δ .

При численном моделировании основными параметрами модели были коэффициент диффузии кремнекислородных комплексов в растворе $D_1 = 10^{-5}$ см²/с, коэффициент диффузии примеси $D_2 = 10^{-6} \div 10^{-5}$ см²/с, плотность халцедона $\tilde{C}_1 = 2.4$ г/см³, плотность раствора $\rho = 1.1 \div 1.7$ г/см³, кинетический коэффициент $a = 4 \cdot 10^{-4}$ см/с, коэффициент $\alpha = 10^{-6} \div 10^{-5}$ с⁻¹, коэффициент $\beta = 10 \div 40$ см⁻¹, радиус миндалины $R = 6$ см, начальное значение концентрации примеси $C_{20} = 0.05 \div 0.18$ г/см³ и ее критические значения для начала процесса агрегации и зародышеобразования, концентрация насыщения $C_{2\text{кр}} = 0.2$ г/см³. Плотность раствора в модели определяет только исходное количество кремнезема в закрытом растворе и соответственно толщину выросшего слоя халцедона.

В результате численного моделирования с приведенными выше параметрами в замкнутой миндалине получена зональная структура халцедоновой оторочки (толщиной около 2 см) (рис. 4.1.4). Движущей силой процесса является

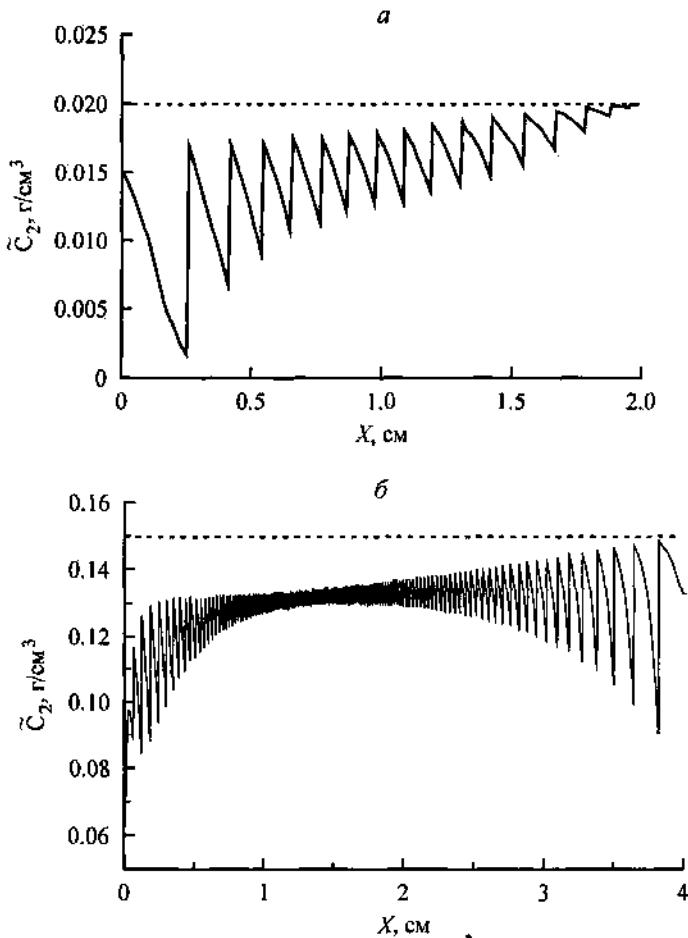


Рис. 4.1.4. Распределение примеси в нарастшем на стенки полости кристаллическом слое при различных параметрах модели (*а*, *б*). Пунктирная линия отражает значение критической концентрации примеси в растворе.

начальное пересыщение раствора, обусловленное плавным падением температуры во вмещающей агат породе. Высокая плотность раствора кремнезема обеспечивает большую толщину нарастающего слоя в условиях замкнутой жеоды. Число зон генерации при разных параметрах модели колеблется от единиц до нескольких сотен (рис. 4.1.4, *б*) и сильно зависит от концентрации примеси и ее критического значения ($C_{2кр}$).

В замкнутой системе агатовой жеоды наблюдается две тенденции в динамике изменения толщины зон: увеличение и уменьшение толщины зон генерации по мере формирования агатовой секреции. Уменьшение толщины зон может быть связано с постепенным накоплением примеси в объеме раствора при следующих условиях: большом коэффициенте диффузии примеси, малой скорости вхождения примеси в слой халцедона. Эта закономерность прослеживается в масштабах радиуса жеоды и несет черты глобального фактора. Увеличение толщины зон в масштабах жеоды при тех же условиях возможно только при монотонном уменьшении скорости роста халцедона. Действие глобального фактора обусловлено главным образом высокой скоростью диффузии примеси в растворе, что накладывает определенные ограничения на химическое состояние примеси в растворе. Большой коэффициент диффузии, порядка 10^5 см²/с, подразумевает ионную форму примеси в растворе. При относительно небольшом коэффициенте диффузии примеси в растворе, что соответствует агрегированному (коллоидному) состоянию примеси, обе тенденции в изменении ширины зон в агате определяются только скоростями роста халцедона. Толщины диффузионных пограничных слоев, согласно расчетам, являются переменными величинами в ходе процесса, но не превышают 5 мм. Раствор за пределами такого пограничного слоя слабо влияет на поверхностные процессы. При высокой скорости роста халцедона на растущей поверхности происходит накопление в большом количестве примесей и частое чередование зон. Таким образом, возрастание скорости роста халцедона всегда должно приводить к уменьшению толщины зон. И наоборот, уменьшение скорости роста вызывает увеличение толщины зоны. Высокая скорость роста халцедона определяет описанную зональность независимо от размеров жеоды, и поэтому данная закономерность может быть определена как действие локального фактора.

В закрытой системе агатовой жеоды на генерационную зональность халцедона могут влиять оба фактора в разной степени. Часто реализуются ситуации похожие на переходный режим, когда действие локального фактора сменяется влиянием глобального при уменьшении размеров полости. Если степень отклонения от равновесия непрерывно повышается и скорость роста увеличивается в ходе эксперимента, то сохраняется действие локального фактора, и в пре-

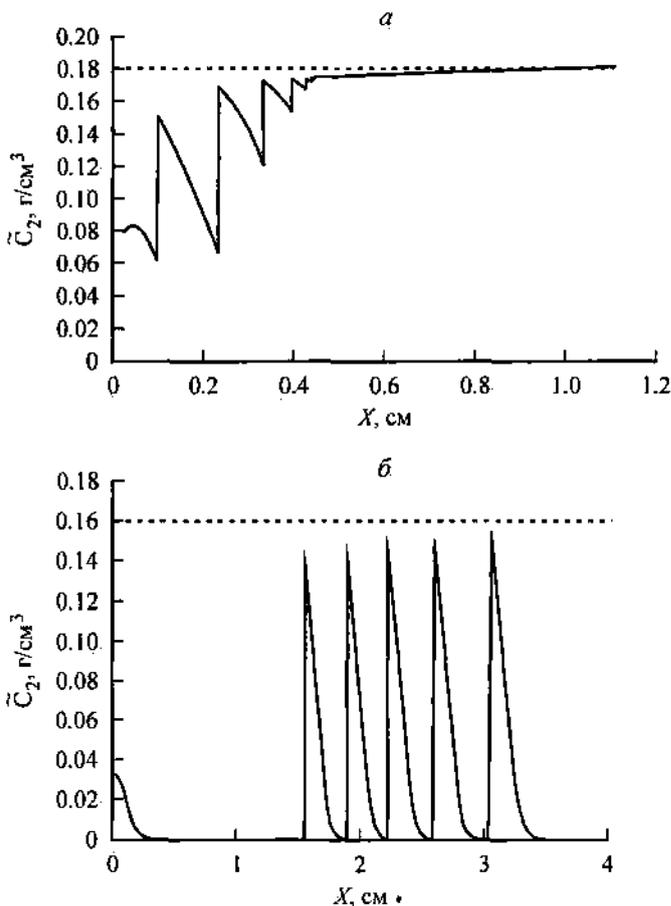


Рис. 4.1.5. Переходные колебательные режимы агатообразования с высоким (*a*) и низким (*б*) содержанием примеси в растворе. Пунктирная линия соответствует критической концентрации примеси.

дельном случае происходит переход к непрерывному зародышеобразованию — формируется слой тонкозернистого кварца (рис. 4.1.5, *a*). В этот период система начинает эффективно освобождаться от избытка примеси. Такая же ситуация наблюдается практически сразу при высоком содержании примеси. Выход из режима непрерывного зародышеобразования возможен путем понижения пересыщения ниже некоторого критического значения (уменьшения скорости роста) или при резком изменении термодинамических условий — открытии системы. При низком содержании примесей и ма-

лом пересыщении формируется длинноволокнистый халцедон и не возникают новые зоны генерации. Только если в результате отторжения примеси растущим халцедоном концентрация ее в растворе возрастет до приемлемого значения, на последней стадии кристаллизации может образоваться небольшое количество зон генерации (рис. 4.1.5). Но такой сценарий маловероятен.

Концентрации кремнезема в растворе, введенные в модель, соответствуют концентрациям в жидком стекле — «тяжелой фазе», появляющейся в системе с $\text{NaOH}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при высоких содержаниях щелочи ($\text{pH} > 11$). Однако мы намеренно использовали высокие концентрации в модели для реализации условий феноменологической модели. Эффект накопления примеси на движущемся фронте роста может быть достигнут как высокой скоростью роста, так и малым коэффициентом диффузии примеси.

Система уравнений (4.1.5—4.1.9) инвариантна относительно преобразований коэффициентов диффузии, масштаба времени и кинетического коэффициента a (или пересыщения) согласно выражениям:

$$\hat{D}_i = \kappa D_i, \quad \hat{t} = t/\kappa, \quad \hat{a} = \kappa a \quad (\text{или } \hat{\sigma} = \kappa \sigma), \quad (4.1.12)$$

где κ — масштабный коэффициент. Результаты моделирования остаются справедливыми после указанных инвариантных преобразований (4.1.12). Одновременное уменьшение обоих коэффициентов диффузии на два порядка ($\kappa = 0.01$) означает увеличение размера диффундирующих молекул и строительных единиц. Скорость движения фронта роста при этом падает в сто раз, и величина кинетического коэффициента (или пересыщения) тоже может быть уменьшена в сто раз. Таким образом, результаты моделирования (внешний вид зональности) остаются теми же (рис. 4.1.4, 4.1.5).

Однако если концентрацию кремнекислоты C_i и соответственно концентрацию насыщения C_s уменьшить до величины 10 мг/л, то скорость роста должна быть уменьшена по крайней мере еще на 3 порядка согласно уравнениям (4.1.12), что автоматически приводит к уменьшению коэффициента диффузии примеси до 10^{-10} — 10^{-11} $\text{см}^2/\text{с}$. Столь малые коэффициенты диффузии примеси могут свидетельствовать о частицах примеси, представляющей уже не растворенную, а дисперсную фазу. Проводя дальнейшие рассуждения в этом направ-

лении, следует признать, что при таких условиях ($\kappa = 0.001$), соответствующих растворимости кремнезема 10 ppm (~ 10 мг/л, pH = 7), процесс зародышеобразования кварца становится сильно и нелинейно зависящим от размера частиц дисперсной примесной фазы, что снижает достоверность модели и, вероятно, не отражает реальную ситуацию в агате.

Если предположить, что концентрация кремнезема в агатообразующем растворе составляет от 100 до 1000 мг/л, тогда, учитывая константу ассоциации, равную 330, отношение числа димеров к мономерам в равновесном полимерном растворе составляет от 0.6 до 2.7. Важно отметить, что на кривой растворимости кремнезема наблюдается локальный максимум при температуре 330 °С, резко увеличивающийся с ростом щелочности (Балицкий, 1978). В частности, равновесная концентрация кремнезема 100 мг/л будет соответствовать температуре 225 °С, pH = 10.5 и давлению 25 бар (при наличии газовой фазы в системе) (Dove, Rimstidt, 1994). Высокая степень полимеризации понижает коэффициент диффузии кремнезема в растворе по сравнению с коэффициентом диффузии мономеров в слабо концентрированном растворе и составляет, по нашему мнению, величину порядка 10^{-6} – 10^{-7} см²/с. А коэффициент диффузии примеси может не более чем на один порядок отличаться от коэффициента диффузии кремнезема.

Таким образом, описанная модель позволяет достаточно просто объяснить, исходя из «внутренних» причин, формирование генерационной зональности в агатах. При этом важно отметить, что все процессы рассматриваются в пределах пограничного слоя (толщиной до 5 мм) и поверхности роста, поэтому требование полной закрытости миндалины, особенно в случае действия локального фактора, не обязательно. Очевидно также, что полное заполнение миндалины твердым веществом возможно только при многократном или равномерном прохождении раствора через миндалину в условиях плавного понижения температуры, т. е. при обязательном условии постоянной или периодической открытости агатовой жеоды. Поэтому обсуждаемую модель по существу можно отнести и к моделям «протекания».

Периодическое образование и залечивание трещин в миндалине, главным образом вероятно по «питающим» каналам, не противоречит изложенной модели, но вынуждает модернизировать ее. Кроме того, очевидный факт синхронности

моментов зародышеобразования в жеоде на всей поверхности роста требует дополнительного обоснования. Синхронность смены генераций на разных участках роста, согласно положениям выше изложенной модели, обеспечивается близкими составами раствора у разных стенок миндалины. Однако при условии постоянной открытости системы трудно объяснить наблюдаемую на природных агатах непрерывность полос, идущих от «застойных» областей полости к «питающему» каналу.

Указанные недостатки модели преодолимы, если *модифицировать феноменологическую модель*, следующим образом:

— начало роста зоны кремнезема происходит при закрытии всех каналов и трещин на внутренней поверхности миндалины;

— в процессе роста халцедонового слоя в объеме жеоды из-за разности плотностей водного раствора кремнезема и халцедона создается пониженное давление, приводящее к смещению температуры равновесия раствора кремнезема с кристаллической фазой (халцедоном), что в свою очередь при сохранении фактической концентрации раствора приводит к росту пересыщения, ускоряющего процесс роста;

— при достижении критического значения давления в жеоде происходит вскрытие наименее прочных «питающих» каналов и всасывание новой порции раствора. Одновременно резкий скачок давления стимулирует гетерогенное зародышеобразование во всем объеме миндалины и в первую очередь на частицах агрегированной примеси у наиболее загрязненной поверхности растущего халцедона и в пограничном слое.

При такой модификации модели математические уравнения (4.1.5—4.1.10) остаются применимыми, но момент смены генерации связывается не с достижением у растущей поверхности критической концентрации примеси (условие 4.1.11), а с достижением критического давления в жеоде, определяемого в первом приближении объемом выросшего слоя халцедона. Колебания давления в миндалине усиливают также эффект накопления примеси на фронте роста, поскольку падение давления в растворе по мере роста кремнезема уменьшает его растворимость, увеличивая степень пересыщения, что в свою очередь приводит к увеличению скорости роста и сдвигает равновесие между числом полимеров и мономеров в сторону увеличения числа мономеров. Поэтому мож-

но считать закономерным, что халцедон на последней стадии развития зоны плавно сменяется кварцином или кварцем. В рамках изложенных положений модифицированной феноменологической модели достаточно просто объяснить наблюдаемые факты синхронизации зон горизонтальной и облекающей слоистости. Скачок давления может стимулировать зародышеобразование в объеме раствора, затем частицы (коллоидные или кристаллические) оседают на дно жеоды с образованием горизонтального слоя осадка характерного «уругвайского» типа. Важно отметить, что моменты смены генераций не обязательно должны совпадать со всеми моментами разгрузки давления. Тем более не всегда кристаллы новой генерации полностью перекрывают поверхность роста прежних индивидов. Однако важно, что скачок давления может служить спусковым механизмом для инициирования новой генерации кристаллов халцедона и кварца по всей жеоде. Модифицированная таким образом феноменологическая модель незначительно отличается от первичной математической модели.

Известно, что рост халцедона иногда сопровождается кристаллизации других минералов. Некрупные кристаллы доломита, содержащие в небольшом количестве железо (до 2 мас. %) в агате с Ольского плато обнаруживаются в виде включений только в зонах мелкодисперсного халцедона (рис. 4.1.6). Следующие за ними участки слегка окрашенного оксидами железа параллельно-шестоватого халцедона никогда не содержат кристаллов доломита. Наиболее крупные кристаллы локализируются на границе зон генераций в нижней части зоны мелкодисперсного халцедона, для которой характерно непрерывное зародышеобразование и интенсивный геометрический отбор, а поверхность контакта доломита с халцедоном предыдущей генерации всегда имеет «изъеденный» рельеф. Более мелкие и всегда более совершенные кристаллы доломита оказываются «подвешенными» среди мелкодисперсного халцедона. Внутри относительно крупных кристаллов часто можно увидеть резкую границу, разделяющую ядро кристалла от внешней оболочки и указывающую на рост кристалла в два этапа. В большинстве случаев поверхность контакта с особым «изъеденным» рельефом рассекает только внешнюю зону кристалла доломита.

Наблюдаемые особенности агата позволяют не учитывать влияние бикарбоната, находящегося в растворе, на раствори-

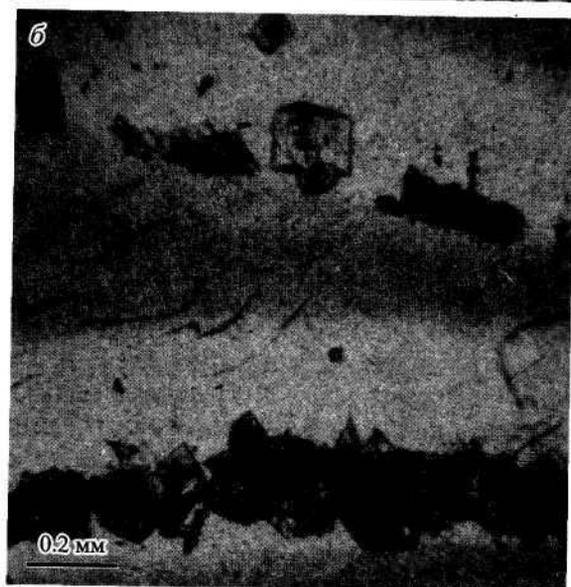
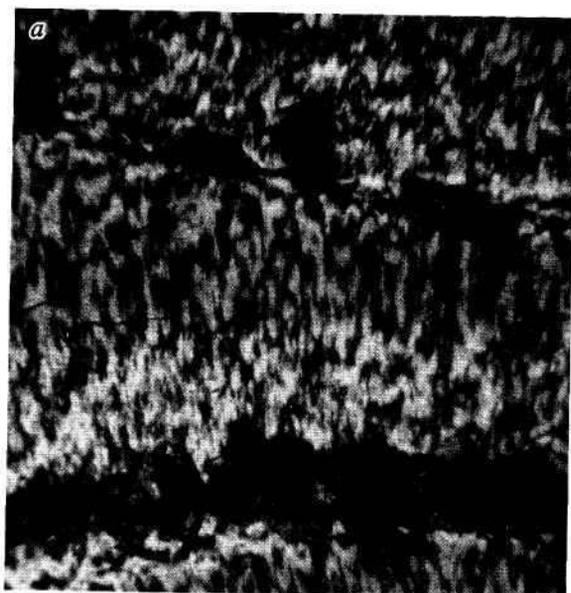


Рис. 4.1.6. Образование кристаллов доломита в начале каждой новой генерации халцедона в агате с Ольского плато.

a — параллельные николи; *b* — николи скрещены. Образец В. Я. Герасименко.

мость кремнезема, но выдвинуть предположение, что зарождение и рост кристаллов доломита происходят одновременно с ростом халцедона и главным образом в пределах такого же небольшого по толщине пограничного слоя раствора у поверхности растущего кремнезема. Первая зона мелкодисперсного халцедона активно поглощает кристаллы доломита, вступившие в контакт с растущей поверхностью, а длиноволокнистый халцедон в следующей зоне в результате действия кристаллизационного давления отторгает кристаллы доломита, перемещая их в пространстве на расстояние иногда до 1 мм. Во время транспортировки непрерывно происходит дальнейший рост кристаллов доломита и формируется особая «изъеденная» поверхность контакта доломит—халцедон, свидетельствующая о процессах контактного (возможно, инконгруэнтного) растворения доломита. Поглощение (цементирование) перемещенного кристалла доломита твердой фазой кремнезема происходит уже во время следующей генерации халцедона на стадии образования мелкодисперсного халцедона. При этом на кристалле сохраняются «изъеденные» нижние поверхности контакта доломита с халцедоном и плоские боковые грани, соответствующие граням роста доломита. В данном случае это ромбоэдр спайности доломита — {104}.

В описываемом агате (рис. 4.1.6, 4.1.7) всегда наблюдается увеличение количества кристаллов доломита при приближении к «питающему» каналу, что однозначно свидетель-

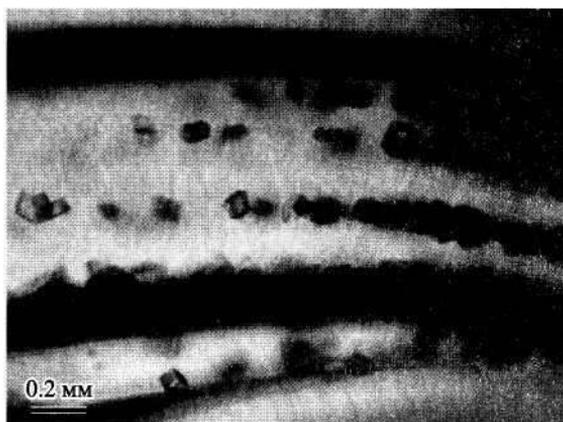


Рис. 4.1.7. Слои кристаллов доломита в зоне мелкодисперсного халцедона в агате с Ольского плато (рис. 4.1.6). Питающий канал расположен поблизости справа. Пластина толщиной 1 мм.

ствуется об источнике поступления порций нового раствора кремнезема с карбонатом в жеоду. Есть также наблюдения, что вблизи «питающего» канала толщина зоны мелкодисперсного халцедона во много раз превышает толщину зоны параллельно-шестоватого халцедона. Это означает, что область раствора, прилегающая к каналу, всегда более концентрирована как по бикарбонату, так и по кремнезему. Указанные факты позволяют выдвинуть предположение, что зародышеобразование халцедона в данном агате напрямую связано с высоким содержанием ионов Mg^{2+} в растворе. По мере роста кристаллов доломита в период закрытой жеоды концентрация ионов магния быстро понижается ниже некоторой критической и наступает этап роста длиноволокнистого халцедона. Резкая граница между подзонами мелкодисперсного и длиноволокнистого халцедона (рис. 4.1.6, *a*) непосредственно указывает на значимость такого критического параметра. Затем вскрытие жеоды в результате образующегося перепада давления и случайного небольшого внешнего толчка приводит к очередной инъекции небольшой порции раствора, содержащего кремнезем, карбонат-ионы и ионы магния, и процесс повторяется.

В ходе формирования одной зоны халцедона возможно несколько моментов сброса давления (рис. 4.1.7). Если эти события приходятся на период формирования мелкодисперсной зоны, то они отображаются только, в форме слоев кристаллов доломита, параллельных фронту роста. Значения перепадов давления, разгруженных в такие моменты, не настолько велики и объемы свежего раствора, внедряющегося в жеоду, не так значительны, чтобы на всей поверхности секреции сформировать качественно новый слой халцедона. Однако локально, вблизи питающего канала, нового раствора оказывается вполне достаточно для образования и роста небольшого количества аксессуарных кристаллов новой генерации (рис. 4.1.7).

Термодинамическая модель агатовой системы

Исходя из термодинамических свойств водных растворов кремнезема, формирование агатов в свободных полостях в базальтах наиболее вероятно происходит на стадии остывания изверженных базальтовых покровов, начиная с температуры около 320 °С и давления порядка 100 атм. В этот период

геологического процесса, когда базальтовые лавы, находясь уже в твердом состоянии, остывают ниже критической температуры воды, из насыщающего покровы водного флюида конденсируется вода, активно выщелачивая кремнезем из базальтов. При сохранении двухфазной системы «пар—жидкость» и температуре раствора около 330 °С давление внутри базальтов соответствует около 100 бар. В этот момент соблюдаются условия максимальной растворимости кремнезема в воде и довольно быстро концентрация сконденсировавшихся растворов, пронизывающих капиллярные трещины в горной породе, достигает равновесного значения — при нормальной щелочности $pH = 7$ — около 700 мг/л. При увеличении щелочности равновесная концентрация кремнезема может быть значительно выше, например при $pH = 10$ равновесная концентрация вдвое больше. Начиная с этого момента с понижением температуры и давления создаются условия для зарождения и роста агата, например в объеме бывшего газового пузыря, сформировавшегося на стадии жидкой магмы при ее излиянии. Движущей силой процесса агатообразования в жеде является комбинированный механизм периодического закупоривания, созревания и вскрытия жеоды.

Рассмотрим закрытую в термодинамическом смысле систему, включающую раствор в объеме агатообразующей жеоды, кристаллические стенки с системой трещин («подводящих каналов») и раствор в них. Паровую фазу можно в данном случае не рассматривать, поскольку она приурочена к верхним горизонтам базальтовых покровов. При малой скорости понижения температуры можно рассматривать данную термодинамическую систему в изобарно-изотермических условиях. Все самопроизвольные процессы в системе происходят таким образом, что минимизируется энергия Гиббса:

$$dG = dU + pdV - TdS \leq 0. \quad (4.1.13)$$

Изменение внутренней энергии двухфазной агатообразующей системы (многокомпонентный раствор и кристаллы минералов на стенках жеоды) определяется следующим выражением:

$$dU = TdS - pdV + \sum_j \mu_j dN_j + \sum_k \sigma_k d\Pi_k, \quad (4.1.14)$$

где μ_j и N_j — химический потенциал и число молей j -го элементарного «не разлагающегося» химического компонента

системы; σ_k и Π_k — поверхностное натяжение и площадь поверхности k -й твердой фазы, входящих в термодинамическую систему.

Подставив выражение (4.1.14) в (4.1.13), для изобарно-изотермической системы получим условие минимизации энергии Гиббса в ходе естественных процессов в более простом виде

$$dG = \sum_j \mu_j dN_j + \sum_k \sigma_k d\Pi_k \leq 0. \quad (4.1.15)$$

Естественные флуктуации термодинамических параметров и их релаксации приводят к мономинеральному составу твердой фазы (наиболее вероятно — α -кварцу) на внутренней стенке жеоды и на стенках трещин, контактирующих с поровым раствором. Одновременно или вскоре после этого начинается этап перекристаллизации зерен, контактирующих с раствором в направлении уменьшения суммарной поверхности раздела твердая фаза—раствор. В соответствии с выражением (4.1.15) уменьшение поверхностной энергии происходит таким образом, что кристаллические зерна минералов на поверхности жеоды, контактирующие с раствором и обладающие наибольшим поверхностным натяжением, растворяются, а наименьшим — растут. Особенно быстро процесс перекристаллизации идет в узких капиллярах и трещинах, откуда раствор выдавливается, и там может сохраниться полиминеральный состав зерен. В рассматриваемой термодинамической системе со временем может меняться объем жидкой фазы при движении раствора в капиллярах, но весьма незначительно.

Важно отметить, что изобарно-изотермическая система подходит достаточно близко к состоянию устойчивого равновесия, для которого применим принцип Ле Шателье. В близкой к равновесию системе достигается вещественный баланс между всеми прямыми и обратными химическими реакциями, включая и процессы фазового перехода «рост—растворение». Поэтому первое слагаемое в выражении (4.1.15) при условии мономинерального состава твердой фазы, контактирующей с раствором, можно считать равным нулю, и изменение энергии Гиббса будет описывать только перекристаллизацию:

$$dG = \sum_k \sigma_k d\Pi_k \leq 0. \quad (4.1.16)$$

Постепенно все капилляры и трещины, подводящие раствор к жеоде, закупориваются при достижении минимума поверхностной энергии границы фаз «раствор—кристалл» и термодинамическая система переходит к условиям постоянства температуры и объема. В изохорно-изотермических условиях закрытая термодинамическая система уже развивается в направлении минимизации энергии Гельмгольца. Начиная с момента закрытия капилляров и подводящих каналов, принцип Ле Шателье становится неприменим, поскольку система далека от нового состояния термодинамического равновесия — минимума энергии Гельмгольца.

Предположим, что в закрытой системе агатовой жеоды происходит случайное уменьшение давления в результате флуктуации, связанных с флуктуациями роста—растворения кремнезема на стенках жеоды и химических реакций в объеме (например, с образованием или распадом частиц золя кремнезема). Известно, что производная dT/dp для равновесной системы «кремнезем—раствор кремнезема», согласно уравнению Клаузиуса—Клапейрона, положительна в интервале давлений от атмосферного и выше и температур от комнатных до 300 °С. Поэтому при падении давления происходит уменьшение температуры равновесия между жидкой и твердой фазами кремнезема. Учитывая также положительное значение производной dC/dT , описывающей кривую растворимости кремнезема в воде в тех же диапазонах давлений и температур, можно утверждать, что в закрытой жеоде падение давления приводит к возникновению пересыщения раствора при фиксированной начальной концентрации кремнезема в растворе и температуре. Начинается рост кремнезема в первую очередь на стенках жеоды. Нарастающий слой твердой фазы имеет более высокую плотность по сравнению с раствором, и поэтому в термодинамической системе возникает еще большее понижение давления. В такой ситуации начинает функционировать положительная обратная связь: случайное уменьшение давления приводит к возникновению пересыщения, что увеличивает рост твердой фазы и стимулирует дальнейшее уменьшение давления.

Флуктуация давления в сторону повышения соответственно приводит к растворению твердой фазы, возможно, вскрытию жеоды и снова возвращению к изобарно-изотермической системе с условиями минимизации энергии Гиббса. Поэтому положительные флуктуации давления в жеоде

дают только отсрочку начала второго этапа развития агатовой жеоды.

Минимизация энергии Гельмгольца для закрытой жеоды в результате естественных процессов происходит так, что выполняется второе начало термодинамики

$$dF = dU - TdS - SdT \leq 0. \quad (4.1.17)$$

Подставив выражение (4.1.14) в (4.1.17) и учитывая изохорно-изотермические условия процесса, получим

$$dF = \sum_k \sigma_k d\Pi_k - \sum_\lambda A_\lambda d\xi_\lambda \leq 0, \quad (4.1.18)$$

где σ_k и Π_k — поверхностное натяжение и площадь поверхности k -й твердой фазы; A_λ и ξ_λ — химическое сродство и степень полноты реакции λ , протекающей в жеоде. Здесь рост твердой фазы рассматривается как химическая реакция между растворенным и вошедшим в кристаллическую структуру элементарными компонентами химической системы SiO_2 . Согласно неравенству (4.1.18), увеличение энергии поверхности «твердая фаза—раствор» при росте твердой фазы всегда должно происходить медленнее, чем уменьшение энергии в результате химических реакций в растворе и роста кристаллов. В согласии с условием (4.1.18) находится процесс геометрического отбора с укрупнением индивидов, а также последовательная смена волоконистых форм минералов параллельно-шестоватыми и далее изометрично-зернистыми.

Предположим, что в агатовой жеоде по стенкам растет только волоконистый халцедон (или кварцин) с постоянной толщиной индивидов. Тогда изменение энергии Гельмгольца происходит только за счет процессов роста кристаллов на поверхности жеоды. Величина энергии, приходящейся на единицу площади поверхности жеоды, определится следующим выражением:

$$dF' = \frac{dF}{\Pi} = [2\sigma L' - (\mu'_p - \mu'_x) \rho] dh \leq 0, \quad (4.1.19)$$

где L' — длина боковых границ между индивидами халцедона, выходящих на единицу площади поверхности; μ'_p , μ'_x — удельный химический потенциал кремнезема в растворе и в халцедоне соответственно; ρ — плотность халцедона; Π —

площадь внутренней поверхности жеоды; dh — толщина нарастающего слоя халцедона. Сомножитель 2 учитывает образование межзернового капиллярного пространства, заполненного раствором. Таким образом, рост длинноволокнистого халцедона будет происходить при соблюдении условия

$$\Delta\mu = (\mu_p - \mu_x) \geq \frac{2\sigma L' M}{\rho}, \quad (4.1.20)$$

где $\Delta\mu$ — разность молярных химических потенциалов кремнекислоты в растворе (непосредственно у поверхности кристалла) и в структуре кварца (халцедона); σ — поверхностное натяжение на границе раздела фаз халцедона и раствора; M — молярная масса кремнезема.

В состоянии равновесия $\Delta\mu = 0$. Движущей силой процесса роста агата является небольшая разность химических потенциалов $d\mu$, возникающая в результате падения давления в жеоде. Первоначальное изменение химического потенциала кремнезема в растворе $d\mu_p$ и в халцедоне $d\mu_x$ при изменении давления можно записать в виде

$$d\mu_p = \left(\frac{\partial \mu_p}{\partial p} \right)_T dp = V_{mp} dp,$$

$$d\mu_x = \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial p} \right)_T dp = V_{mx} dp,$$

где V_{mp} , V_{mx} — парциальные молярные объемы кремнезема, находящегося в растворе и в структуре кварца. Для жидких и твердых тел при небольших изменениях давления парциальные объемы можно считать постоянными величинами. Таким образом, разность химических потенциалов $\Delta_p\mu$ кремнезема в растворе и в структуре кварца, появляющаяся с изменением давления Δp , будет служить исходной движущей силой процесса кристаллизации

$$\Delta_p\mu = \int_0^{\Delta p} (V_{mp} - V_{mx}) dp = \Delta V_m \Delta p. \quad (4.1.21)$$

Механизм поддержания разности химических потенциалов кремнезема в растворе и в халцедоне в замкнутой агато-

вой жеоде реализуется на взаимодействии двух противоположных факторов: постоянного падения давления и монотонного уменьшения концентрации кремнезема в жеоде в ходе роста халцедона:

$$\Delta\mu = \Delta_p\mu + \Delta_c\mu, \quad (4.1.22)$$

где $\Delta_c\mu = \mu(C_0 - \Delta C) - \mu(C_0) = RT \ln\left(\frac{C_0 - \Delta C}{C_0}\right) \approx -RT \frac{\Delta C}{C_0}$;

C — концентрация растворенного компонента, измеряемая в мольных долях; $\Delta C = C_0 - C_f = \Delta C_g + \Delta C_\delta$ — общее изменение концентрации раствора у поверхности кристалла, включающее изменение концентрации в растворе в результате роста халцедона (ΔC_g) и перепад концентрации в пограничном слое (ΔC_δ); Δp — общее изменение давления в секрети относительно давления вмещающей породы. Известно, что химический потенциал кремнезема в растворе определяется его активностью, а не концентрацией, тем не менее при небольших изменениях концентрации можно воспользоваться приведенной выше формулой.

Очевидно, что изменения давления Δp и концентрации ΔC связаны друг с другом. Однако, принимая во внимание неравновесные условия процесса роста халцедона, между ΔC и Δp нет простой зависимости. У поверхности роста формируется пограничный слой раствора с градиентом концентрации, направленным от поверхности в глубь раствора. Таким образом, для роста волокнистого халцедона концентрация кремнезема на растущей поверхности должна быть такой, чтобы разность химических потенциалов кремнезема в растворе относительно кремнезема в структуре кварца совсем на небольшую величину превышала указанное формулой (4.1.20) произведение параметров.

Покажем, что условие (4.1.20) определяет с применением диффузионной модели кинетику роста халцедона при минимизации энергии Гельмгольца (на кинетическом этапе). Этап достижения минимума энергии Гиббса будем называть равновесным. На кинетическом этапе локальный минимум энергии Гельмгольца системы достигается, когда рост длинноволокнистого халцедона описывается строгим равенством

$$\Delta\mu = \frac{2\sigma L' M}{\rho}. \quad (4.1.20')$$

Указанное условие соответствует термодинамическому неравновесному стационарному режиму роста. Разность концентраций, обусловленную перепадом давлений, можно выразить через сумму разностей концентраций в растворе при росте слоя халцедона (ΔC_g), в пограничном слое (ΔC_δ) и пересыщения раствора кремнезема у самой поверхности кристалла (ΔC_f):

$$\Delta C_p = \Delta C_g + \Delta C_\delta + \Delta C_f. \quad (4.1.23)$$

В линейном случае на основе уравнения Клаузиуса—Клапейрона можно приближенно считать

$$\Delta C_p = C_0 - C_{s0} = \frac{\alpha T \Delta V_m}{\Delta H} \Delta p, \quad (4.1.24)$$

где α — тангенс угла наклона кривой растворимости кремнезема в области температуры (T) агатообразования. Согласно уравнению диффузии Фика, при малых концентрациях кремнезема в водном растворе можем записать

$$\Delta C_\delta = C_s - C_f = -\frac{\delta V_{m0}}{\Pi D} \frac{dN}{dt}. \quad (4.1.25)$$

В приведенных формулах C_0 — концентрация исходного раствора кремнезема в момент закрывания жеоды; C_s — текущая концентрация раствора в жеоде; C_f — концентрация раствора у поверхности кристалла; C_{s0} — равновесная концентрация раствора при текущем значении давления; δ — толщина пограничного слоя; ΔH — энтальпия фазового перехода кремнезема из раствора в структуру кварца; (dN/dt) — скорость роста халцедона (моль/с); V_{m0} — молярный объем воды.

Если слой халцедона, выросший за время t с момента закрытия жеоды, составляет величину h , то можно оценить среднее изменение концентрации раствора за это время:

$$\Delta C_g = C_0 - C_s = \frac{\rho \Pi V_{m0}}{VM} h, \quad (4.1.26)$$

но, с другой стороны, указанное изменение концентрации (ΔC_g) с помощью уравнения Гиббса—Дюгема можно связать

с изменением давления в растворе в изохорно-изотермических условиях:

$$-V\Delta p + N_1\Delta\mu_1 + N_2\Delta\mu_2 = 0,$$

где $N_1 \approx V/V_{m0}$ — число молей воды в объеме жеоды; $\Delta\mu_1$ — изменение химического потенциала воды при изменении давления; $N_2 \approx C_0 N_1$ — число молей кремнезема в растворе жеоды; $\Delta\mu_2$ — изменение химического потенциала кремнезема в растворе в результате роста кристаллов на стенках жеоды и уменьшения концентрации. Учитывая малую концентрацию кремнезема в водном растворе для химического потенциала воды, можно применить закон Рауля, согласно которому $\Delta\mu_1 = RT \ln(x/x_0)$, где $x = (1 - C_s)$ — мольная доля воды в растворе; $x_0 = (1 - C_0)$. Малые изменения концентрации кремнезема в растворе вызывают небольшие изменения мольной доли воды, которая близка к единице:

$$\Delta\mu_1 = RT \ln\left(\frac{1 - (C_0 - \Delta C_g)}{1 - C_0}\right) \approx RT \frac{\Delta C_g}{1 - C_0},$$

$$\Delta\mu_2 = RT \ln\left(\frac{C_0 - \Delta C_g}{C_0}\right) \approx -RT \frac{\Delta C_g}{C_0}.$$

Соответственно с помощью уравнения Гиббса—Дюгема получим

$$\Delta p \approx \frac{RT C_0}{V_{m0}} \Delta C_g. \quad (4.1.27)$$

Из формулы (4.1.20) следует, что в термодинамическом неравновесном стационарном режиме на кинетическом этапе достигается локальный минимум энергии Гельмгольца системы, когда происходит рост длинноволокнистого халцедона и соблюдается строгое равенство

$$\frac{RT}{C_{s0}} \Delta C_f = \frac{2\sigma L' M}{\rho}. \quad (4.1.28)$$

Из формул (4.1.23)—(4.1.28) получено уравнение для нормальной скорости роста длинноволокнистого халцедона:

$$\frac{dh}{dt} = [1 - A_1(A_2 + 1)] \frac{\Pi D}{V\delta} h + A_2 A_3 \frac{D}{\delta} C_0, \quad (4.1.29)$$

в котором введены безразмерные коэффициенты:

$$A_1 = \frac{\alpha T^2 R \Delta V_m C_0}{\Delta H V_{m0}}, \quad A_2 = \frac{2\sigma L' M}{\rho R T}, \quad (4.1.30)$$

$$A_3 = \frac{M}{\rho V_{m0}}.$$

В полученном уравнении (4.1.29) скорость роста длинноволокнистого халцедона зависит только от одной переменной величины h — толщины выросшего слоя.

Решением дифференциального уравнения (4.1.29), записанного в виде

$$\frac{dh}{dt} = B_1 h + B_2,$$

при следующих начальных условиях: $h = h_0$, $t = 0$, где $h_0 = 0.02$ см — средняя толщина мелкодисперсного и коротковолокнистого халцедона на стадии геометрического отбора, предшествующей стадии роста длинных волокон халцедона (рис.4.1.13), будет функция

$$h = h_0 \exp(B_1 t) + \frac{B_2}{B_1} [\exp(B_1 t) - 1], \quad (4.1.31)$$

которая при малых значениях $B_1 t$ близка к линейной зависимости толщины выросшего слоя от времени $h \approx h_0 + (h_0 B_1 + B_2)t$.

Для определения скорости роста халцедона с помощью известных из литературы термодинамических параметров системы кремнезема при температуре 500 К были вычислены безразмерные коэффициенты A_{1-3} и коэффициенты $B_1 = 1.9 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $B_2 = 4.0 \cdot 10^{-13} \text{ см/с}$. Таким образом, скорость роста длиноволокнистого халцедона составляет 0.02 мм/ч. Общее время кинетического этапа роста агата объемом 1 л занимает около 200 сут. Полученная оценка хорошо коррелирует со временем остывания с температуры 300 до 100 °С базальтового покрова толщиной более 20 м.

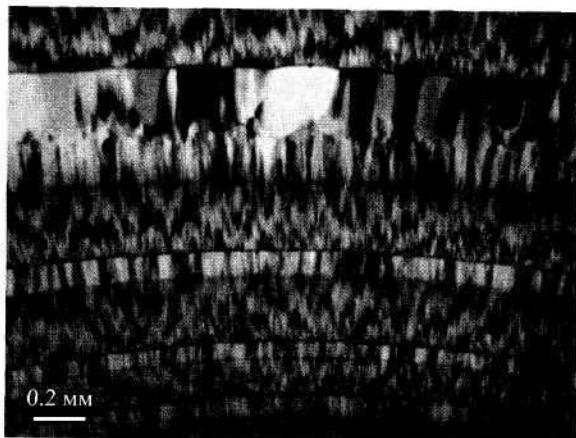


Рис. 4.1.8. Смена халцедона кварцем в одной из зон генерации. Николи скрещены. Агат с мыса Чаицын Нос (Сев. Тиман). Образец М. И. Фомина.

Расчеты, выполненные по формулам (4.1.22—4.1.31), носят оценочный характер, поскольку для вывода формул был использован ряд упрощающих предположений. Тем не менее в рамках выполнения условия (4.1.20') рост длиноволокнистого халцедона в неравновесном стационарном режиме, как показывают расчеты, происходит с постоянной скоростью и вполне реалистичен.

Важно отметить, что неравновесный стационарный режим развития термодинамической системы продолжается относительно недолго, и в любой момент может произойти смена длиноволокнистого халцедона кварцином или кварцем (рис. 4.1.8), если при этом достигается дополнительное уменьшение энергии Гельмгольца, согласно условию (4.1.18). Уравнения, аналогичные формуле (4.1.20), можно вывести и для других зерен минералов, приводящих к уменьшению энергии Гельмгольца. При выполнении одновременно нескольких условий вида (4.1.20) для ряда фаз кремнезема или других минералов (доломита — рис. 4.1.7) в агатовой жезде будет происходить их совместная кристаллизация.

На кинетическом этапе при минимизации энергии Гельмгольца, особенно при выходе на стационарный режим роста длиноволокнистого халцедона или кварцина, химические реакции с примесями, обладающие нелинейной кинетикой, могут испытывать значительные колебания и вызывать, на-

пример, зональность окраски. При этом достигнутое стационарное состояние нарушается, в нарастающем кристаллическом слое формируется примесная зональность, а термодинамическая система получает возможность дополнительно понизить энергию Гельмгольца.

Только на последних стадиях роста, при приближении к термодинамическому равновесию — абсолютному минимуму энергии Гельмгольца, значения химического сродства всех реакций, включая и рост кристаллов, одновременно приближаются к нулю. Как показывают наблюдения, в агате колебательные реакции в пределах одной зоны генерации статистически заканчиваются гораздо раньше приближения границы зоны. В наиболее контрастных полосчатых агатах к концу роста каждой зоны кристаллическая фаза приобретает наибольшую однородность состава.

Таким образом, в ходе описанного изохорно-изотермического процесса концентрация раствора и давление непрерывно уменьшаются. В такой ситуации рано или поздно наступает предел механической прочности стенок реальной агатовой жеоды, и в местах наиболее тонкого нарощенного слоя кремнезема (главным образом по «питающим» каналам) происходит вскрытие системы и инъекция окружающего раствора, насыщенного кремнеземом. В такие периоды происходит, вероятно, почти полная замена отработанного раствора низкой плотности на новый, более концентрированный. Поэтому на стенках выводящих каналов происходит частичное растворение кремнезема (рис. 4.1.9). После выравнивания концентрации в жеоде до равновесной за счет протекания раствора и диффузии компонентов снова наступает стадия закрытия жеоды, когда с позиций термодинамики агата работает принцип минимизации энергии Гиббса. Далее процесс повторяется периодически до полного зарастания жеоды.

В отличие от первого, равновесного, этапа процесса, когда энергия Гиббса практически достигает своего минимального значения и вблизи термодинамического равновесия принцип Ле Шателье применим, во время второго, кинетического, этапа система далека от равновесия и соответственно принцип Ле Шателье не может быть использован. Однако в этот период энергия Гельмгольца может достигать некоторых локальных минимумов, и некоторое время термодинамическая система будет развиваться в неравновесном

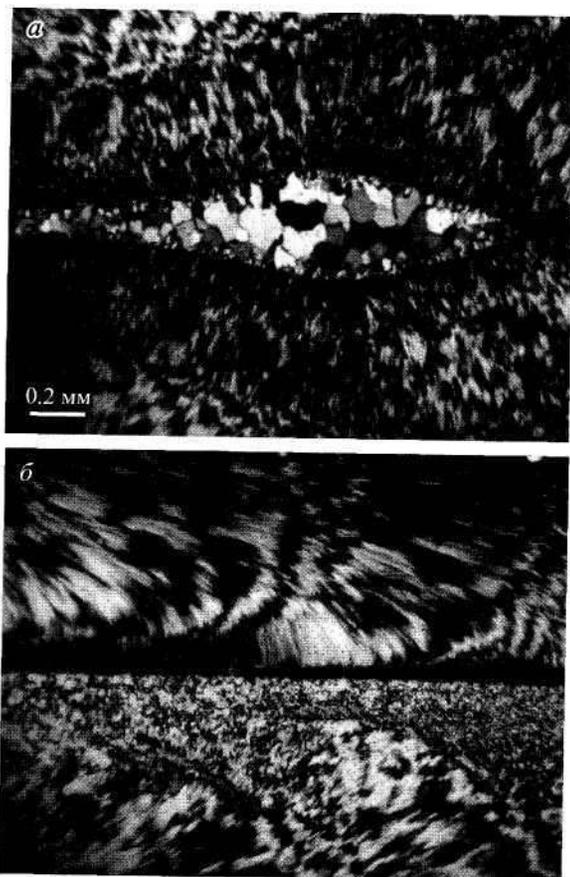


Рис. 4.1.9. Сечение «питающего» канала в агате (рис. 4.1.6, 4.1.7) под углом около 15° к оси. Николи скрещены.

а — трубка канала; *б* — заросшая капиллярная трещина, идущая от трубки канала, расположенного слева, и несущая признаки неоднократного растворения халцедона.

стационарном режиме, связанном в свою очередь с условием минимума скорости производства энтропии. Принципиальное различие между этими двумя этапами обуславливает общую направленность процесса — рост агата даже при постоянных p — T условиях. Соответственно первый этап должен быть более длительным по сравнению со вторым, общее время которого можно оценить по кинетическим уравнениям (4.1.31) и кинетическим моделям (формулы (4.1.5)—(4.1.11)). Именно длительность и неопределенность первого

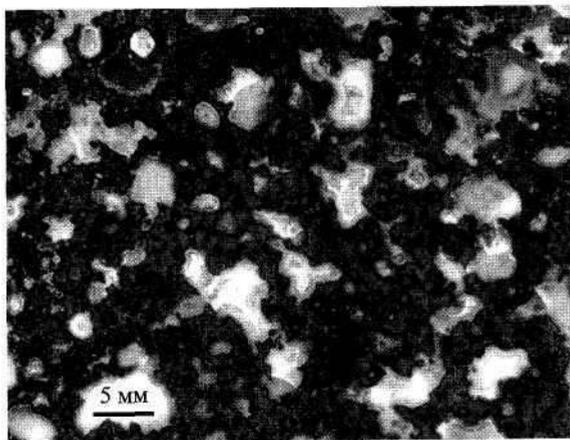


Рис. 4.1.10. Поры в базальте, заполненные халцедоном.

этапа при постоянных p — T параметрах базальтов вокруг жеоды затрудняет расчет общего времени роста агата. Необходимо отметить, что описанный механизм роста агата возможен даже при строго постоянных температуре, давлении и концентрации раствора кремнезема в пористой вмещающей равновесной полиминеральной породе. Однако при плавном понижении температуры длительность первого этапа существенно сокращается и поддается теоретическому расчету, а двухэтапный термодинамический механизм формирования агата получает дополнительное основание для реализации.

Термодинамический механизм формирования агата накладывает определенные ограничения на термодинамическую эволюцию базальта, вмещающего агатовую жеоду. В период роста агата в жеоде вмещающая порода находится практически постоянно в условиях, близких к изобарно-изотермическому равновесию, когда в достаточно протяженной области базальта, включающей и агатовую жеоду, и в небольших локальных областях, объемом в несколько кубических миллиметров, минимизируется энергия Гиббса (формула (4.1.15)). В этих условиях все каналы и трещины в базальте заживают, поры, заполненные насыщенным раствором кремнезема, приобретают округлые изометричные очертания, а на стенках всех, в том числе и мельчайших, пор со временем формируется мономинеральная оторочка (рис. 4.1.10). Процесс приближения к равновесию является следствием второ-

го начала термодинамики и иллюстрирует переход от формулы (4.1.15) к выражению (4.1.16) для энергии Гиббса. Если бы не моменты вскрытия агатовых жеод и связанные с ними скачки давления, то пористость базальтовой толщи агатоносного горизонта постепенно приобретала бы в большой степени закрытый характер. Однако колебания давления при вскрытии жеоды формируют питающие каналы, постоянно действующие до конца роста агата и соединяющие жеоду с сетью жил в базальте, по которым движутся насыщенные растворы. Окончательно заполняются халцедоном только открытые поры и питающие каналы после полного заполнения кремнеземом пространства агатовой секреции.

4.2. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР КРЕМНЕЗЕМА

Среди известных в настоящее время минералов можно выделить ряд твердых веществ, не обладающих в привычном для нас понимании кристаллической структурой. В широком спектре объектов, не проявляющих рентгеновской дифракции, выделяется тип твердых тел, обладающих надмолекулярной организацией. Наиболее известным представителем подобных трехмерно структурированных объектов является благородный опал. В то же время элементы надмолекулярной организации выявлены во многих других природных объектах (стеклах, твердых углеводородах, коллоидах и т. д.). Структурные единицы таких материалов находятся в нанометровом диапазоне, в связи с чем их изучение представляет фундаментальный интерес для развития нового направления минералогической науки — наноминералогии.

Несмотря на то что в настоящее время экспериментально получают достаточно большое количество наноструктурированных веществ, ряд вопросов, связанных с определением условий их образования, остается нерешенным, не существует и общепризнанной теории надмолекулярной организации вещества. Особый интерес к таким веществам связан с тем, что их физические свойства (абсорбционная активность, катализ, оптические свойства и т. д.) значительно отличаются от своих кристаллических аналогов. Эти свойства в свою очередь находятся в зависимости от условий получения и механизма формирования рассматриваемых объектов. По этой причине разработка методов синтеза надмолекулярно-организованных материалов и расшифровка механизма их образования имеет важное теоретическое и практическое значение. Решение указанных проблем представляет интерес как

в плане моделирования процессов надмолекулярной кристаллизации, так и кристаллообразования в целом.

Целью данной работы являлось установление общих закономерностей образования моодисперсных сферических частиц кремнезема и формируемых ими опаловых матриц. Для достижения поставленной задачи требовалось определить оптимальные условия подготовки тетраэтоксисилана к реакции гидролиза, изучить влияние условий синтеза (температуры, концентрационных соотношений, рН, присутствия примесей) на размер, морфологию и дисперсность частиц кремнезема.

Практическое значение полученных результатов определяется повышенным интересом к процессам надмолекулярной кристаллизации, который в свою очередь обусловлен широким применением искусственных наноструктурированных материалов в промышленности для получения нанокомпозитных материалов, инвертированных матриц с полупроводниковыми свойствами, оптических фотонных кристаллов и т. д. Полученные результаты важны для теоретической интерпретации процессов образования надмолекулярных фаз в природе. С этой целью было проведено более 120 экспериментов по синтезу и осаждению зольей кремнезема, полученных по реакции гидролиза тетраэтоксисилана, с использованием различных температурных условий и методов подготовки ТЭОС, а также исследования полученных объектов с помощью растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, термогравиметрии, полуколичественного спектрального анализа, ИК-спектроскопии, светорассеяния, атомно-силовой микроскопии.

В настоящее время экспериментально удается получать в виде моодисперсных частиц целый ряд неорганических веществ. Однако имеющиеся экспериментальные данные носят в основном эмпирический характер и не опираются на четко установленные общие закономерности их формирования. В связи с этим возможности управляемого синтеза моодисперсных частиц заданного размера и морфологии весьма ограничены.

Наиболее известным представителем природных объектов, обладающих надмолекулярной структурой, является благородный опал, в связи с чем изучение механизмов и условий формирования надмолекулярных структур проводилось нами на основе моодисперсных сферических частиц кремнезе-

ма (МСЧК). Известно, что формирование надмолекулярных структур кремнезема происходит в два этапа, а именно: 1) образование зольей из монодисперсных частиц и 2) осаждение их в регулярную структуру. Для формирования зольей из монодисперсных частиц реакция должна удовлетворять следующим условиям (Денискина и др., 1987; Калинин, Сердобинцева, 2000): а) высокая скорость зародышеобразования и ее резкая зависимость от пресыщения; б) относительно низкая скорость роста сфер; с) разграничение этих процессов во времени. Наиболее важным этапом в синтезе надмолекулярных структур является получение однородных по размерам монодисперсных сферических частиц кремнезема. К настоящему времени существует ряд методов получения частиц кремнезема, позволяющих реализовать эти условия на практике (Денискина и др., 1987). Широко известен метод получения иризирующего опалового материала, предложенный Даррахом и Гаскиным (Gaskin, Darragh, 1970). Несколько иной метод синтеза МСЧК в интервале размеров 300–500 нм предложили Аскер и Виньял (Asker, Winyall, 1977). В основу нашей работы положен метод, разработанный Стобером с соавторами (Stober et al., 1968). Согласно этому методу, МСЧК получают при гидролизе эфира ортокремневой кислоты — тетраэтоксисилана (ТЭОС) в органических растворителях (этиловом, пропиловом, метиловом и бутиловом спиртах). В качестве стабилизатора используется гидроокись аммония или аммиак.

Наибольшая трудность в синтезе монодисперсных частиц кремнезема по данному методу связана с нестабильностью поведения тетраэтоксисилана в реакции гидролиза. Для решения этой проблемы были предложены различные методы подготовки ТЭОС к реакции гидролиза (Рябенко и др., 1977; Самойлович, 1999), что позволяло получать монодисперсные частицы кремнезема в интервале размеров 200–350 нм. В некоторых случаях размер увеличивался путем многоступенчатого доразмивания. С целью увеличения интервала размеров формирующихся частиц кремнезема и повышения степени их монодисперсности нами были проведены эксперименты, направленные на выявление оптимальных условий синтеза, а также на совершенствование методов подготовки тетраэтоксисилана. С этой целью эксперимент был проведен при различных температурах (10, 20 °С), значениях рН (7.5–10) и соотношениях компонентов системы:

$C_2H_5OH-NH_3-H_2O$ (табл. 4.2.1), представленных на тройной диаграмме (рис. 4.2.1). В результате исследования полученных зелей кремнезема была предложена комбинированная методика подготовки ТЭОС к реакции гидролиза, основанная на комбинации методик Е. А. Рябенко с соавторами (1977) и С. М. Самойлович (1999).

Высокие требования к чистоте исходных реагентов позволили выделить процесс их очистки отдельно.

Необходимый в качестве стабилизатора аммиак был представлен его водным раствором классификации осч (ГОСТ 24147-80) с плотностью $\rho(NH_4OH) = (0.909 \pm 0.001)$ кг/дм³, что соответствует 24.4 ± 0.3 мас. % содержания основного вещества.

Исходный этиловый спирт был высушен над безводным сульфатом меди и перегнан дважды в интервале температур $78-79$ °С, при температуре кипения чистого вещества 78.33 °С. Плотность полученного спирта $\rho(C_2H_5OH) = (0.801 \pm 0.001)$ кг/дм³, что соответствует 97.5 ± 0.3 вес. % содержания этанола.

Поступающий в продажу тетраэтоксисилан был вначале дважды перегнан в температурном интервале $166-174$ °С, а затем подвергнут фракционной перегонке, в результате которой были получены две фракции: $(166-168)$ °С и $(168-174)$ °С. Предварительно очищенный подобным образом тетраэтоксисилан был обработан 0.5 % водным раствором аммиака в течение 20 мин с соотношением эфир : водный раствор аммиака — $5 : 1$, а затем водой в таком же объемном соотношении (Камашев, Асхабов, 2000; Камашев, 2001).

Вследствие неустойчивости очищенного тетраэтоксисилана (Денискина и др., 1987) полученный таким образом ТЭОС был использован в течение двух суток. Количественный выход, а также коэффициенты преломления до и после очистки ТЭОС приведены в табл. 4.2.2.

В результате гидролиза ТЭОС, подготовленного согласно предложенной методике, монодисперсные сферические частицы кремнезема были получены в широкой области соотношения компонентов системы $C_2H_5OH-NH_3-H_2O$ равном: $S(C_2H_5OH) = 91.0-68.8$ моль/дм³, $S(NH_3) = 1.4-7.1$ моль/дм³, $S(H_2O) = 7.3-24.1$ моль/дм³ соответственно при $S(ТЭОС) = 0.28$ моль/дм³. Получены золи кремнезема, содержащие монодисперсные частицы диаметром от 200 до 600 нм, без применения многоступенчатого доращивания частиц.

Таблица 4.2.1
Исходные концентрации компонентов системы ТЭОС — C₂H₅ОН— NH₃—H₂O
 при $C(\text{ТЭОС}) = 0.280 \pm 0.016$ моль/дм³

Компоненты	Номер пробы				
	1	2	3	4	5
$C(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, моль/дм ³	16.0 ± 0.4	15.9 ± 0.4	15.8 ± 0.4	15.5 ± 0.4	15.3 ± 0.4
$C(\text{NH}_4\text{OH})$, моль/дм ³	0.030 ± 0.004	0.050 ± 0.004	0.100 ± 0.004	0.125 ± 0.004	0.150 ± 0.004
$C(\text{H}_2\text{O})$, моль/дм ³	1.50 ± 0.21	1.75 ± 0.13	1.90 ± 0.10	2.00 ± 0.08	2.35 ± 0.09

Таблица 4.2.1 (продолжение)

Компоненты	Номер пробы				
	6	7	8	9	10
$C(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, моль/дм ³	15.2 ± 0.4	15.1 ± 0.4	15.0 ± 0.4	14.9 ± 0.4	14.8 ± 0.4
$C(\text{NH}_4\text{OH})$, моль/дм ³	0.190 ± 0.005	0.200 ± 0.005	0.250 ± 0.006	0.285 ± 0.006	0.320 ± 0.017
$C(\text{H}_2\text{O})$, моль/дм ³	2.50 ± 0.09	2.75 ± 0.09	2.90 ± 0.09	3.00 ± 0.09	3.40 ± 0.10

Таблица 4.2.1 (продолжение)

Компоненты	Номер пробы				
	11	12	13	14	15
$C(C_2H_5OH)$, моль/дм ³	14.5 ± 0.4	14.4 ± 0.4	14.2 ± 0.4	14.0 ± 0.4	13.5 ± 0.4
$C(NH_4OH)$, моль/дм ³	0.400 ± 0.011	0.480 ± 0.013	0.500 ± 0.015	0.650 ± 0.018	0.800 ± 0.025
$C(H_2O)$, моль/дм ³	3.80 ± 0.15	4.40 ± 0.18	4.80 ± 0.19	5.40 ± 0.20	6.40 ± 0.26

Таблица 4.2.1 (продолжение)

Компоненты	Номер пробы				
	16	17	18	19	20
$C(C_2H_5OH)$, моль/дм ³	13.0 ± 0.4	12.7 ± 0.4	11.5 ± 0.5	7.40 ± 0.12	3.20 ± 0.06
$C(NH_4OH)$, моль/дм ³	0.950 ± 0.027	1.15 ± 0.03	1.60 ± 0.05	3.15 ± 0.05	4.75 ± 0.11
$C(H_2O)$, моль/дм ³	7.40 ± 0.27	8.60 ± 0.3	11.4 ± 0.6	21.6 ± 0.5	31.8 ± 1.1

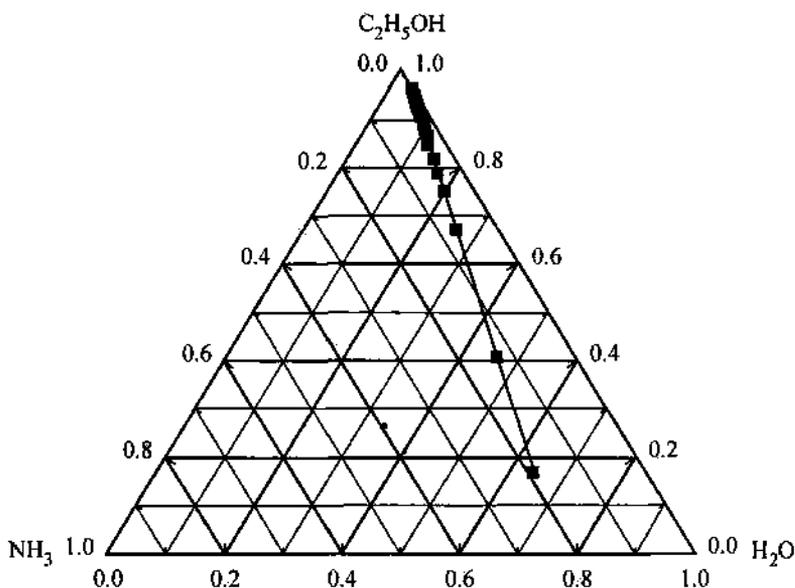


Рис. 4.2.1. Область синтеза монодисперсных сферических частиц кремнезема при $C(\text{ТЭОС}) = (0.280 \pm 0.016)$ моль/дм³ на тройной диаграмме Гиббса—Розебома системы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$.

Проведенный полуколичественный спектральный анализ показал наличие в полученных образцах примесей Cu, Ti, Cr, La, Zn, Mg, Ca, Zr, Ba, Fe, Al. Поскольку содержание примесей d-элементов составляет значения одного порядка, даже если они и оказывают воздействие на монодисперсность и морфологию частиц (Фролов, 1982), то это влияние систематическое. Следовательно, установленный в экспериментах, проведенных по предложенной нами комбинированной ме-

Таблица 4.2.2
Количественный выход
и значения коэффициентов преломления (n) ТЭОС
после разгонки по фракциям до и после его подготовки

Температурный интервал, °С	Выход фракции, об. %	n	
		до обработки	после обработки
Комнатная	ТЭОС, (166—176) °С	1.382	1.384
160—168	70	1.3840	1.3836
168—174	25	1.385	1.384

тодике подготовки тетраэтоксисилана, широкий интервал размеров частиц кремнезема связан не столько с присутствием катионов переходных металлов, сколько с тем фактом, что в результате реакции предварительного гидролиза происходит образование промежуточных соединений (гидроксидисилоксанов), дальнейший гидролиз которых и приводит к образованию более монодисперсных частиц кремнезема в широком интервале размеров.

Таким образом, предложенная нами комбинированная методика синтеза надмолекулярных структур кремнезема позволяет получать монодисперсные частицы диаметром от 200 до 600 нм в интервале соотношения компонентов системы $C_2H_5OH-NH_3-H_2O$ равном: $C(C_2H_5OH) = 91.0-68.8$ моль/дм³, $C(NH_3) = 1.4-7.1$ моль/дм³, $C(H_2O) = 7.3-24.1$ моль/дм³ соответственно при $C(TЭОС) = 0.28$ моль/дм³.

Следующим после получения зольей, содержащих монодисперсные сферические частицы кремнезема, этапом синтеза надмолекулярных структур является их осаждение в упорядоченную матрицу. Осаждение частиц в интервале размеров от 100 до 1000 нм должно подчиняется уравнению Стокса (4.2.1), которое основано на учете гравитационных сил, оставляя без внимания взаимодействие частиц друг с другом:

$$W_{oc} = \frac{d^2 g (\rho_f - \rho)}{18\mu}, \quad (4.2.1)$$

где d — диаметр частицы, м; g — ускорение свободного падения, м/с²; ρ_f — плотность твердой частицы, кг/м³; ρ — плотность среды, кг/м³; μ — вязкость среды, н·с/м².

Осаждение частиц кремнезема проводилось в длинных (800 мм) стеклянных трубках с внутренним сечением 1 мм и фиксированием продвижения границы «дисперсная среда-коллоидный раствор» во времени. Полученные результаты в сравнении с рассчитанными теоретически представлены в табл. 4.2.3.

В экспериментах по осаждению немонадисперсных частиц нами было отмечено разделение суспензии на страты, проявляющееся с определенной периодичностью в зависимости от соотношения компонентов системы $C_2H_5OH-NH_3-H_2O$. что, очевидно, указывает на дискретность формирующихся частиц кремнезема (Камашев, 2002). Сравнение эксперимен-

Таблица 4.2.3

Средние значения скоростей осаждения $W_{\text{ср}}$ сферических частиц, мин

$W_{\text{ср}}$	Номер пробы				
	7	8	9	10	11
По уравнению Стокса	2.07	2.15	4.21	7.36	10.9
Экспериментально	0.27	0.25	0.50	1.78	2.71

Таблица 4.2.3 (продолжение)

$W_{\text{ср}}$	Номер пробы				
	12	13	14	15	16
По уравнению Стокса	12.9	24.9	23.4	24.9	27.5
Экспериментально	4.96	5.47	7.62	21.4	—

тальных и рассчитанных теоретически значений скоростей осаждения показывает, что в случае относительно малых (менее 600 нм) размеров частиц значения значительно ниже расчетных.

С одной стороны, снижение скорости осаждения может являться результатом образования в сгущенной суспензии различных плоских агрегатов из сферических частиц (поскольку для маленьких сфер кремнезема и соответствующих им низких концентрациях потенциал определяющих ионов, силы электростатического отталкивания относительно малы), присоединением которых и осуществляется процесс роста надмолекулярного кристалла. Увеличение размеров частиц и соответствующее ему увеличение рН раствора препятствует агрегации, и мы имеем экспериментальные скорости осаждения, близкие к расчетным.

С другой стороны, используемая в расчетах по уравнению Стокса плотность частицы может быть завышенной вследствие иерархической структуры коллоидных частиц. Последнее приводит к включению физически адсорбированной и химически связанной воды в структуру сферической частицы, что в свою очередь приводит к снижению плотности и, как следствие, отличию экспериментальных данных от расчетных. Наличие физически адсорбированной воды в виде гидроксил-ионов подтверждается методами дериватографиче-

Таблица 4.2.4
Потеря веса образцов опалового материала
по данным термогравиметрии

Температурный интервал, °С	Потеря веса, мг	Потеря веса, %
20 ÷ 200	12.0	9.23
200 ÷ 350	2.4	1.85
350 ÷ 435	1.0	0.77
435 ÷ 500	1.6	1.23
500 ÷ 550	0.6	0.46
650 ÷ 710	1.0	0.77
810 ÷ 865	1.4	1.08
865 ÷ 1000	1.0	0.76

ского анализа. На кривых ТГ, помимо потери воды в интервале 100—150 °С, имеет место потеря в интервалах 350—400, 550—600, 750—800 и 900 °С (табл. 4.2.4), что можно интерпретировать как отрыв химически связанной воды от структур разного порядка. Общее содержание воды в полученных образцах после низкотемпературной сушки составляет около 15 % от массы.

Анализ формирующихся надмолекулярных структур в зависимости от скорости осаждения МСЧК показал, что оптимальной скоростью осаждения монодисперсных частиц кремнезема, при которой происходит образование упорядоченных опаловых матриц, является значение не более 10 мм в сутки, превышение которой приводит к нарушениям в структуре (рис. 4.2.2). Это связано с тем, что в случае больших скоростей осаждения происходит образование высокой концентрации дисперсной фазы в зоне роста надмолекулярного кристалла (более 48 мас. % (Сердобинцева, Калинин, 2000)), что увеличивает дефектность образующейся матрицы.

В настоящее время существует множество гипотез как относительно механизма формирования сферических частиц кремнезема, так и механизма их надмолекулярной организации (Денискина и др., 1987). Известно, что сферические частицы кремнезема являются вторичными образованиями (Денискина и др., 1987; Davydov et al, 2000) и в свою очередь состоят из более маленьких частиц (рис. 4.2.3). В то же время полученные нами результаты по осаждению свидетельству-

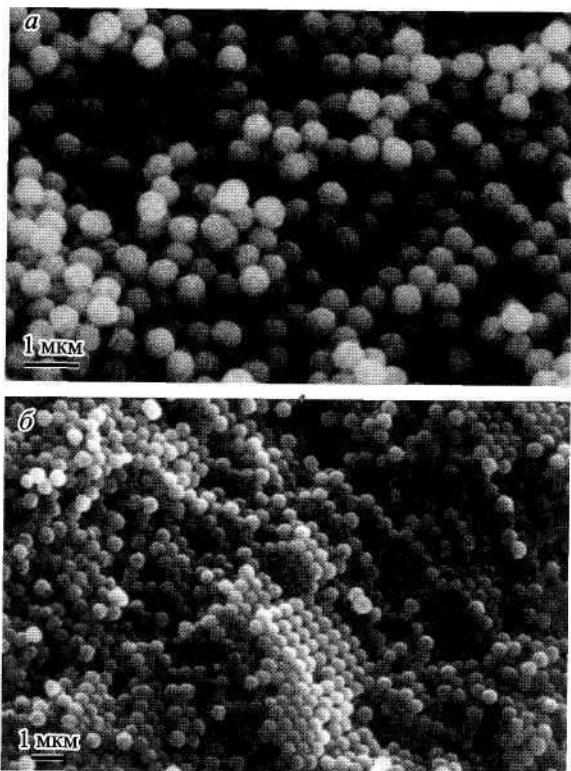


Рис. 4.2.2. Пример надмолекулярной структуры, сформировавшейся в условиях высоких «пересыщений» ($W_{oc} > 10$ мм/сут) вследствие «больших» размеров частиц (а) и «маленьких» ($W_{oc} < 10$ мм/сут) (б).

ют о наличии еще одного уровня агрегации. Таким образом, на основании имеющихся и полученных экспериментальных данных нами предложена иерархическая модель образования сферической частицы кремнезема (рис. 4.2.4). Согласно предложенной модели, образующиеся в результате конденсации разветвленные полимерные цепочки полисилоксанов за счет стремления поверхностной энергии к минимуму сворачиваются в первичные сферические частицы кремнезема диаметром 2.5–3.0 нм. Агрегация подобных первичных частиц приводит к образованию вторичных сфер диаметром 10–50 нм, дальнейшая агрегация которых способствует образованию собственно сферических частиц кремнезема (200–600 нм), из которых в свою очередь слагается надмолекулярная структура. Наблюдаемый интервал в размерах вторичных

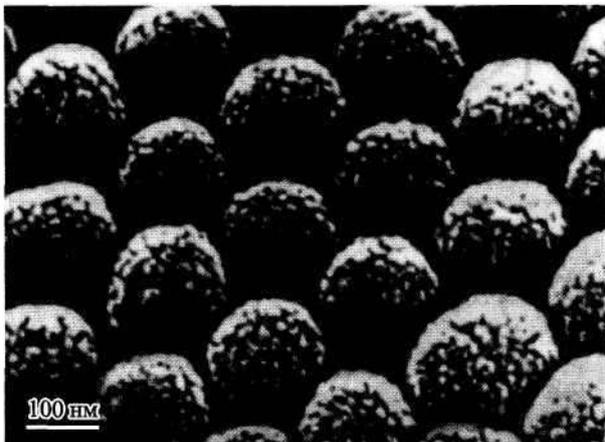


Рис. 4.2.3. СЭМ изображение поверхности опаловой матрицы, состоящей из 220 нм сферических частиц кремнезема после травления HF (Davydov, 2000).

и конечных сфер кремнезема обеспечивается за счет влияния на размер первичного зародыша концентрации исходных компонентов системы.

Таким образом, тот факт, что размеры частиц не образуют непрерывного ряда и имеют дискретный характер, а также значительно более низкие, относительно расчетных, скорости осаждения, объясняется иерархической структурой агрегатов аморфных сферических образований. Проведенный статистический анализ размеров сферических частиц кремнезема на основе электронно-микроскопических снимков показал наличие дискретного распределения их размеров, проявляющегося с определенной периодичностью. Подтверждена колебательная зависимость размеров от концентрации компонентов системы гидролиза в области малых (менее 400 нм) частиц.

Способность соединения образовывать коллоидные растворы напрямую зависит от его растворимости. Чем она меньше, тем легче образуется коллоидный раствор (Чухров, 1955). Таким образом, основной реакцией синтеза коллоидных частиц является взаимодействие двух компонентов реакции с образованием малорастворимого третьего. Зависимость размеров коллоидных частиц от концентрации компонентов реакции была предложена П. П. Веймарном (1906) и представляет собой параболу (рис. 4.2.5). Полученные нами зависи-

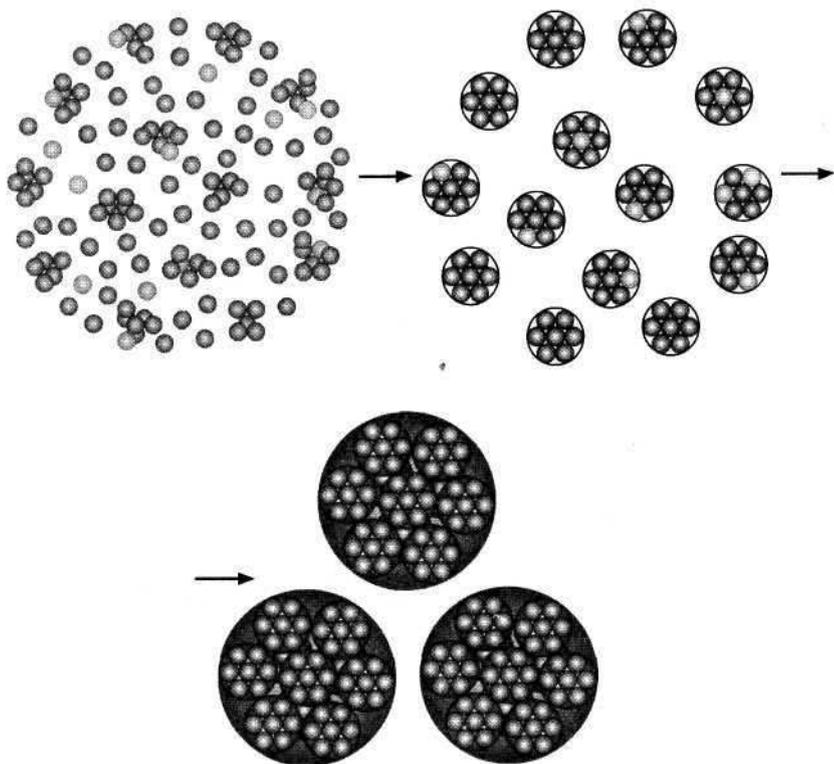


Рис. 4.2.4. Схема образования сферических частиц кремнезема по принципу иерархической агрегации (Камашев, 2003).

мости размеров образующихся частиц кремнезема от концентрации воды в системе (как одного из участников реакции гидролиза) носят колебательный характер (Камашев, 2002), что отличается от зависимости П. П. Веймарна, особенно в области низких концентраций (рис. 4.2.6).

Связано это, на наш взгляд, с характером распределения по размерам частиц кремнезема, образующихся в результате реакции гидролиза. Действительно, в процессе иерархической агрегации значения размеров конечных сфер кремнезема не могут образовывать непрерывного ряда, что и наблюдается экспериментально. Однако общий характер зависимости вполне сопоставим с предложенной П. П. Веймарном, которая обладает тонкой колебательной структурой, проявление которой особенно сильно в области низких концентраций и размеров частиц. Это связано, по-видимому, с маленьким



Рис. 4.2.5. Зависимость размеров частиц от концентрации исходных реагентов, по П. П. Веймарну (1906).

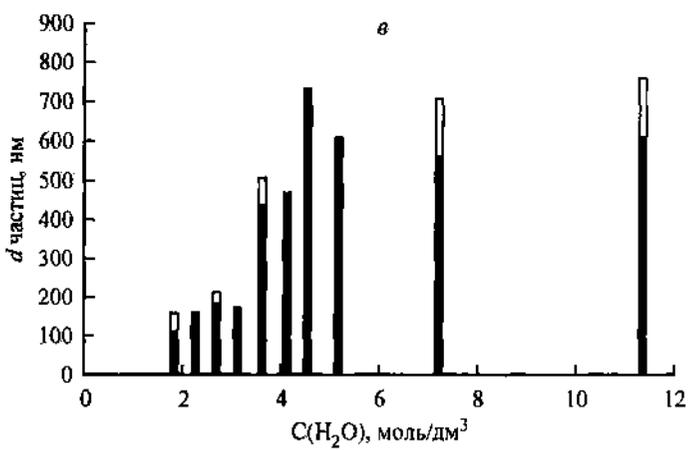
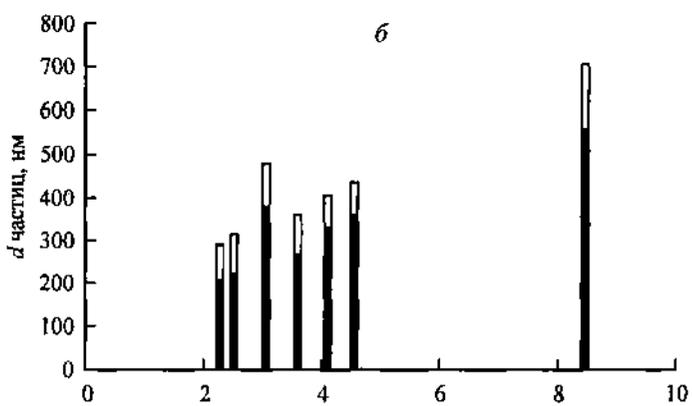
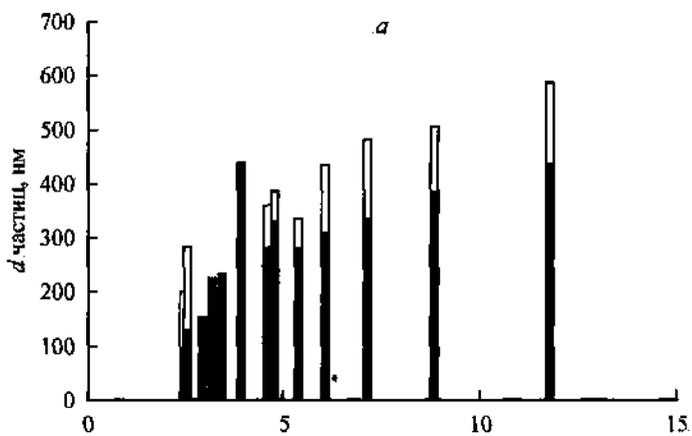
шагом дискретности (размер первичного зародыш порядка 2.5 нм), вследствие чего она нивелируется в области больших по размерам сферических частиц кремнезема.

Таким образом, зависимость размеров сферических частиц кремнезема, полученных гидролизом тетраэтоксисилана, носит колебательный характер и отличается от предложенной П. П. Веймарном зависимости для коллоидных частиц, что еще раз свидетельствует об их иерархическом строении.

Согласно имеющимся в настоящее время данным структурных исследований природного благородного опала, установлено, что их образование происходит в условиях щелочных ($\text{pH} > 7$) сред (Калинин, Сердобинцева, 2003), а также что наиболее характерным типом структурирования сферических частиц кремнезема в опаловую матрицу является их упорядочение по принципу плотнейших упаковок. Проведенные нами эксперименты по синтезу и осаждению монодисперсных сферических частиц кремнезема в различных

Рис. 4.2.6. Зависимость размеров сферических частиц кремнезема от концентрации воды в системе.

a — образцы, полученные при $T = 20^\circ\text{C}$ из ТЭОС без его предварительной подготовки (серия 1); *b* — образцы, полученные при $T = 10^\circ\text{C}$ из ТЭОС без его предварительной подготовки (серия 2); *в* — образцы, полученные при $T = 20^\circ\text{C}$ с использованием тетраэтоксисилана, подготовленного по предложенной нами комбинированной методике (серия 3).



условиях показали наличие прямой зависимости типа упаковки от концентрации воды, ионов аммония и размеров частиц. Подобная зависимость типа упаковки формирующейся надмолекулярной структуры от условий осаждения является следствием различных скоростей осаждения частиц кремнезема и рН среды (Камашев, 2001a) (рис. 4.2.7). Действительно, при высоких значениях рН среды осаждения мы имеем сферические частицы кремнезема, окруженные плотной оболочкой противоионов, что вызывает их электростатическое отталкивание. В результате при осаждении частиц на поверхность надмолекулярного кристалла сферические частицы кремнезема, окруженные плотным слоем противоионов, занимают такие положения в структуре, которые обусловлены отталкиванием оседающих частиц от поверхности аналогично заряженных глобул, находящихся в структуре. Как следствие мы имеем максимальное заполнение пространства по принципу плотнейших упаковок.

Ситуация меняется при низких значениях рН и маленьких размерах (менее 400 нм) частиц кремнезема, что приводит к уменьшению общей поверхности коллоидных частиц, еще большему снижению концентрации противоионов и, как следствие, силы их электростатического отталкивания. При медленном осаждении данных частиц на поверхность надмолекулярной структуры между ними и частицами на поверхности могут образовываться связи, препятствующие осаждению частиц в наиболее выгодных позициях, что приводит к снижению коэффициента заполнения частицами пространства.

Известно, что формирование благородного опала в природе происходит в условиях, близких к нормальным. Следовательно, полученные нами данные с учетом некоторых ограничений, связанных с условиями проведения синтеза, могут быть использованы для определения на основе анализа типа упаковки сфер кремнезема в опаловой матрице, кислотно-щелочных условий формирования благородного опала в природе.

Согласно полученным данным, тип упаковки сферических частиц в опаловых матрицах зависит от рН золя и размеров сфер кремнезема. При рН 7.5—8.0 реализуется преимущественно примитивная кубическая упаковка частиц. Повышение рН до 8.5—9.0 приводит к образованию гексагональной упаковки при соответствующем увеличении размеров частиц.

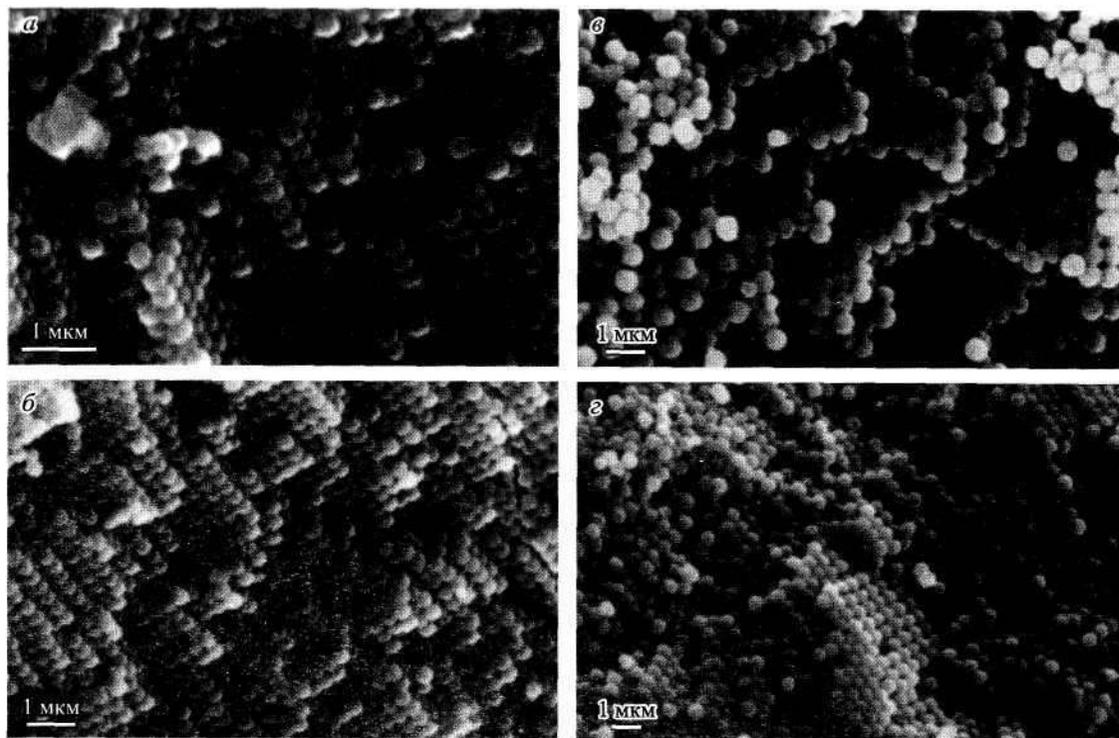


Рис. 4.2.7. Изменение типа упаковки сферических частиц кремнезема в надмолекулярную матрицу с увеличением концентрации ионов аммония и гидроксил-ионов в системе, а следовательно, и пересыщения в реакции гидролиза ТЭОС. От кубической примитивной неплотнейшей (а, б) к примитивной гексагональной (в, г) и кубической гранцентрированной (серия 3).

При более высоких значениях рН формируется плотнейшая упаковка, характерная для природного благородного опала.

В зависимости от условий синтеза форма образующихся частиц кремнезема достаточно разнообразна (рис. 4.2.8) и трактуется нами в рамках теории надмолекулярной кристаллизации и иерархической структуры сферических частиц. На основе этой теории предложены вероятные механизмы образования наблюдаемых экспериментально форм частиц кремнезема (Камашев, 2002а) (рис. 4.2.9), которые удовлетворительно описываются в рамках их иерархического строения.

В результате проведенных исследований по синтезу надмолекулярных структур кремнезема и их физико-химическому исследованию были сформулированы следующие выводы.

1. Предложенная нами комбинированная методика синтеза надмолекулярных структур кремнезема, основанная на комбинации известных методов подготовки ТЭОС к реакции гидролиза, позволяет получать монодисперсные частицы диаметром от 200 до 600 нм в интервале соотношения компонентов системы $C_2H_5OH-NH_3-H_2O$, равном: $C(C_2H_5OH) = 91.0-68.8$ моль/дм³, $C(NH_3) = 1.4-7.1$ моль/дм³, $C(H_2O) = 7.3-24.1$ моль/дм³ соответственно при $C(ТЭОС) = 0.280 \pm \pm 0.016$ моль/дм³ с хорошей воспроизводимостью.

2. Размеры частиц кремнезема, образующихся в результате гидролиза тетраэтоксисилана, не дают непрерывного ряда и имеют дискретный характер, что в совокупности с колебательным характером зависимости размеров сферических частиц кремнезема от концентрации компонентов системы свидетельствует, по нашему мнению, об иерархической структуре агрегатов аморфных сферических образований.

3. Оптимальная скорость осаждения частиц кремнезема, необходимая для упаковки монодисперсных сферических частиц кремнезема в надмолекулярную структуру составляет до 10 мм/сут, при более высоких скоростях происходит нарушение упорядоченной структуры, что связано, по нашему мнению, с высоким содержанием дисперсной фазы в зоне роста надмолекулярного кристалла.

4. Содержание примесей катионов переходных d-элементов в получаемых надмолекулярных структурах находятся в одних пределах как для образцов опаловых матриц, полученных из тетраэтоксисилана, прошедшего подготовку, так и без нее. Таким образом, если катионы металлов и оказывают влияние на морфологию и монодисперсность частиц

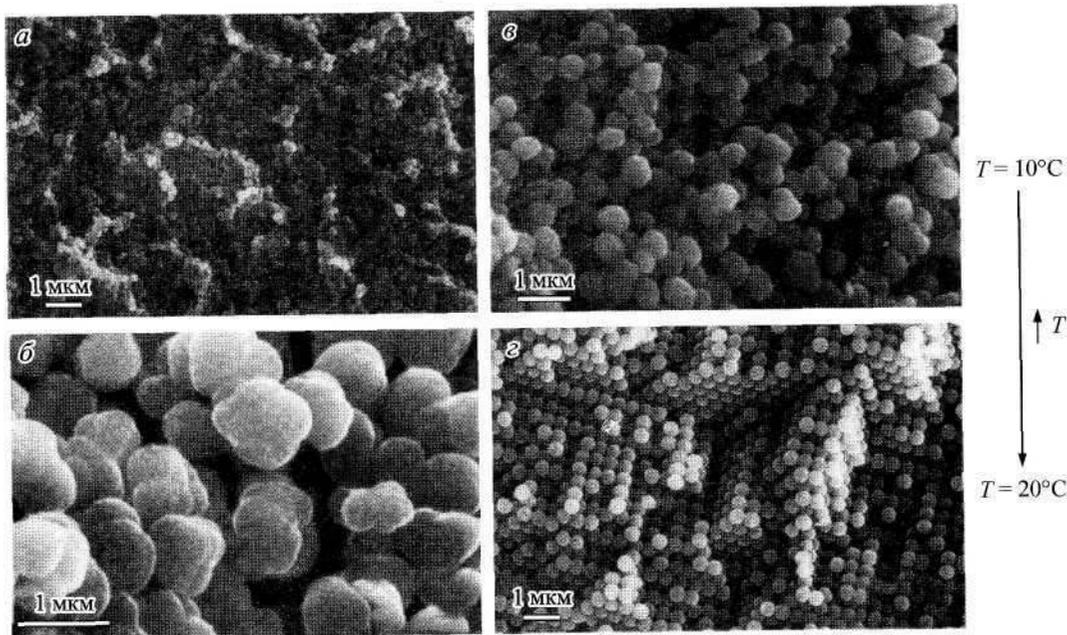
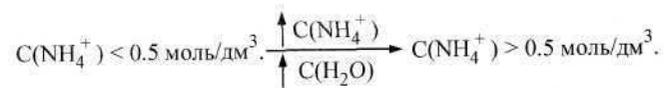


Рис. 4.2.8. Зависимость формы и организации частиц от концентрации аммиака в системе и температуры реакции синтеза.

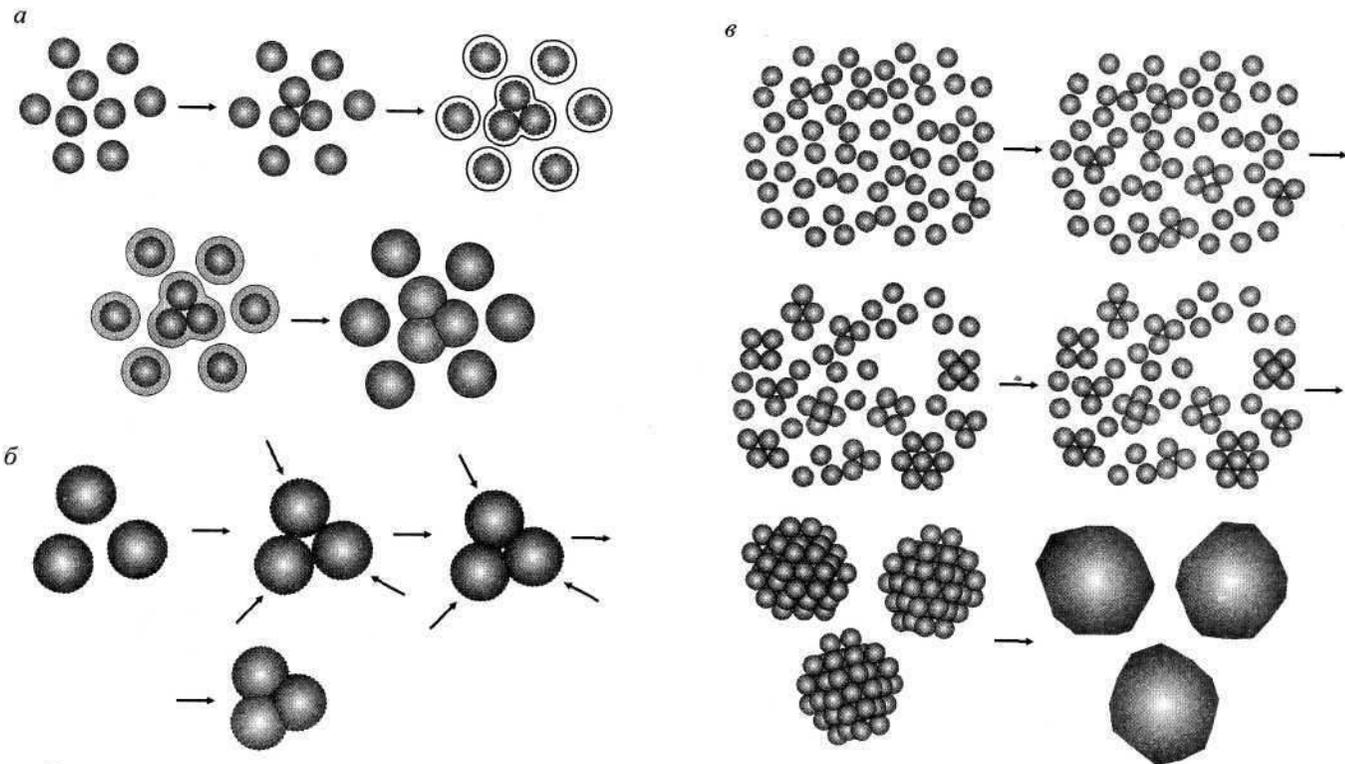


Рис. 4.2.9. Вероятный механизм образования частиц кремнезема на основе их иерархического строения.
a, *b* — агрегированные, *с* — плохо окатанные.

кремнезема, то это влияние систематическое. Следовательно, преимущества комбинированной подготовки тетраэтоксисилана связаны с тем, что в результате предварительного гидролиза происходит образование промежуточного соединения, дальнейший гидролиз которого приводит к образованию более монодисперсных систем.

5. Тип упаковки сферических частиц в структуру зависит от рН золя и размеров сфер кремнезема. При рН 7.5—8.0 реализуется преимущественно примитивная кубическая упаковка частиц. Повышение рН до 8.5—9.0 приводит к образованию примитивной гексагональной упаковки. Дальнейшее увеличение рН (>9) дает нам плотнейшую упаковку, характерную для природного благородного опала.

6. При постоянной концентрации ТЭОС $0.280 \pm \pm 0.016$ моль/дм³ значение содержания аммиака, равное 0.19 моль/дм³ (3:2), является постоянной величиной, которая показывает, при какой концентрации NH₃ становится возможным предохранение частиц кремнезема от агрегации, в свою очередь ниже этого значения мы имеем дело уже с агрегатами сферических частиц кремнезема.

7. Полученные данные по надмолекулярной кристаллизации с формированием рентгеноаморфных упорядоченных структур кремнезема удовлетворительно укладываются в рамки иерархического принципа формирования образующихся частиц.

4.3. МИКРОСТРУКТУРА ИМПАКТНЫХ СТЕКОЛ

Стеклообразные вещества земной коры являются важными индикаторами природных или техногенных процессов, в которых происходило плавление кристаллических пород. Природные стекла зачастую формируются в условиях, пока экспериментально не достижимых. К этому типу образований относятся импактные стекла, появившиеся в результате кратковременного воздействия на породы-мишени сверхвысоких температур и давлений при ударе метеорита (тектиты) или молнии (фульгуриты). Экстремальные условия образования стекол обуславливают необычность их химического состава, аномальность структурного состояния основных и примесных элементов, наличие редких минеральных фаз (Минеева и др., 1984; Гончар и др., 1988; Копылова и др., 1988). Однако, несмотря на широкое распространение в природных условиях, эти объекты до сих пор довольно слабо изучены. Для изучения природы и свойств импактных стекол нами использовался комплекс методов, включающий в себя рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния (КР), мессбауэровскую спектроскопию (ЯГР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), электронную микроскопию, микроанализ и ряд других.

Имеющийся в нашем распоряжении образец фульгурита из Карелии имеет форму изогнутой конусовидной трубки длиной около 15 см и диаметром до 3 см, толщина стенок — 5—10 мм (рис. 4.3.1). Стеклообразное вещество в основном черное, с белыми вкраплениями включений кварца, полевых шпатов. Образцы тектитов (австралиты) имеют каплевидную форму, цвет от темно-коричневого до черного, раз-

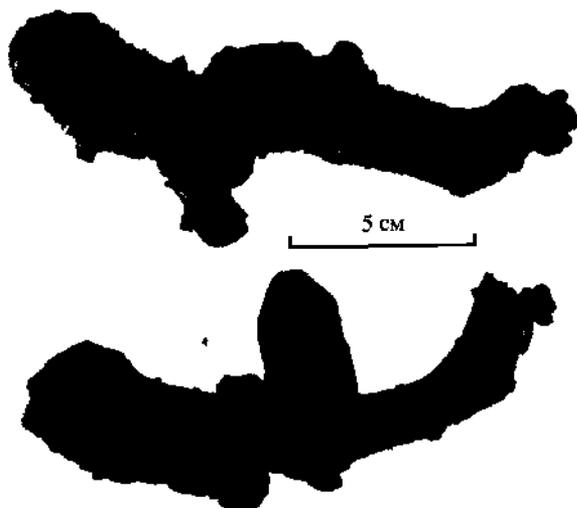


Рис. 4.3.1. Фульгурит из Карелии (различные ракурсы одного образца). На поверхности вплавленные куски вмещающей породы.

меры 3—5 см (рис. 4.3.2). Основным компонентом тектитов и фульгурита является кремнезем (табл. 4.3.1). Следующий по значимости компонент — глинозем, содержание которого в тектитах и фульгурите приблизительно равное. В стеклах присутствует значительное количество гидроксидов железа —

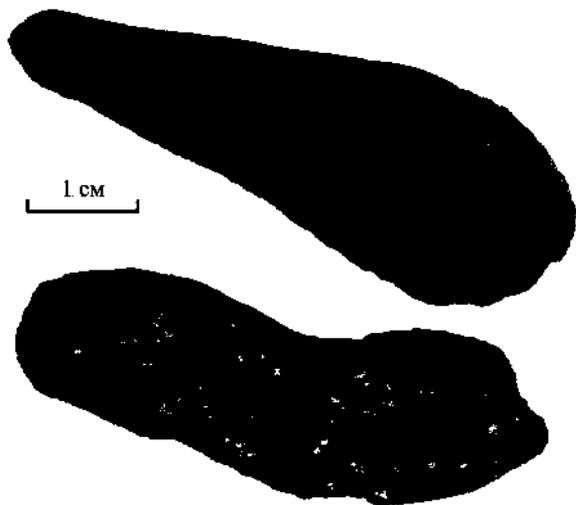


Рис. 4.3.2. Тектиты.

Таблица 4.3.1

Химический анализ природных и техногенных стекол

Компонент	Фульгурит	Тектит 1	Тектит 2
SiO ₂	63.53	71.28	71.8
TiO ₂	1.23	0.84	0.76
Al ₂ O ₃	14.09	14.19	12.66
Fe ₂ O ₃	9.73	5.49	5.71
MnO	0.14	0.1	0.11
MgO	3.45	1.99	2.69
CaO	3.12	1.89	2.05
Na ₂ O	2.88	1.23	1.32
K ₂ O	1.28	2.44	2.36
P ₂ O ₅	0.18	0.037	0.077
BaO	0.14	0.22	0.09
ппп	0	0	0
Сумма	99.77	99.71	99.63

до 10 % (Fe₂O₃) в фульгурите и около 5 % в тектитах. Содержание других элементов низкое. При этом в фульгурите отмечаются более высокие содержания титана, магния, кальция, натрия и относительно низкая концентрация калия. Марганец присутствует в стеклах на уровне 0.1 %. В микроэлементном составе тектитов и фульгурита каких-либо аномалий не выявлено. Концентрации Zr, Ba, Zn, Cr, Co, Ni, Sr, V, Y, La, Cu не превышают сотых долей процента (табл. 4.3.2). Еще более низкие содержания Be, Pb, Ga, Mo. Значительных различий по концентрации этих элементов в фульгурите и тектитах не обнаруживается. Потери при прокаливании как в фульгурите, так и в тектитах отсутствуют, стекла обезвожены в быстрых процессах высокотемпературного плавления, частичного испарения породы и последующего отвердевания образованного расплава.

ИК-спектры всех образцов состоят из типичных для силикатных стекол полос поглощения в областях 460—470, 790—800, 1040—1080 см⁻¹ (рис. 4.3.3). В фульгурите на них наложены линии кристаллического кварца (523, 695, 780, 800, 1080 см⁻¹). По рентгеновским данным основной объем вещества тектитов и проплавленных участков фульгурита — рентгеноаморфная фаза. Из кристаллических фаз в составе тектитов, по рентгеновским данным, надежно диагности-

Таблица 4.3.2
**Полуколичественный спектральный анализ
 тектитов и фульгурита, мас. %**

Элемент	Фульгурит	Тектиты	
		1	2
Ti	0.3—0.6	0.2—0.5	0.3—0.6
P	<0.1	<0.1	<0.1
Mn	$(3-6)10^{-2}$	$(3-6)10^{-2}$	$(8-15)10^{-2}$
Zr	$(6-11)10^{-3}$	$(1-2)10^{-2}$	$(1-2)10^{-2}$
Ba	$(1-2)10^{-2}$	$(1-2)10^{-2}$	$(2-4)10^{-2}$
Zn	$(6-11)10^{-3}$	$(2-4)10^{-2}$	$(6-11)10^{-3}$
Cr	$(6-11)10^{-3}$	$(6-11)10^{-3}$	$(8-15)10^{-3}$
Co	$(2-5)10^{-3}$	$(8-15)10^{-4}$	$(2-5)10^{-3}$
Ni	$(2-5)10^{-3}$	$(6-11)10^{-4}$	$(8-15)10^{-3}$
Sr	$(3-6)10^{-3}$	$(3-6)10^{-3}$	$(6-11)10^{-3}$
Y	$(3-6)10^{-3}$	$(4-8)10^{-3}$	$(3-6)10^{-3}$
La	$(3-6)10^{-3}$	$(3-6)10^{-3}$	$(3-6)10^{-3}$
Sc	$<10^{-3}$	$<10^{-3}$	$<10^{-3}$
V	$(8-15)10^{-3}$	$(4-8)10^{-3}$	$(4-8)10^{-3}$
Be	$(1-2)10^{-4}$	$(3-6)10^{-4}$	$(3-6)10^{-4}$
Pb	$<6 \cdot 10^{-4}$	$<6 \cdot 10^{-4}$	$<6 \cdot 10^{-4}$
Ga	$(6-11)10^{-4}$	$(2-3)10^{-4}$	$(8-15)10^{-4}$
Mo	$(1-3)10^{-4}$	$(2-3)10^{-4}$	$(1-2)10^{-4}$
Cu	$(8-15)10^{-3}$	$(3-6)10^{-4}$	$(8-15)10^{-4}$

Примечание. Следы элементов Nb, Ce, Sb, W, Ge, Bi, Cd, Ag, Sn не выявлены.

руются кварц, кристобалит, полевые шпаты, гематит; в фульгурите — кварц и гематит. В периферийных частично расплавленных участках фульгурита присутствуют кристаллический кварц, полевые шпаты, гематит, пирит. Стеклообразное вещество фульгурита визуально неоднородно, вклад кристаллических фаз в него значительно выше, чем в тектитах, поэтому были проведены детальные электронно-микроскопические исследования сколов и приполировок различных частей фульгурита.

Расплавленная часть фульгурита представляет собой неоднородную темную массу с многочисленными белыми включениями — нерасплавленными остатками зерен кварца и по-

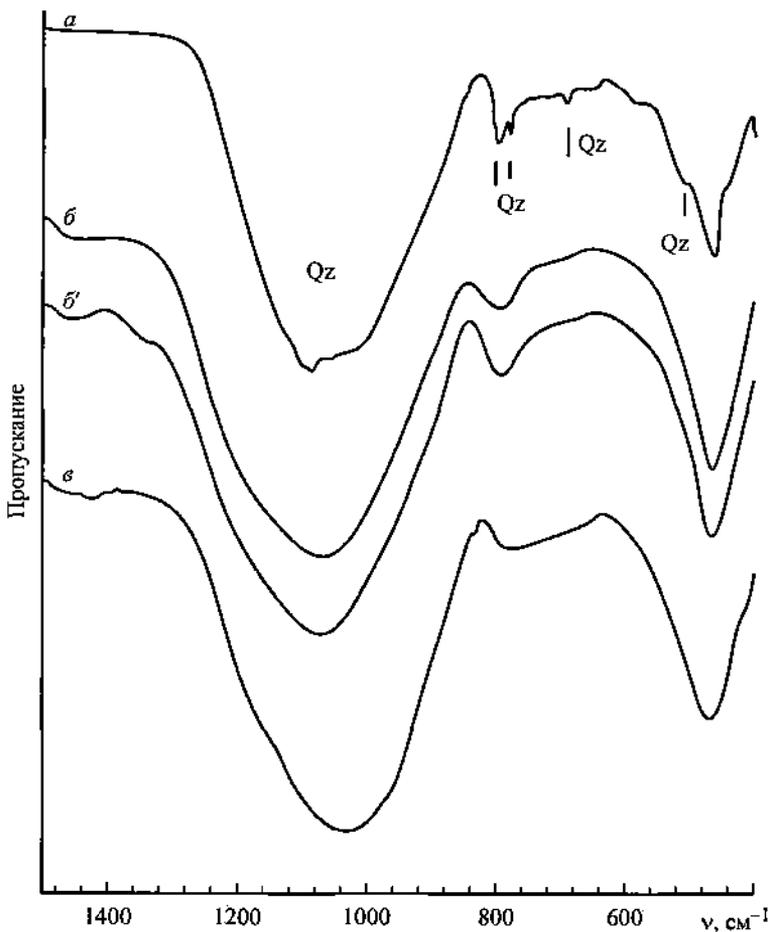


Рис. 4.3.3. Спектры ИК-поглощения расплавленного вещества фульгурита (*a*) и тектитов (*б*, *б'*). Для сравнения приведен спектр кварцевого стекла (*в*). Отмечены линии поглощения кристаллического кварца.

левых шпатов. Темный расплав насыщен многочисленными пузырьками, относительно крупными во внутренней части и очень мелкими при переходе к зоне контакта расплава с вмещающими породами. Пузырьки, очевидно, образовались вследствие декомпрессии расплава. Результаты многочисленных микронзондовых анализов показывают, что основная масса стеклообразного вещества фульгурита представляет собой застывший расплав полевошпатового состава (табл. 4.3.3). Отличия составов, определенных с помощью микронзонда и

Таблица 4.3.3.

**Микрозондовые составы
полевошпатовых расплавов фульгурита, мас. %**

Компонент	Точка 1	Точка 2
SiO ₂	50.8	54.8
Al ₂ O ₃	13.9	13.0
Fe ₂ O ₃	10.7	9.4
MgO	4.2	3.2
CaO	2.2	1.7
TiO ₂	1.5	1.3
Na ₂ O	2.4	2.3
K ₂ O	1.4	1.5
Сумма	87.1	87.2

химического анализа, заключаются прежде всего в пониженных содержаниях оксида кремния и повышенных содержаниях железа. Это связано в первую очередь со значительной долей в валовых пробах кристаллических частичек кварца и полевых шпатов.

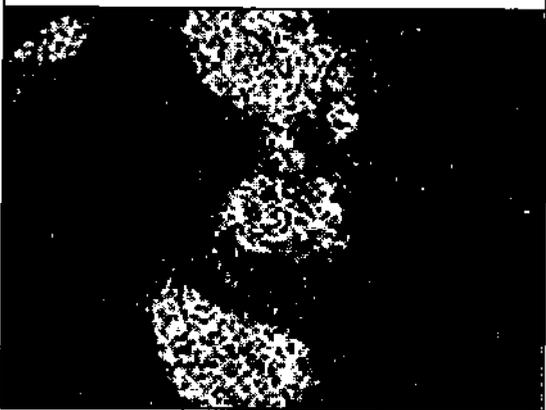
В основной массе расплава выявляются участки практически чистого кремнезема. Форма участков чистого кремнезема, наложенная сквозная трещиноватость свидетельствуют о том, что они представляют собой чистое кварцевое стекло, образовавшееся при плавлении присутствующих в породе зерен кварца (рис. 4.3.4). Встречаются также участки кремнезема с резко отличной от окружающего расплава морфологией (рис. 4.3.5). Они трещиноваты и, по-видимому, являются кристаллическим кварцем. Исходя из наличия в расплаве фрагментов как стеклообразного, так и кристаллического кварца, можно заключить, что температура расплава приблизилась к температуре плавления кварца (1700 °С).

На контакте с вмещающей породой состав фульгуритового стекла отличается очень высоким содержанием железа (рис. 4.3.6). Участками стекло сильно неоднородно. Оно состоит из чередующихся микроскопических (около 5 мкм) участков сложной формы, выполненных почти чистым кварцевым стеклом и стеклом с высоким содержанием железа (40—60 % Fe₂O₃). В этом неоднородном стекле присутствуют зерна TiO₂ и неидентифицированный Si-Ca-Al минерал (SiO₂ - 48.5 %, CaO - 34.6 %, Al₂O₃ - 5.5 %, Fe₂O₃ - 1.0 %).

SE_α, 255



SiK_α, 43



AlK_α, 26



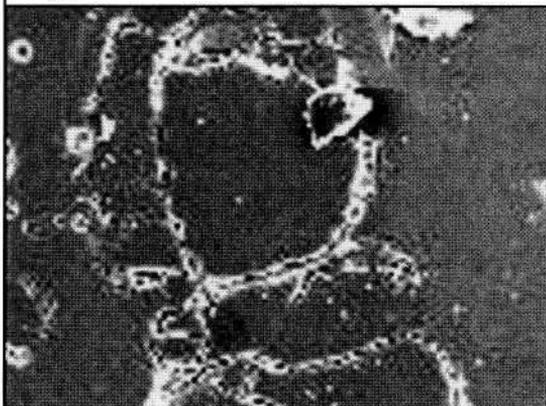
В участках, выполненных чистым кварцевым стеклом, обнаружено большое количество микронных включений, преимущественно Fe-Al состава, имеющих различную морфологию. Выделяются включения с хорошей кристаллографической огранкой, хотя они и находятся в зоне расплава. Это практически чистый сплав железа и алюминия с незначительной примесью магния (рис. 4.3.7). Самородные алюминий и железо в фульгуритах обнаруживали и ранее (Гончар и др., 1988; Копылова и др., 1988), их присутствие говорит об эффективности восстановительных реакций в продуктах плавления и испарения горных пород в канале молнии. Обнаруженные нами кристаллы Fe-Al состава имеют следы реберных форм роста, что свидетельствует о быстрой пост-расплавной кристаллизации включений из пересыщенного этими элементами силикатного расплава.

По всему объему стекла фульгурита рассеяны крупные (размером до 150 мкм) реликтовые минеральные включения. Насыщенность ими стекла растет к периферии фульгурита. Несмотря на то что включения находятся в расплаве, многие из них имеют правильные кристаллографические очертания. По своему составу и характерным тригональным формам они соответствуют гематиту Fe_2O_3 (рис. 4.3.6). В расплаве присутствуют также зерна гематита со следами частичного расплавления и испарения. Данные гематитовые зерна утратили свои кристаллографические очертания и приняли округлую форму с дендритовой каймой, что связано, вероятно, с процессом быстрого затвердевания расплава (рис. 4.3.8).

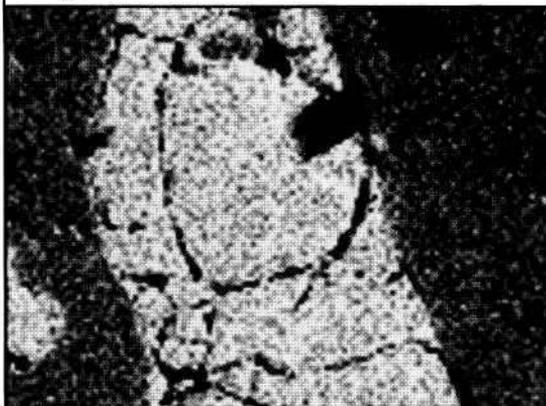
О высокой скорости остывания расплава свидетельствует также и наличие большого количества скелетных образований с составом, близким к FeO (вюстит), и с видимой тетрагональной симметрией. Вблизи остатков крупных кристаллов гематита происходит постепенный переход скелетных форм в идиоморфные кристаллы (рис. 4.3.9). Вюстит довольно часто обнаруживается в искусственных шлихах различных пород и имеет, скорее всего, техногенное происхождение (Юшкин, 1980). Обнаруженные в фульгурите скелетные формы кристаллов вюстита несомненно являются примером естественного образования минерала в результате разряда молнии на железосодержащие породы. Скелетные

Рис. 4.3.4. Участки кварцевого стекла (темные области на изображении SE) в полевошпатовом расплаве фульгурита.

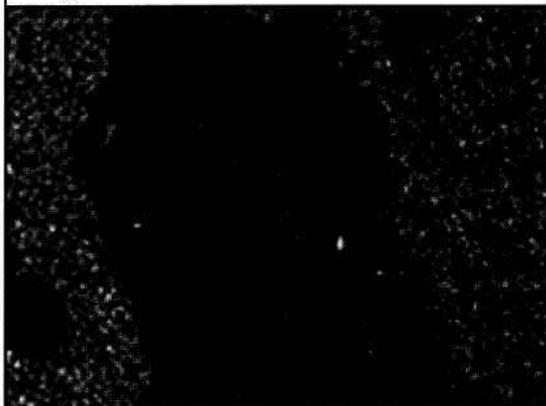
SE_α, 255



SiK_α, 70



AlK_α, 32



кристаллы вюстита образуются в фульгурите при распаде обогащенного железом расплава на фазе остывания. Очевидно, веществом для кристаллизации вюстита служили частично или полностью испарившиеся в расплав кристаллы гематита.

В одном из включений гематита, окруженном мелкими скелетными кристаллами вюстита, было идентифицировано зерно с составом, близким к монациту: Nd_2O — 38.95 %, La_2O_3 - 22.40, Ce_2O_3 - 15.85, P_2O_5 - 26.68, Fe_2O_3 - 4.43, SiO_2 - 3.07, CaO - 1.34, Al_2O_3 - 0.85 %. В полевошпатовом расплаве обнаружено кристаллическое зерно циркона: SiO_2 - 31.15 %, ZrO_2 - 67.86, Fe_2O_3 - 0.42, HfO_2 - 0.57 %. Обнаружен также единичный кристалл пирита в поре. По-видимому, пора образовалась в результате испарения кристалла. Стенки поры неровные, покрыты отслаивающимися тонкими пластинками.

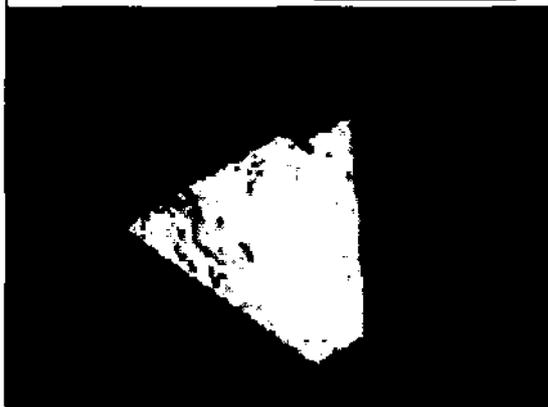
Известно, что в фульгурите могут появиться фуллерены при наличии на поверхности почвы зоны разряда молнии растительных остатков (Daly et al., 1993). Вопрос о зарождении фуллеренов из углеродистого вещества горных пород, по которым развивается фульгурит, остается открытым. Изученный нами образец фульгурита образовался по обогащенным углеродом породам, его содержание может достигать 0.3 %. Некоторую информацию о наличии углеродных соединений в фульгурите нам удалось получить с помощью микрозондовой КР-спектроскопии (Лютюев и др., 2000). Исследования выполнены совместно с Т. Н. Мороз (Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН, Новосибирск).

В спектрах КР, полученных с естественных поверхностей фульгуритового стекла, присутствуют широкие полосы в области 460, 800, 1100, 1340 и 1600 см^{-1} , на которые наложен ряд узких линий (рис. 4.3.10). Полосы в интервале частот 400—1200 см^{-1} , по-видимому, обусловлены колебаниями кремнекислородных тетраэдров в составе кварцевых и полевошпатовых компонентов стеклообразного вещества фульгурита. Высоочастотное крыло спектра в области 1200—1600 см^{-1} напоминает комбинацию полос в спектрах комбинационного рассеяния мелкодисперсных графито-

Рис. 4.3.5. Участки кристаллического кварца (светлые области на изображении SiK_α) в полевошпатовом расплаве фульгурита.

SE_α, 255

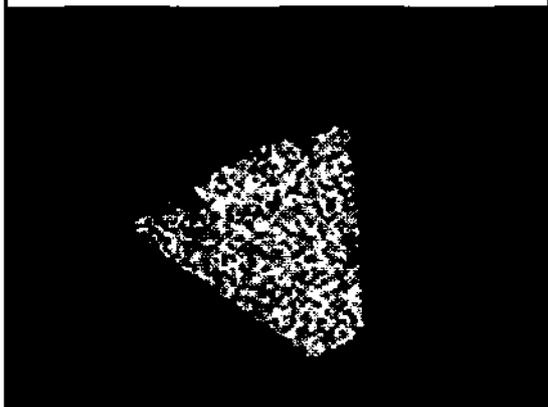
50 MKM



SiK_α, 62



FeK_α, 55



подобных форм углерода с разной степенью упорядоченности (рис. 4.3.10, б, б'). Основная полоса графита в составе фульгурита значительно уширена и смещена в высокочастотную область (от 1582 см^{-1} в синтетическом графите до 1590 см^{-1} в фульгурите). Это может быть вызвано наличием разупорядоченных структур между графитовыми слоями, а также остаточными деформациями самих графитовых слоев, сопутствующих процессу образования. Длинноволновое осложнение полосы 1360 см^{-1} , вероятнее всего, связано с наноструктурами алмаза. Узкие линии $1527, 1557\text{ см}^{-1}$, наложенные на широкие полосы графита, не могут быть отнесены ни к одному из обнаруженных в фульгурите минералов. В этой области спектров комбинационного рассеяния отмечены линии у ряда углеродных материалов, но их интерпретация до сих пор остается неясной (Cuesta et al., 1994; Zhao, Ando, 1998).

Кроме этих узких полос в спектрах комбинационного рассеяния фульгурита наблюдаются также слабые, плохо различимые на фоне шумов линии в области $1420\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. Следует заметить, что относительно широко распространенные и хорошо изученные фуллерены C_{60} в спектрах комбинационного рассеяния дают характерную серию узких пиков, наиболее интенсивный из которых попадает именно в эту спектральную область, располагаясь при 1470 см^{-1} или при 1458 см^{-1} в свободных от кислорода формах (Akers et al., 1993). В спектрах фуллеренов K_6C_{60} интенсивная линия наблюдается при 1430 см^{-1} (Денисов и др., 1988). Для фуллеренов $C_{120}O$, $C_{120}O_2$ данная линия располагается в этой же области и имеет максимум 1460 см^{-1} (Gromov et al., 1998). К настоящему времени разработаны схемы экстракции фуллеренов от C_{60} до C_{266} , но далеко не все разновидности классифицированы по спектрам комбинационного рассеяния (Parker et al., 1991). Учитывая сказанное, не следует полностью исключать наличие фуллеренов в изученном нами фульгурите. Ранее удавалось зарегистрировать фуллерены методом комбинационного рассеяния только в обогащенных образцах, однако возможное содержание углерода в имеющемся образце делает практически невозможным выделение и накопление достаточных для регистрации мето-

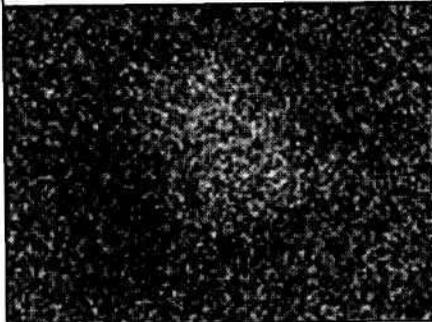
Рис. 4.3.6. Зерно гематита в расслоенном кварц-полевошпатовом стекле фульгурита.

SE, 255

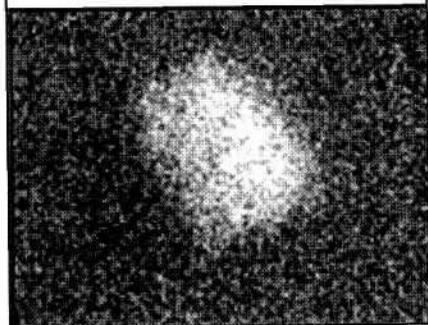
2 MKM



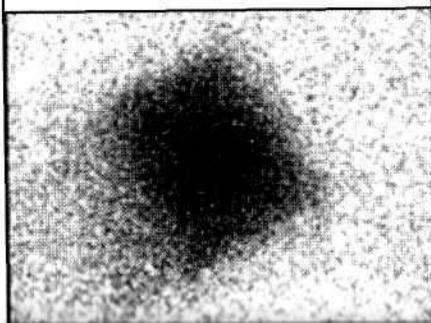
MgK_{α1}, 14



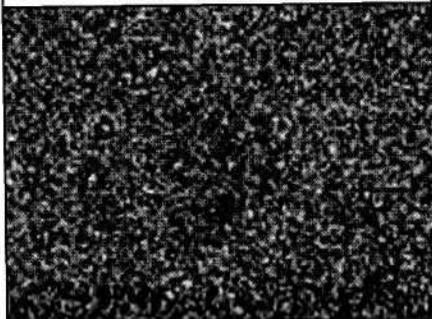
AlK, 42



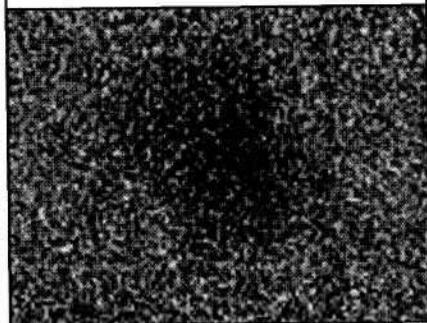
SiK, 64



KK_α, 13



CaK, 24



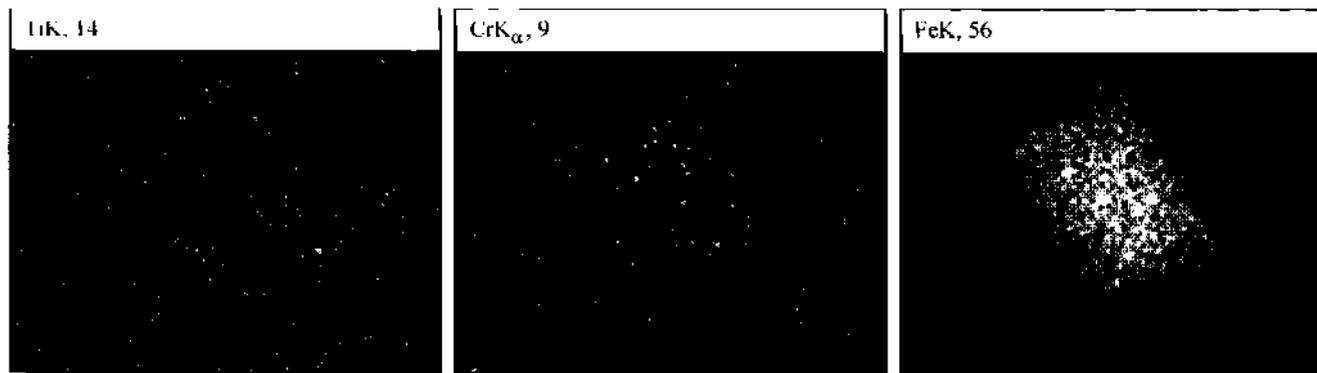


Рис. 4.3.7. Fe-Al новообразование в кварцевом стекле фульгурита.

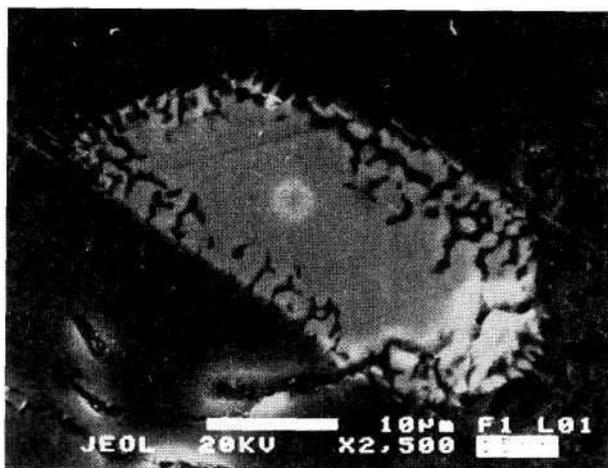


Рис. 4.3.8. Каплевидная форма гематита с дендритовой каймой.

дом комбинационного рассеяния количеств, например C_{60} или C_{70} .

По данным ЯГР (табл. 4.3.4), в силикатной части фульгурита и тектитов практически все железо представлено двухвалентной формой в различных структурных позициях. Аномально низкое значение доли трехвалентного железа является надежно установленным характеристическим признаком тектитов (Dunlop et al., 1998) и, возможно, фульгуритов. По данным ЭПР, прослеживаются отличия в формах локализации в веществе импактитов трехвалентного железа. Тектиты имеют типичные для силикатных стекол спектры ЭПР (рис. 4.3.11). В них наблюдается узкий компонент вблизи $g = 4.3$ и малоинтенсивная широкая линия с $g = 2.0$. Такой спектр наблюдается в стеклах, содержащих трехвалентное железо в позициях с сильным кристаллическим полем и большим ромбическим искажением: $D \gg hv$, $E/D = 1/3$ (Castner et al., 1960). Спектр ЭПР фульгурита содержит интенсивную широкую линию, центрированную около $g = 2.1$. На ее фоне наблюдается очень слабая линия с $g = 4.3$. Широкая линия с g -фактором около 2.1 обязана ферромагнитным кластерам ионов железа в составе различных микрофаз (Griscom, 1984). В фульгурите и тектитях, по данным рентгеновской дифракции и электронно-микроскопических наблюдений, основной железосодержащей фазой является гематит.

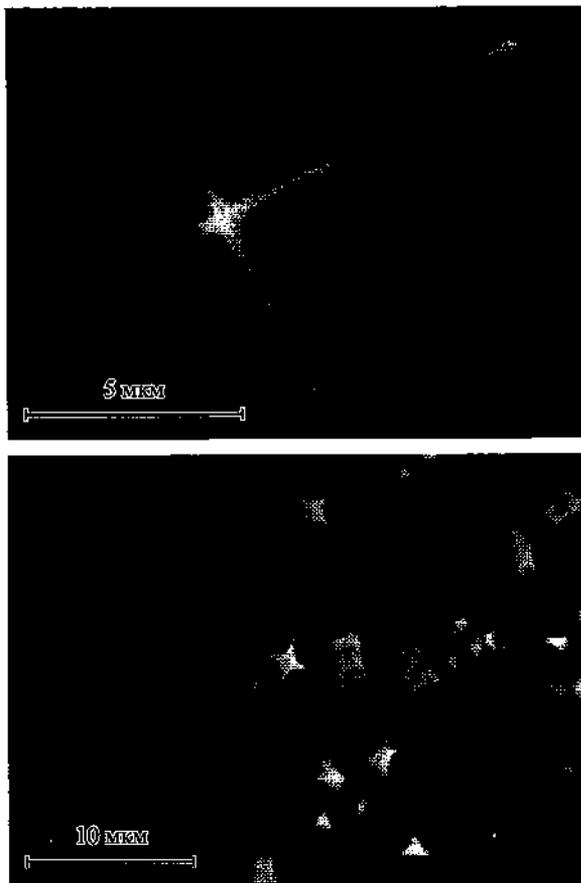


Рис. 4.3.9. Результат распада обогащенного железом полевошпатового стекла фульгурита: скелетные кристаллы вюстита (FeO) и картина их разрастания в идиоморфные кристаллы по мере приближения к остаткам гематита.

Если в порошкообразном препарате фульгурита выделить сильно и слабо магнитную фракции и проанализировать их отдельно, то можно заметить, что интенсивности линий $g=4.3$ в обеих фракциях примерно равны, а интенсивности широкого компонента $g=2.1$ сильно различаются (рис. 4.3.10). В немагнитной фракции линия $g=2A$ имеет более чем на порядок меньшую интенсивность. В тектитах, судя по интенсивности сигнала ЭПР с $g=2.1$, содержание кластеров трехвалентного железа еще на порядок ниже. С другой стороны, интегральная интенсивность ли-

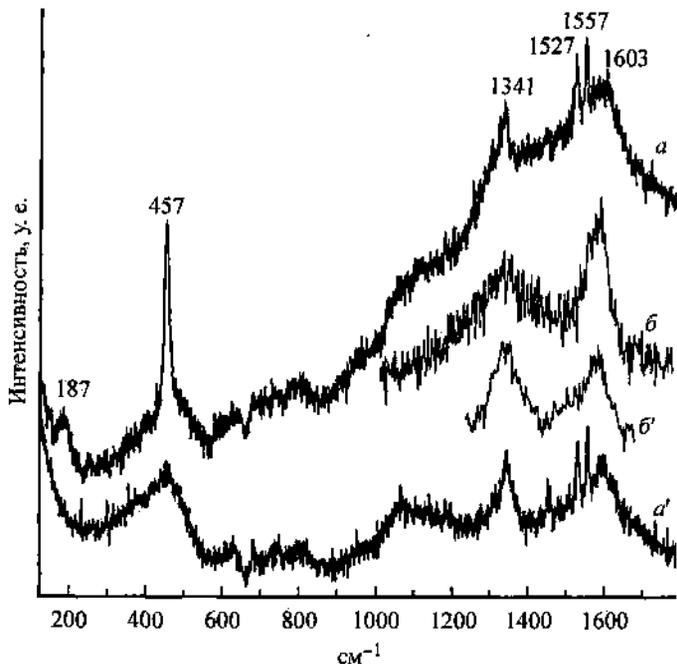


Рис. 4.3.10. Спектры комбинационного рассеяния (возбуждены линией 514.5 нм Ar^+ лазера) различных частей фульгурита (a , a' , получены на спектрометре Jobin Yvon T64000) и образцов синтетического графита (регистрация спектрометром Ramanog U1000): b — мелкодисперсный графит; b' — аас-синтетический турбостатный графит с 10–15 мас. % алмазной фазы получен из антрацита при pT -условиях, обеспечивающих синтез нанокристаллов алмаза размером 50–100 Е (образец А. Д. Афанасьева).

нии $g=4.3$, а следовательно, растворенное количество ионов трехвалентного железа в стекле тектитов примерно в 3 раза выше. Это показывает, что испарение гематита в силикатный расплав фульгурита не привело к его обогащению трехвалентными ионами железа. По данным электронной микроскопии, в результате испарения гематита в силикатный расплав произошло восстановление железа и формирование самостоятельной фазы вюстита.

Известно, что ударные процессы сопровождаются многочисленными окислительно-восстановительными превращениями, причем эти эффекты наблюдались как в природных астроблемах, так и в модельных экспериментах. О. И. Яковлев, Ю. П. Диков и М. В. Герасимов (1992) показали, что при

Таблица 4.3.4
Данные ЯГР по ионам железа в стеклах

Параметры дублетов	Фульгурит	Тектит 1	Тектит 2
$Fe_{O(I)}^{2+}$			
δ	1.1	1.09	0.96
Δ	1.95	1.59	1.75
Γ	0.42	0.33	0.44
$S, \%$	33.9	30.1	59.7
$Fe_{O(II)}^{2+}$			
δ	1.13	1.1	0.95
Δ	2.42	2.23	2.52
Γ	0.42	0.48	0.38
$S, \%$	30.4	47.8	19.2
$OFe_{O(III)}^{2+}$			
δ	1.05	0.61	0.68
Δ	1.41	1.89	1.59
Γ	0.55	0.36	0.35
$S, \%$	31.6	15.9	16.7
$OFe_{O(IV)}^{2+}$			
δ	0.32	0.26	0.24
Δ	0.8	0.79	0.83
Γ	0.36	0.47	0.43
$S, \%$	4.1	6.2	4.4
Fe^{2+}/Fe^{3+}	23.4	15.1	21.7

Примечание. δ — изомерный сдвиг, мм/с; Δ — квадрупольное расщепление, мм/с; Γ — ширина линии дублета, мм/с; S — площадь линии дублета, %. Изомерные сдвиги приведены относительно Co^{57} в нержавеющей стали.

ударном испарении вещества могут протекать как обменные окислительно-восстановительные реакции, так и реакции термовосстановления свободным кислородом. Аналогичные процессы проходят и при появлении фульгуритов, образующихся при разряде молнии на земную поверхность. Температура в канале молнии достигает 20000—30000 °С и

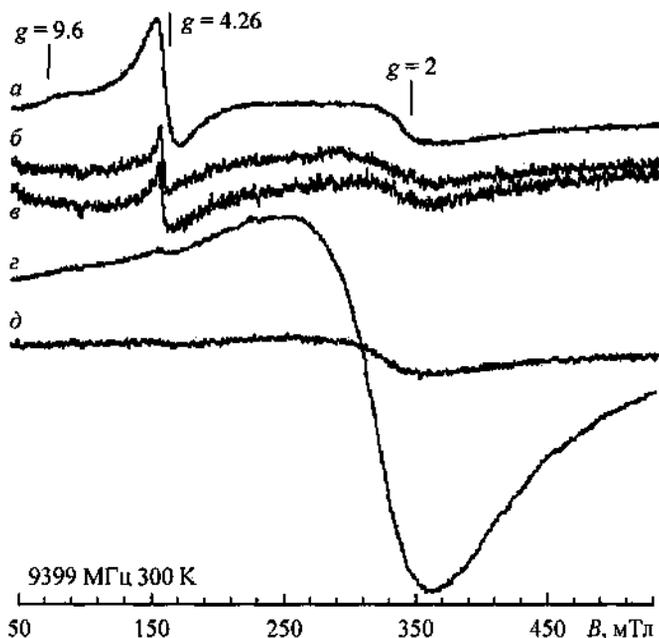


Рис. 4.3.11. Спектры ЭПР природных стекол.

a — силикатное стекло с микропримесью железа; *б, в* — тектиты; *г, д* — сильно и слабо магнитные фракции стеклообразного вещества фульгурита.

за 20—120 мкс падает до 8000°C, достигая в породе 3000°C (в нашем случае не менее 1700 °C). Высокая температура ионизированного газа создает в канале огромные давления (до 25 ГПа) (Копылова и др., 1988). Наибольший вклад в создаваемое давление вносят температурное расширение воды и ударные сверхзвуковые волны, распространяющиеся в породе или почве. По термодинамическим параметрам расплав фульгурита близок к расплаву тектитов, образующихся при ударе метеоритов.

Наличие процессов химического восстановления при формировании фульгуритов подтверждается обнаружением в них самородных железа и алюминия (Гончар и др., 1988; Копылова и др., 1988), а также обнаруженными нами Fe-Al кристаллами. Образование фазы FeO в исследованном нами фульгурите можно объяснить распадом кристаллов гематита в ходе его испарения и термического разложения ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \cdot \text{FeO} + \text{S O}_2$) с последующим удалением из расплава кислорода. Скелетные кристаллы, очевидно, образуются при

остывании и распаде неустойчивого расплава полевых шпатов и железосодержащих соединений в исходной породе.

В заключение отметим, что описанные разности природных стекол характеризуются сложным поликомпонентным строением, наличием разнообразных минеральных включений, углеродных фаз и представляют несомненный интерес в плане изучения их вещественного состава, перспективного для выявления редких и, возможно, новых минералов, идентификации условий их формирования и процессов трансформации исходного материала горных пород в результате экстремальных термодинамических параметров.

4.4. МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ В ТВЕРДЫХ И МЯГКИХ ТКАНЯХ ЗУБОВ ЧЕЛОВЕКА

Согласно литературным данным, список минералов в живых организмах к 1989 г. насчитывал до 62 наименований. Из них более 30 минеральных видов обнаружено в организме человека. Эти данные о биоминералах и их возможных парагенезисах, формирующихся в различных органах и тканях, свидетельствуют о том, что среди них доминирует апатит. Однако в литературе отмечается и недостаточность детальной минералогической изученности биоминеральных образований (Юшкин, 1991; Кораго и др., 1993; Пальчик, Столповская, 1998). В частности, не изучены еще многие кристаллические образования из твердых и мягких тканей зубов человека, поэтому исследование структуры, состава и свойств микроминералов, формирующихся в дентине, эмали и пульповой камере могут дать богатую информацию о парагенезисе физиогенных и новообразованных биоминералов.

При проведении исследований основное внимание было уделено составу и морфологии микроминеральных включений в зубной ткани. В исследуемых зубах было обнаружено около 10 необычных фаз.¹ Методами рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии были установлены такие минералы, как кварц, аморфный кремнезем, гидроксилapatит, цинкит, увэллит, арагонит сидерит, гематит, самородное железо, графит, углеподобные вещества и кристаллический сахар (табл. 4.4.1). Кроме выше названных минералов, в зубной ткани встречаются зерна полевого шпата и сложные смеси кварца и алюмосиликатов. Среди них резко преобладают

¹ Для исследования микровключений использовались зубы без пломбирочного материала.

Таблица 4.4.1

Состав и основные характеристики новообразованных микроминералов и кристаллических образований в твердых и мягких тканях зубов человека

Минерал	Химическая формула	Цвет	Внешний вид	Размер
Кварц	SiO_2	Бесцветный, белый, песочный, редко черный и розовый	Зерна округлые, неправильной формы, частично ограненные	1—300 мкм; до 1.5 мм
Аморфный кремнезем	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Желтый	Зерна округлые, неправильной формы	1—100 мкм
Микроклин	KAlSi_3O_8	Коричневый, серовато-белый	Конкреции неправильной формы	100—300 мкм; до 4 мм
Альбит	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$			
Гидроксилapatит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	Белый, бурый	Конкременты коралловидные, сферические	100—300 мкм
Карбонат-гидроксил-apatит	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4 \text{ CO}_3)_6\text{OH}_2$			
Витлокит	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$		Зерна ромбические	1 мкм
Увеллит	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Белый	Расщепленные розетки	100 мкм
Арагонит	CaCO_3	»	Сферические	
Ферригидраты	FeOOH		Вкрапления	1—10 мкм
Гематит	Fe_2O_3			

Таблица 4.4.1 (продолжение)

Минерал	Химическая формула	Цвет	Внешний вид	Размер
Самородное железо	Fe	Серебристый	Бесформенные массы	До 250 мкм
Сидерит	FeCO ₃	Черный	Зерна	
Цинкит	ZnO	Белый		
Гопеит	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	»	Сферические	100 мкм
Рудные элементы	Cr, Fe, Zn, Sn, Bi, Ni Al, Pb и др.	Серебристый, черный	Напыления	
Кристаллический сахар	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Белый, серый	Агрегаты из призматических кристаллов	До 4 мм
Угlistое вещество		Черный	Бесформенные, пористые образования	100 мкм

кварц (SiO_2) и гидроксилapatит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), содержащий карбонат-ион (Каткова и др., 2001). Эти минеральные новообразования наблюдаются на разных стадиях развития кариеса, парадонтите, пародонтозе, в функционирующих постоянных и молочных зубах. Они могут наблюдаться одновременно в одной пульповой камере.

Формы нахождения микроминералов довольно разнообразны. Характерным признаком для них является дисперсность в пределах 1–300 мкм. Основная часть кристаллических образований представляет собой самостоятельные зерна. Часто наблюдаются осколки неправильной формы, а также тонкие пленки на поверхности сколов дентина, сферические и кораллоподобные образования, замещающие мягкие и твердые ткани зуба. Наиболее богатый спектр микровключений характерен для пародонтозных зубов с клиновидным дефектом. В связи с тем что биоминеральные включения часто содержат в себе значительную долю легких элементов (H, C, N и O), невозможно точно определить обнаруженные минеральные фазы. Кроме того, они могут содержать несколько минеральных фаз одновременно.

Модификации кремнезема

Кварц (SiO_2) и другие модификации кремнезема довольно широко распространены в различных биоморфных системах. Образования кристаллических разновидностей кремнезема, в частности кристобалита, тридимита и кварца, выявлены и в растениях.

Согласно Д. А. Медина и его соавторов (Medina et al., 1981) впервые о мочевых камнях, содержащих оксиды кремния, упоминает Hammarsten в 1953 г. Они отмечают, что аморфный кремнезем в уролитах представляет собой микросферолиты, состоящие из разориентированных игольчатых кристаллов. Кремнийсодержащие отложения имеются также на органических волокнах камней. При исследовании 10 фосфатных мочевых камней методами РЭМ и микрондогового анализа в четырех из них они обнаружили кристаллы неправильной формы, содержащие кремний (Medina et al., 1981). В лимфатических узлах человека соединения кремния могут присутствовать в виде отдельных скоплений мелких зернышек кварца (Авцин и др., 1991). По результатам

исследований биоминеральных образований как аморфный, так и кварцеподобный кремнезем встречаются в мочевых камнях (Каримова и др., 2000; Потапов, Мороз, 2002).

При осмотре фрагментов эмали и дентина с помощью бинокуляра среди их сколов были обнаружены прозрачные округлые зерна размером 0.1—1.0 мм. Главные линии на рентгенограмме — 4.24; 3.34; 2.46; 2.25; 1.824 Å. Рентгеновскими методами было установлено, что в силикагеле формируются кристаллический кварц и аморфные образования оксида кремния. Для определения монокристалличности зерен кварца из тканей зубов проводилась съемка методом Лауэ на установке АРОС с применением FeK α -излучения. Было установлено, что образцы не являются дисперсными и состоят из одного или нескольких монокристаллов. На полученных лауэграммах кварца отсутствуют фрагменты дебаевских колец, величина и форма рефлексов характерны для кристаллитов с блочностью или искажениями кристаллической решетки.

Кварц выявляется, как правило, в каждом втором исследованном зубе. Надо отметить, что в зубах, пораженных кариесом, число зерен кварца в среднем составляет около десяти, а в зубах без кариозного процесса обычно наблюдаются единичные зерна.

Хорошо окристаллизованный кварц наблюдается как в виде неправильных обломков, так и в виде зерен округлой, угловато-окатанной формы (рис. 4.4.1). Зерна чаще всего бесцветны, прозрачны, но отмечаются также белый, песочный, изредка черный, розовый и фиолетовый цвета. Их средние размеры составляют 100—300 мкм. Из одного зуба без признаков кариозного поражения, но с клиновидным дефектом, было извлечено более полсотни зерен этого минерала. Они несут признаки растворения, не имеют типичной окантовки, хотя на них иногда и присутствуют плоские участки. Встречаются отдельные «границы» со штриховкой. На поверхности некоторых зерен кварца методом микрозондового анализа определены отдельные микровыделения железа, висмута, а также кальцийсодержащие пленки. Кроме того, при исследовании особенностей микроструктуры зубной ткани методом РЭМ были зафиксированы кремнийсодержащие отложения натечной формы в корневых каналах.

Заметим, что при изучении шлифов кварц выявляется редко. Дело в том, что его зерна приурочены к поверхности

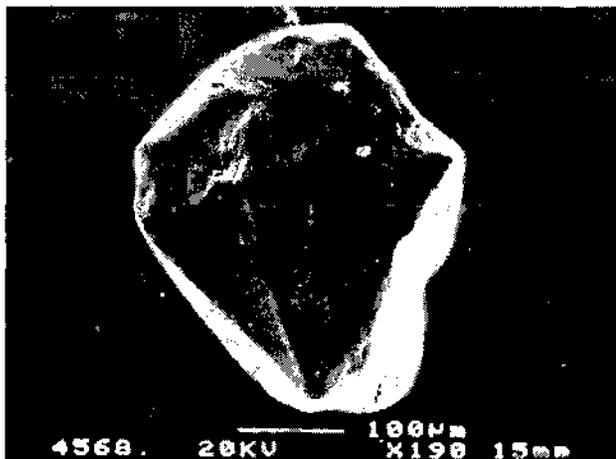


Рис. 4.4.1. Кварц гранной формы.

полости пульповой камеры и реже корневых каналов зуба. Они также могут формироваться непосредственно в самой дентине. При шлифовании зерна теряются, так как слабо закреплены органическим веществом. С помощью поляризационного микроскопа было также выявлено, что кварц встречается как в виде монокристаллов, так и сростков.

Эмиссионный спектральный анализ зубов показал, что содержание кремния в твердых тканях колеблется от 0.0001 (в корневом дентине) до 1 % в эмали. Как правило, для эмали характерны высокие концентрации этого элемента, тогда как для дентина — на порядок ниже при наличии зерен кварца. Однако отмечаются случаи, когда при низких концентрациях кремния в твердых тканях зубов наблюдается множество кристаллов кварца.

По-видимому, в зубах создаются условия для кристаллизации оксида кремния именно в виде кварца. Зародышами для кристаллов кварца могут служить как оксид кремния, содержащийся в пломбировочных материалах, зубных пастах, так и кремнийорганические соединения из тканей зубов.

В пульповой камере одного из пародонтозных зубов выявлены образования *аморфного кремнезема* ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Они представляют собой зерна неправильной формы желтоватого цвета размером около 100 мкм. По данным микрондового анализа, содержание кремния в них составляет 21—28 мас. % (в кварце — 44—49 мас. %). В качестве примесей фиксиру-

ются Na, P, Ca, Al и K. Кроме того, аморфный кремнезем присутствует в зубной ткани также и в виде прозрачных округлых зерен, что было подтверждено монокристалльной рентгеновской съемкой. При исследовании особенностей микроструктуры зубной ткани методами РЭМ и микрозондового анализа были зафиксированы кремнийсодержащие отложения натечной формы в корневых каналах.

Таким образом, полученные нами результаты исследований свидетельствуют о том, что соединения кремния могут накапливаться в зубной ткани как в виде кристаллической фазы, так и аморфных образований оксида кремния. Полагаем, что присутствие кварца в зубной ткани является не только одним из признаков разрушения зубов, но и фактором, способствующим их дальнейшей деструкции.

Каркасные алюмосиликаты

Полевые шпаты — наиболее распространенные в природе минералы. Они являются основными составляющими гранитов, габбро, гнейсов и других горных пород. К группе калиевых полевых шпатов относятся такие минералы, как ортоклаз, микроклин, санидин ($KAlSi_3O_8$). В них почти всегда калий частично замещен натрием, поэтому полевые шпаты называют калиево-натриевыми ($(K,Na)AlSi_3O_8$). Сингония триклинная. Установлено (Винчел, Винчел, 1953), что высокотемпературная фаза $KAlSi_3O_8$ смешивается во всех пропорциях с высокотемпературной фазой $NaAlSi_3O_8$, образуя санидин-барбьеритовую серию. Природные кристаллы ортоклаза и микроклина обычно содержат от 10 до 25 % $NaAlSi_3O_8$. Природный микроклин может содержать небольшие количества других молекул, например анортита $CaAl_2Si_2O_8$. Молекулы альбита и анортита могут образовывать гомогенные смешанные кристаллы в любых пропорциях. В итоге возникают плагиоклазы.

В литературе отсутствуют данные о формировании в организме человека минералов группы калиево-натриевых полевых шпатов. Зерна полевого шпата, извлеченные из полости зубов, под бинокулярной лупой часто трудно отличить от кварцевых. По результатам исследований нашей выборки можно сказать, что среди минералов этой группы наиболее часто встречается *микроклин*, который диагностирован

поляризационно-оптическим и рентгеновскими методами. Биогенный микроклин и альбит встречаются в виде бесцветных образований округлой формы. Под микроскопом при скрещенных николях наблюдается решетчатая структура кристаллов микроклина. Состав типичен для этого минерала (табл. 4.4.2). Зерна полевого шпата иногда достигают очень больших размеров (3x5 мм). В одном из исследованных зубов был обнаружен конкремент бурового цвета размером около 4 мм (рис. 4.4.2). На отдельных участках этого микроконкремента наблюдается зернистый рельеф поверхности. Рентгеновская дифрактограмма свидетельствует о наличии в нем кварца и калиево-натриевых полевых шпатов. Методами РЭМ и микрозондового анализа было установлено, что в одних точках преобладает оксид кремния (вероятно, кварц), в других — калиевые и натриевые полевые шпаты. В конкременте зафиксированы и пластинчатые вроски *альбита* (натриевый полевой шпат).

Хочется отметить, что воздействие высокой температуры (~500 °С) на зубы приводит к формированию в них различных новообразованных фаз. Например, после обжига в печи в зубной ткани возможно образование единичных стекловидных, белых сферических образований. Изначально они ошибочно были приняты за зерна кварца. На микроснимках хорошо различаются выступы и ажурная поверхность синтезированной фазы. Для идентификации минерала, сформированного в интактном пародонтитном зубе после воздействия высокой температуры, был использован микрозондовый анализ. Эмпирическая формула исследованного зерна определилась сле-

Таблица 4.4.2
Химический состав полевых шпатов
(по данным микрозондового анализа), мас. %

Состав	Оксиды				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO
Микроклин	63.21	20.56	16.48	0.88	Не обн.
»	65.96	22.44	16.33	Не обн.	» »
»	61.52	17.56	12.32	2.54	» »
»	60.94	20.57	16.44	Не обн.	0.33
Альбит + анортит	60.81	28.80	Не обн.	11.63	5.11
Альбит	65.34	21.04	» »	13.55	Не обн.

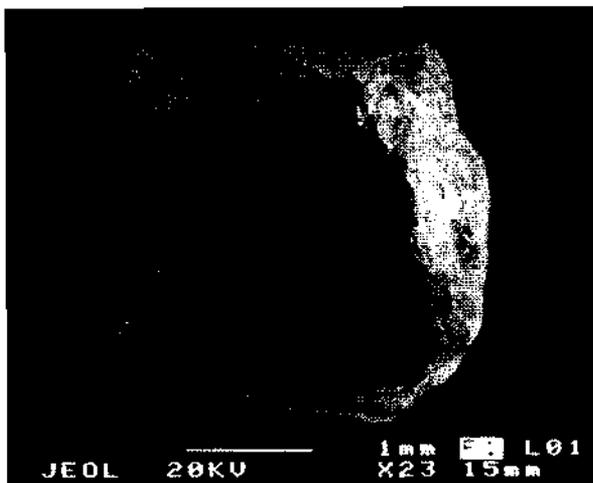


Рис. 4.4.2. Кварц-полевошпатовая конкреция. Общий вид.

дующим образом: $\text{Na}_{0.58} \text{Ca}_{0.24} \text{Mg}_{0.07} \text{K}_{0.06} (\text{Al}_{1.98} \text{Si}_{1.99} \text{S}_{0.14} \text{O}_8)$. Оказалось, что состав новообразованного минерала относится к разновидностям плагиоклаза — кальциево-натриевым полевым шпатам. Их существование объясняют проявлением гетеровалентного изоморфизма по схеме $\text{Na}^+ (\text{Si}^{4+}) \rightarrow \text{Ca}^{2+} (\text{Al}^{3+})$ (Булах, 1989).

Новообразованные фосфаты кальция

Анализ литературных данных и проведенные нами исследования свидетельствуют, что среди патогенных биоминералов и их возможных парагенезисов, формирующихся в различных органах человека, наиболее распространенным является апатит. Апатит в составе камней предстательной железы представляет собой сферические агрегаты размером 0.5 мкм, а в легких человека формируется в виде ксеноморфных зерен. В работе М. Павликовского (Pawlikowski, 1988) приводятся результаты исследований апатитсодержащих агрегатов, извлеченных из кровеносных сосудов. Размеры отдельных зерен достигают величины спичечной головки. Сферические образования кальциофосфатов размером от <1 до 4 мкм зафиксированы в тканях грудной железы (Poggi et al., 1998). Атомные отношения Ca/P в них варьируют от 1.76 до 2.48. Апатит мочевых камней образует глобулярные частицы, рел-

ко таблитчатые кристаллы (Каткова, 1996). Зерна выше перечисленных минеральных новообразований, как правило, представлены плохо окристаллизованным апатитом, содержащим группу CO_3 .

При исследовании зубов человека было установлено, что по распространенности в зубной ткани апатитсодержащие конкременты занимают второе место после кварца (Каткова и др., 2001). Патогенный апатит часто кристаллизуется в дентине коронки и корня, в корневых каналах и в камере пульпы в виде сферолоидов и коралловидных микроконкрементов размером от 0.5 до 5.0 мм (рис. 4.4.3). Такие образования медики называют *дентиклами* (Боровский и др., 1988) и полагают, что их формирование является защитной реакцией организма на внедрение микроорганизмов в камеру пульпы. В отличие от кварца, который легко выкрашивается при дроблении зубов, коралловидные новообразования апатита отделяются от дентина только после обжига зубов в печи. В парадонтитных зубах множество дентиноподобных конкрементов замещают мягкие ткани пульпы. Среди них выделяются полупрозрачные зерна беловатого или бурого цвета. Морфология поверхности этих образований может быть самой различной. В одних случаях это глобулярная структура или волокнистая с выступами, в других — дентиноподобная, т. е. на поверхности имеются многочисленные поры. На одном из исследованных образцов спутанные волокна можно интер-

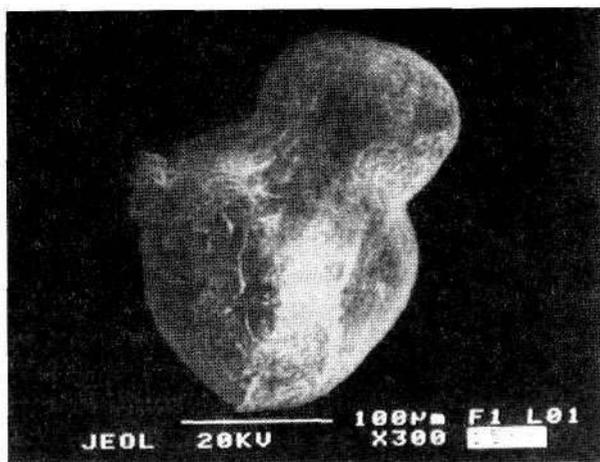


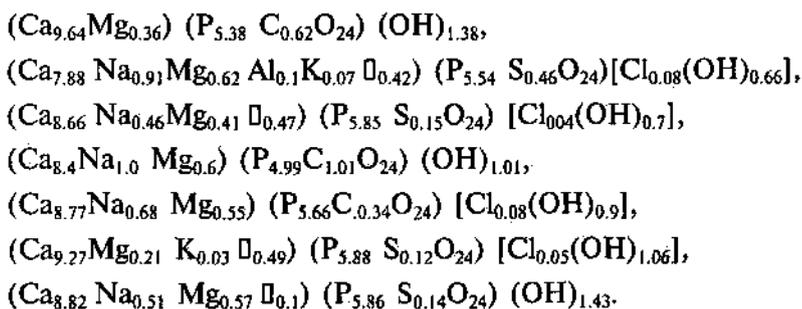
Рис. 4.4.3. Кальциофосфатный конкремент. Общий вид.

претировать как гифы грибковой микрофлоры. Актиномицеты, или лучистые грибы, всегда присутствуют в полости рта.

При исследовании шлифов, изготовленных из молочных и постоянных зубов человека, было выявлено, что сферолоиды имеют зональное или сферолито-зональное строение, иногда обнаруживают яркие цвета интерференции. В скрещенных николях при вращении столика микроскопа наблюдается непогасающий темный крест, который меняет свое положение.

Нередко, апатитсодержащие сферолоиды, извлеченные из зубной ткани, рентгеноаморфны. Их идентификация затрудняется также при наличии примесных минералов. Рентгеновским методом хорошо окристаллизованный апатит диагностируется как гидроксилapatит по характерным линиям 3.43, 3.16, 2.81, 2.30, 1.993, 1.899, 1.784 Å. Как правило, ИК-спектры сложны и указывают, что конкременты имеют полиминеральный состав. Среди них можно выделить спектры, где относительная интенсивность полос при 1040 см^{-1} и дублета при 565 и 603 см^{-1} значительно выше, чем на спектрах дентина зубов (полосы поглощения более уширенные). Интенсивности полос поглощения, соответствующие карбонатным и фосфатным ионам, также варьируют. На отдельных ИК-спектрах кальциофосфатов наблюдаются полосы, характеризующие различные колебания C_2O_4 (рис. 4.4.4).

Микрозондовым анализом на поверхности конкрементов определены примеси натрия, серы, магния, кремния и следовые содержания хлора. Атомные отношения Са/Р варьируют от 1.42 до 1.78. В структуре апатита патогенных конкрементов характерным является частичное изоморфное замещение в тетраэдрических позициях ионов фосфора ионами серы. Химический состав апатитов, по данным микрозондового рентгеноспектрального анализа, соответствует следующим формулам (П — вакансия):



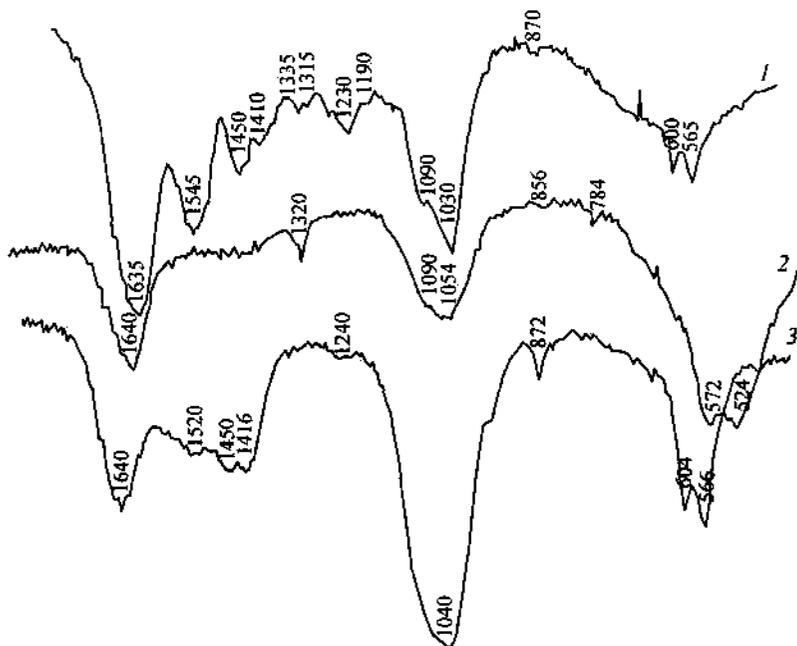


Рис. 4.4.4. ИК-спектры поглощения фосфатных конкрементов, сформированных в полости зубов.

1 — фосфатный микропарагенезис; 2 — оксалатфосфат; 3 — карбонат-апатит.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют, что кристаллохимические формулы апатита конкрементов соответствуют Са- и Р-дефицитным карбонатным и бескарбонатным апатитам. Частичное замещение фосфатной группы $(\text{PO}_4)^{3-}$ сульфатной $(\text{SO}_4)^{2-}$ в апатитсодержащих конкрементах сопровождается замещением Ca^{2+} на Na^+ и Mg^{2+} .

На поверхности дентинных канальцев методом РЭМ были обнаружены минеральные агрегаты кальциофосфатов различной морфологии размером около 50 мкм. Некоторые из них образованы беспорядочно ориентированными игольчатыми кристаллами, атомное отношение Са/Р в них составляет 1.466. На деструктивных участках эмали обнаруживаются включения ромбических кристаллов, состав которых близок *витлокиту*. Ряд исследователей указывают на присутствие этого минерала в эмали зубов (Боровский и др., 1988, 1991).

Металлические выделения

Для интактных зубов, покрытых железной коронкой, характерным является накопление металлических соединений в виде каплевидных вкраплений размером 1—2 мкм или в виде пленок на поверхности дентина корневых каналов и полости зуба. В составе металлических выделений микросондовым методом определены такие элементы, как Cr, Fe, Zn, Sn, Bi, Ni. Содержание висмута в отдельных точках может достигать 83 мас. %. В интактных зубах без железной коронки формируются окалины, в составе которых обнаружены Al, Fe, Sn, Pb. При локальном определении содержание олова и железа может составлять более 60 мас. %. При исследовании минеральных включений методом РЭМ было замечено, что на поверхности новообразованных микроминералов в единичных случаях можно обнаружить выделения золота (размер частиц составляет 1 мкм), самородного серебра, а также выделения с редкоземельными элементами (Ce, Nd, La).

Соединения железа. В природе самородное железо встречается редко в двух полиморфных модификациях — феррит (α -Fe) и тэнит (γ -Fe) (Булах, 1989). Обе модификации железа, являющиеся основными составными частями железных и железокремнистых метеоритов, обнаружены в земных и лунных базальтах. Феррит выявлен в минералах различных горных пород в виде каплевидных включений. Содержание никеля в нем составляет от 0.2 до 5—8 %, кроме того, встречаются примеси Co, Si, C и S. При исследовании фитошлихов было установлено (Ковалевский, 1996), что список биогенных минералов в растениях включает самородное железо. В литературе описываются случаи отложения железа в тканях легких. Сидероз нередко возникает у шахтеров, участвующих в разработке красных железных руд. В медицинской практике выявлено тканевое «ожелезнение», которое наблюдается при пропитывании некоторых тканей мозга коллоидным железом (Авцин и др., 1991).

При исследовании новообразованных минералов, сформированных в твердых и мягких тканях зубов, рентгеноструктурным анализом идентифицированы: *сидерит* (FeCO_3), *гематит* (Fe_2O_3). Фаза типа *гетита* (FeOOH) на РЭМ-изображениях обычно наблюдается в выделениях неправильной формы размером до 10 мкм. В трех из исследованных зубов обнаружено *самородное железо*. Среди них два полуретини-

рованных зуба (зубы «мудрости») являются интактными, а третий удален по ортодонтическим показаниям (пациенту 14 лет). По данным спектрального приближенно количественного анализа, содержание железа в твердых тканях исследованных зубов составляет тысячные доли процента как в эмали, так и дентине.

Микровыделения железа, извлеченные из полости зуба, представляют собой агрегированные частицы неправильной формы, серебристого цвета, линейный размер которых составляет 250 мкм и более. Методом РЭМ и микронзондового анализа в составе одной из них обнаружены включения, содержащие кремний до 44 мас. %, в другой присутствует фаза органического состава со следовыми содержаниями Са, Р, Мп и Si.

Установлено, что увеличение содержания железа в организме человека приводит к накоплению его в различных органах и тканях в виде ферритина или гемосидерина. К белкам, содержащим негемовое железо, относятся ферритин, трансферрин и гемосидерин. В ферритине (растворимой и активной фракции) содержание железа со степенью окисления +3 составляет около 20 %, причем цепи неорганического полимера $O=Fe-OH...O=Fe-OH...$, иногда содержащие фосфаты, находятся между пептидными цепями белковой части, а атомы железа имеют координационную связь с атомами азота пептидных групп. Гемосидерин — аморфное и малорастворимое вещество бурого цвета, содержащее 50 % железа от его массы. Полагают (Авцин и др., 1991; Березов, Коровкин, 1998), что гранулы гемосидерина формируются за счет агрегации молекул ферритина.

На наш взгляд, может существовать множество вариантов восстановления самородного железа из биогенных соединений железа. Хорошо известен повреждающий эффект оксида углерода (II) на гемоглобин с образованием легко распадающегося соединения карбонил-гемоглобина $HbCO$ (Ершов, 1989). Аналогично, ферритин, подвергнутый протеолизу, способен образовать легко распадающееся соединение с карбониллом $[Fe(CO)_5]$, подобно гемоглобину. При его разложении выделяется железо без примесей. Можно также предположить, что в полости зуба в качестве восстановителей для окисленных соединений железа могут быть и перекись водорода и соединения кремния в зависимости от химико-физических параметров *in vivo*.

Соединения цинка. Методами ИК-спектроскопии и дифрактометрии идентифицированы *цинкит* (ZnO) и *гопеит* ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$). Минерал цинкит, сформированный в интактном зубе в срастании с кварцем, представляет собой кристаллическое образование белого цвета. Гопеит представлен в виде округлых образований белого цвета размером около 100 мкм.

В тканях корневого дентина фиксируется *сульфатофосфаты* Ca-Zn. Среди новообразованных фосфатных микроминералов в ткани дентина распространены водные *ортофосфаты* Zn. На РЭМизображениях эти образования наблюдаются в виде рыхлых гелеобразных пленок без четких границ.

Соединения алюминия. Среди сколов одного из молочных зубов обнаружена друза, состоящая из зерен с кристаллоподобными очертаниями. Содержание Al в них достигает 60 мас. %. Кроме того, на этих кристаллах фиксируются множественные выделения, содержащие Ti, Zr, Ca.

По данным Е. В. Боровского с соавторами (1988), в двадцатом столетии к самым распространенным пломбировочным материалам для постоянных пломб относились фосфатный и силикатный цементы. Они являются продуктом тонкого измельчения фриты. Как фосфат-, так и силикатцементная масса образуются при замешивании порошка и ортофосфорной кислоты. К новому поколению пломбировочных материалов относятся композиты, созданные на основе акрилэпоксидного связующего — эвикрол, акрилоксид, карбодент, консайз. Основным наполнителем композитов служит измельченный кварц, размер частиц которого составляет 10—45 мкм. В современных композитах размер частиц наполнителя составляет доли микрона. Например, гибридный композит MEDSTAR COMPO-KIT содержит 74 % ультратонкого бариевого стекла и 3 % пирогенного кремния (средний размер частиц 0.7 мкм). В качестве каналозаполняющих средств используются смеси, содержащие 8.3 % ZnO , 75.8 % TiO_2 , 10 % $BaSO_4$.

Принимая во внимание состав пломбировочных материалов зубных паст, мы допускаем возможность их влияния на формирование микролитов как в дентине, так и в полости зубов.

Кристаллические образования органического происхождения

Уэвеллит ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) — одноводный оксалат кальция, в природе встречается главным образом в осадочных породах, содержащих органическое (сингенетическое или миграционное) вещество (Зузук, Павлишин, 2002). В литературе есть указания на находки уэвеллита в гидротермальных урановых месторождениях (Галимов и др., 1975). Этот минерал широко распространен в растительных тканях. По данным Е. И. Парфеновой и Е. А. Яриловой (1962), А. Л. Ковалевского (1993), оксалаты кальция интенсивно накапливаются в них от весны к осени как в виде отдельных кристаллов различной морфологии, так и в виде инкрустаций в клеточных стенках. Кристаллические образования оксалата кальция идентифицированы в патологически измененных тканях грудной железы (Poggi et al., 1998). На основании анализа литературных данных и наших исследований можно сказать, что среди уролитов на долю оксалатов (уэвеллита и уэдделлита) приходится около 67 % (Каткова, 1996). Уэвеллит в шавелевокислых камнях является преобладающей фазой. Одноводный оксалат кальция в мочевых камнях встречается в виде сферолитов или налегающих друг на друга тончайших пластинок, при разрастании которых возможно образование красивых розеток. В редких случаях одноводный оксалат кальция в уролитах наблюдается в виде индивидов или параллельных сростков.

При исследовании минеральных микровключений из зубной ткани методом РЭМ и микрозондового анализа были обнаружены кальцийсодержащие кристаллы, вероятно, одноводного оксалата кальция (уэвеллита), которые диагностированы по морфологическим особенностям сростков. В виде отдельных зерен, по-видимому, они встречаются довольно редко и зафиксированы только в трех из всех исследованных зубов. Эти образования молочного цвета размером около 100 мкм имеют вид розеток. Для кристаллов уэвеллита, формирующихся в пульповой камере зуба, характерно сложное двойникование и сильное расщепление. Содержание Са в них составляет 21 ± 2 мас. %, что согласуется с экспериментальными данными (Каткова, Янулова, 2000). В качестве примесей в них зафиксированы алюминий, кремний, фосфор. Кальцийсодержащие выделения наблюдаются в области

цемента зубов (корневая область). Они представляют собой сложные сростки кристаллов ромбического облика. Оксалаты кальция встречаются также в виде сферических образований диаметром более 10 мкм, сложенные в свою очередь из индивидов размером около 1 мкм. Большая часть кристаллов в агрегате сдвойникова. Принимая во внимание, что уrolиты имеют в основном бактериальный генезис, ранее нами были предприняты попытки получения в эксперименте кристаллов уэвеллита и уэдделлита при участии ряда микроорганизмов в гелевой среде. Отдельные зерна оксалата кальция (рис. 4.4.5), извлеченные из зубной ткани, морфологически не отличались от уэвеллита, полученного экспериментальным путем в гелевой среде при участии микроорганизмов (Каткова, Янулова, 2000).

Кристаллические новообразования сахара. Тростниковый сахар является первым органическим соединением, выделенным в химически чистом виде. Человек и животное не способны синтезировать сахара, они получают углеводы с пищей. Только в растениях осуществляется полный синтез Сахаров из атмосферного диоксида углерода и воды в процессе фотосинтеза. Дисахарид сахароза накапливается в больших количествах в сахарной свекле и сахарном тростнике. Установлено (Березов, Коровкин, 1998), что в организме человека и животных содержание углеводов составляет не бо-

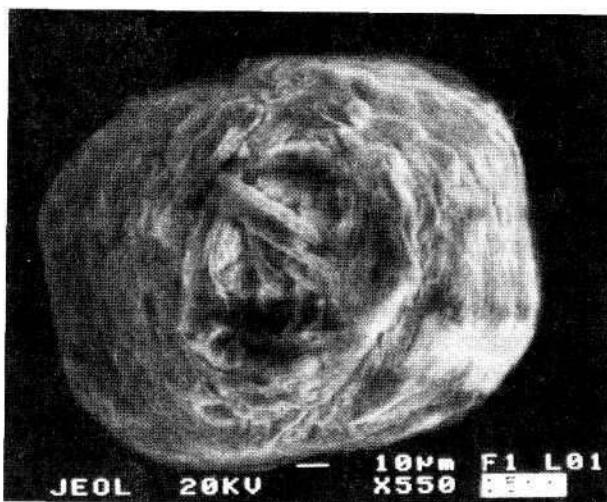


Рис. 4.4.5. Зерно оксалата кальция. Общий вид.

лее 2 % от сухой массы тела, а в растениях на их долю приходится до 80 % от сухой массы.

При исследовании методом ИК-спектроскопии новообразованных минералов, извлеченных из зубной ткани человека, в двух случаях нами был идентифицирован сахар. ИК-спектры исследованных образцов имеют набор и конфигурацию полос идентичный спектру кристаллического сахара (рис. 4.4.6).

При исследовании сколов интактного пародонтозного зуба (третьего внизу слева, обр. 70; пациенту 70 лет) был обнаружен кристаллический сросток призматических кристаллов белого цвета. Его линейный размер составлял 14 мм. Под бинокулярной лупой он не отличался от кристаллов сахарного песка. Изначально эта находка была воспринята как загрязнение, случайно оказавшееся в поле зрения под бинокулярной лупой. В исследуемом зубе, кроме того, были выявлены чешуйчатые образования, в различных точках которых методом микрозондового анализа зафиксированы соединения металлов Ca (3.58 %), Mg, Al, Mn, Fe, Pb и Sn (до 60 %), а также P (0.47 %) и Si (до 13 %).

Во втором случае образец новообразованного сахара по внешним признакам отличался от кристаллов сахарного песка. Из интактного полуретенированного зуба (восьмого внизу справа, обр. 196; пациенту 30 лет) были извлечены хрупкие осколки глянцевато-серового цвета (рис. 4.4.7). Линейный размер одного из осколков составлял 1.2 мм. Новообразованный сахар представлял собой агрегат, состоящий из сдвойникованных призматических кристаллов. На РЭМ микросним-

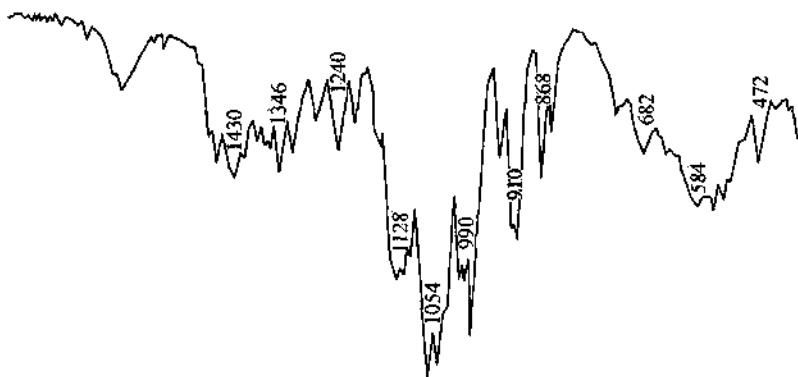


Рис. 4.4.6. ИК-спектр новообразованного сахара.

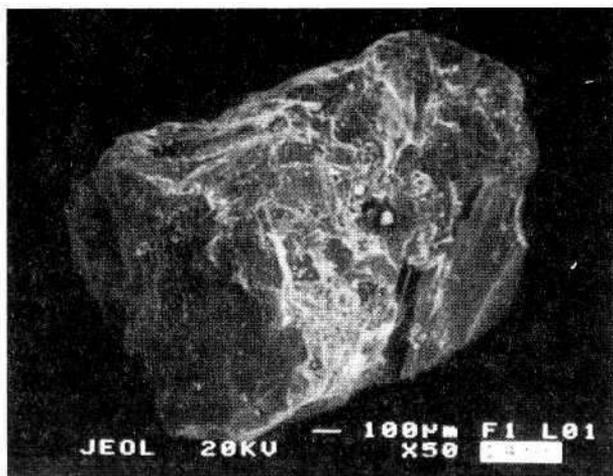


Рис. 4.4.7. Кристаллический сахар из полости зуба.

ках хорошо визуализируется морфология поверхности агрегата. Из исследуемого зуба было также извлечено множество мелких кристаллов кварца.

Как известно, обычный пищевой сахар, т. е. сахароза ($C_{12}H_{22}O_{11}$), состоит из одного остатка *D*-глюкозы и одного остатка *D*-фруктозы ($-\alpha$ -глюкопиранозил-(1 → 2)- β -фруктофуранозид). Синтез олигосахаридов осуществляется в результате превращения одного олигосахарида в другой без создания гликозидных связей либо с построением гликозидных связей из моносахаров. Сахароза кристаллизуется без кристаллизационной воды. Она исключительно легко гидролизуется в кислом растворе с образованием смеси из равного количества глюкозы и фруктозы (инвертный сахар) (Березов, Коровкин, 1998).

Основными механизмами поступления (транспорта) минеральных веществ через биологические мембраны в эмаль являются процессы осмоса. Перенос вещества осуществляется благодаря градиентам концентрации и электрического потенциала. Механизм проникновения органических соединений в эмаль зуба не совсем ясен. Экспериментально было установлено (Боровский, Леонтьев, 1991), что если поверхность зуба покрыть высококонцентрированным раствором сахара, то осмотическое давление может достигать 50 атм. Через два часа после нанесения на поверхность эмали *D*-глюкозы она проникает на всю глубину эмали и попадает в дентин.

Из Сахаров через биологическую мембрану глюкоза переносится лучше, чем фруктоза.

Формирование кристаллического сахара можно представить следующим образом. Расщепление сахарозы начинается в полости рта под действием амилазы слюны. Моносахара в большей степени в виде D-глюкозы в процессе диффузии через дентино-эмалевое соединение попадают в дентин, а затем в полость зуба. D-глюкоза легко может изомеризоваться в D-фруктозу в присутствии ферментов и при рН, равном 6. Присутствие новообразованного кварца и сложных силикатов в исследованных зубах свидетельствует о снижении щелочности в среде кристаллизации. Полагаем, что синтез новообразованного сахара происходит с созданием гликозидных связей моносахаров глюкозы и фруктозы. Кристаллизация осуществляется в вязкой среде в режиме молекулярной диффузии.

В связи с высокой растворимостью сахара можно объяснить, почему кристаллизация сахарозы не является распространенным процессом в тканях зубов, несмотря на его большое содержание в продуктах питания.

Как в тканях дентина, так и в пульповой камере формируются *кристаллические образования органического происхождения*. Стеклоподобные органические кристаллы имеют шаровидные, цилиндрические формы размером около 100 мкм. Они состоят из легких элементов, если не принимать во внимание примеси, например Са (0.7-0.8 %), К (1-5 %), Р (0.7—8 %), S (0.3 %), Mg (0.2 %), поэтому сложно определить их фазовый состав. Привлекательно выглядят редкие булевидные образования темно-оранжевого цвета, напоминающие бусинки янтаря.

Современная хвойная пыльца — фосс依ия зубов

При исследовании фрагментов эмали и дентина с помощью бинокля среди их сколов были выявлены мельчайшие округлые образования светло-желтоватого цвета. Их линейные размеры составляют около 0.1 мм. С целью идентификации данных включений было проведено исследование нескольких зерен методом растровой электронной микроскопии и микрозондового анализа. Изображения на РЭМ снимках были интерпретированы как современные пыльцевые

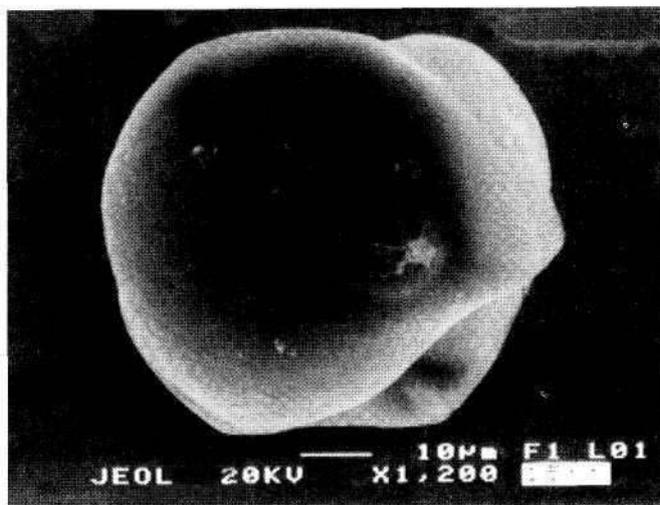


Рис. 4.4.8. Образование, интерпретируемое как пыльца хвойных растений.

зерна хвойных растений. Данные образования имеют различную морфологию. Среди них встречаются удлинённо-эллиптические и округлые формы с мелкогранулярной или бугорчатой поверхностью. Размеры гранул составляют менее 1 мкм. Для пыльцы характерным является наличие одного или двух воздушных мешков, с бороздками или без них (рис. 4.4.8). Полагаем, что зерна, попадая в полость рта, застревают в области шейки зуба.

Микронзондовым анализом был определен химический состав двух зерен. По результатам анализа в одном из них концентрация магния составляет 0.55, фосфора — 0.91, серы — 0.97, калия — 0.63, кальция — 0.1 мас. %. Состав второго зерна отличается очень высоким содержанием калия, достигающим 5.05 мас. %.

При изучении шлифов, изготовленных из зубов человека, с помощью светового микроскопа в одном из них также были обнаружены идентичные образования, по размерам и формам соответствующие пыльцевым зернам. Эти образования оказались фоссиллизированными в периодонте между корнями постоянного моляра. Зуб (нижний шестой справа) был удален у человека (возраст 33 года) с диагнозом обострение хронического периодонтита.

Обнаруженная нами пыльца сем. Pinaceae — среди сколов эмали и дентина нередкое явление при исследовании **зубов**.

И хотя вероятность артефактов при работе с объектами микронных размеров велика, считаем, что необходимо сообщить об имеющихся сведениях. Находка современных пыльцевых зерен хвойных растений в периодонте человека еще раз подтверждает тесную взаимосвязь организмов с объектами и процессами, происходящими в окружающей среде его обитания.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сказать, что пополнился список минералов, формирующихся в организме человека: это минералы из группы полевых шпатов (альбит, микроклин), самородное железо, цинкит.

Установлено, что наряду с кварцем и гидроксилapatитом в дентине и в полости зуба формируются уэвеллит, арагонит, графит, сидерит, гематит, гопеит и кристаллический сахар. Кроме того, встречаются сложные смеси кварца и алюмосиликатов и кристаллические образования органического состава. Среди новообразованных микроминералов в твердых и мягких тканях зубов преобладают кварц и карбонатгидроксилapatит. Соединения кремния могут накапливаться в зубной ткани в виде как кристаллической фазы, так и аморфных образований гидратов оксида кремния. Фосфатсодержащие конкременты имеют полиминеральный состав. В дентине распространены микролиты, содержащие фосфаты и сульфаты цинка. Независимо от наличия металлической коронки, часто происходит накопление металлов в твердых и мягких тканях зубов человека. Состав пломбировочных материалов и зубных паст тесно связан с типом микроминеральных включений, сформированных как в дентине, так в полости интактных зубов.

4.5. МИКРО- И НАНОРАЗМЕРНЫЕ БАКТЕРИАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ МАРГАНЦЕВЫХ АГРЕГАТОВ

Роль биогенного фактора в процессе минералообразования в последнее время широко обсуждается с различных позиций. Микроорганизмы рассматриваются, во-первых, как «накопители» элементов, необходимых для формирования ряда минералов в определенных условиях, во-вторых, изучается их воздействие на вещество минералов в результате образования биопленок на поверхности последних, в-третьих, микроорганизмы сами формируют некоторые минералы в процессе своей жизнедеятельности, не вызывая сомнений и существенное влияние микроорганизмов на процессы выветривания. Оксиды марганца — это одни из наиболее важных в практическом значении объектов, в образовании и трансформации которых активную роль играют микроорганизмы.

Многие минералы марганца, особенно их тонкодисперсные оксиды, отличаются низкой степенью структурной упорядоченности, неустойчивостью структур. Для них характерны как взаимные фазовые переходы, так и трансформационные преобразования с возникновением новых фаз под воздействием различных факторов (времени, температуры, среды и т. д.). Исследование структурных превращений тонкодисперсных минералов дает ключ для понимания процессов перехода вещества из некристаллического состояния в кристаллическое и наоборот. Совместное присутствие как хорошо окристаллизованных разновидностей, так и тонкодисперсных фаз с крайне низкой степенью упорядоченности до сих пор не нашло достаточно строгого научного объяснения. Мы попытались рассмотреть формирование рентгеноаморфных наноразмерных оксидов марганца с позиций биогенного минералообразования.

Наиболее широкое распространение тонкодисперсные оксиды марганца имеют в океанических железомарганцевых конкрециях и корях выветривания. Объектами наших исследований были рудные наноразмерные фазы пелагических железомарганцевых конкреций Тихого океана и марганценосных кор выветривания Среднего Тимана (Ворыквинская площадь).

В настоящее время марганцевые минералы разделяются (по структурным особенностям) на три основных типа: 1 — минералы со слоистой и псевдослоистой структурами (бернессит, бузерит-1, бузерит-2, вернадит); 2 — минералы с гибридной структурой (асболан); 3 — минералы с туннельной структурой (пирролизит, криптомелан, голландит, рамделлит, тодорокит). Все вышеуказанные минералы имеют однотипную структурную основу — совокупность октаэдрических Mn^{4+} слоев, а различия состоят в способах сочленения этих слоев и в особенностях строения и заполнения межслоевого пространства.

Минералы со слоистой структурой

Бернессит. Основу структуры составляют слои Mn^{4+} октаэдров с межслоевым расстоянием в 7 Å. Межслоевые катионы располагаются над и под пустыми октаэдрами и имеют также октаэдрическую координацию. Соседние Mn^{4+} слои совпадают в проекции на базисную плоскость, а их пустые октаэдры, расположенные случайно, находятся на разных нормалях.

Бузерит-1. Отличие структуры этого минерала от структуры бернессита состоит в величине межслоевого расстояния (10 Å), а также в содержании дополнительного количества слабо связанной молекулярной воды в межслоевом промежутке, что делает структуру неустойчивой.

Бузерит-2. Различие структур бузерита-1 и бузерита-2 состоит в распределении вакансий в Mn^{4+} слоях. В слоях бузерита-1 единственные вакансии расположены статистически, а в бузерите-2 они могут быть сегрегированы в цепочки разной длины.

Вернадит. Структура этого минерала состоит из физически обособленных октаэдрических слоев. Размеры и форма двухмерных слоевых фрагментов могут варьировать в широких пределах.

Минералы с гибридной структурой

Асболаны. Отличительной особенностью структуры асболанов является чередование двумерно-непрерывных Mn^{4+} октаэдрических слоев и дефектных слоев $Co-Ni$ октаэдров.

Минералы с туннельной структурой

Тодорокит. В тодороките марганецсодержащие октаэдры, соединяясь ребрами, составляют ленты из цепочек. Ленты, соединяясь между собой общими вершинами боковых октаэдров, образуют маленькие (пирролюзитового типа) и большие туннели. В последних размещаются крупные катионы Ca^{2+} , K^+ , Na^+ и др.

Однотипность структурной основы способствует фазовым превращениям, часто наблюдающимся как в природных образцах, так и при экспериментальных исследованиях. Ниже приводятся наиболее распространенные типы структурных трансформаций марганцевых минералов.

Бузерит-1—бернессит. Процесс замещения бузерита-1 бернесситом часто наблюдается в океанических железомарганцевых конкрециях, когда в результате старения вещества происходит удаление межслоевой воды в бузерит-1 до уровня, при котором молекулы воды, координирующие с внешней стороны катионы Mn^{4+} , Ca , Na , непосредственно взаимодействует с атомами кислорода Mn^{4+} слоев. Данный процесс сопровождается уменьшением межслоевого пространства с 10 до 7 Å.

Бузерит-1—бузерит-2. Трансформационное преобразование по этой схеме осуществляется путем упорядочения статически расположенных вакансий в октаэдрических Mn слоях и соединения их в цепочки.

Таким образом, бузерит-2 и бернессит, обнаруживаемые в конкрециях, являются продуктами трансформационных процессов старения рудного вещества. Увеличение количества бернессита по направлению к ядру конкреций при соответствующем уменьшении количества бузерита-1, а также появление в приядерных слоях бузерита-2 могут быть следствием старения рудного вещества, в результате которого происходят твердофазовые преобразования бузерита-1 в бернессит при потере межслоевой воды и бузерита-1 в бузерит-2 путем

упорядочения статически расположенных вакансий и соединения их в цепочки.

Бузерит—асболан. Основу структур этих минералов составляют октаэдрические Mn^{4+} слои, между которыми располагаются либо обменные катионы Mn^{3+} , Ca^{2+} и молекулы воды (в бузерите), либо гидроокисные слои идеального состава: $Mn(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ (в асболане). При определенной концентрации ионов Mn^{3+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} и $(OH)^-$ -групп во внешней части межслоев бузерита возможно образование островковых марганецсодержащих гидроксильных слоев, т. е. твердофазное превращение бузерита в асболан. Обнаруженные в железомарганцевых конкрециях неупорядоченные смешанослойные фазы типа асболана—бузерита, в структурах которых наблюдаются мотивы как бузеритового, так и асболанового типа, вероятно, являются промежуточными этапами в процессе трансформаций данного типа.

Изменения физико-химических условий среды могут вызвать и более глубокие перестройки структур, чем указано выше. Например, тодорокит при сравнительно резком изменении рН, приводящем к выщелачиванию туннельных катионов, может трансформироваться в бузерит, а далее и в бернессит с переходом туннельной структуры в слоистую. Это может осуществляться путем разрушения боковых стенок туннелей с перераспределением вакантных октаэдров, составляющих цепочки в каналах, в результате чего будут образовываться слои со статически расположенными пустыми октаэдрами. Освободившиеся катионы Mn^{3+} с крупными катионами Ca^{2+} , K^+ и другими будут располагаться в межслоях над и под вакантными октаэдрами и координироваться молекулами воды и группами OH .

Значительной структурной перестройки требует и замещение тодорокита вернадитом. Поскольку их структуры существенно различаются, это замещение должно происходить через стадию растворения тодорокита. Реализовать такой процесс чисто химическим путем трудно, до настоящего времени, судя по анализу опубликованных работ, это никому не удавалось. Однако вполне вероятно участие микроорганизмов в этом преобразовании, т. е. биогенное замещение.

Минеральный состав рудной части конкреций

По результатам дифрактометрического исследования основная масса рудного вещества железомарганцевых конкреций рентгеноаморфна. На это указывает наличие высокоаморфного фона на дифрактограммах, широкий размытый характер рефлексов основных кристаллических фаз. Среди рудных кристаллических фаз определены: 10 А фаза, 7 А фаза (бернессит) и вернадит. Диагностика 10 А фазы производилась путем изучения ее устойчивости при высокотемпературном нагреве. Наиболее распространенная 10 А фаза в изученных конкрециях представлена тодорокитом. В меньшей степени содержатся асболан и бузерит. Бузерит присутствует преимущественно в конкрециях, отнесенных нами к типу диагенетических. В седиментационно-диагенетических конкрециях и валовых пробах преобладает тодорокит. Бернесситом сложены пограничные пояски седиментационно-диагенетических конкреций. Вернадит диагностирован во всех изученных образцах.

В целом исследованные образцы можно разделить на две группы (Лысюк, Тихонов, 1983; Лысюк, Тихонов, Стоянов, 1987; Лысюк, 1991). К первой группе относятся конкреции с высоким содержанием хорошо окристаллизованной 10 А фазы, причем наиболее обогащены ею центральные участки. Об этом свидетельствует значительное увеличение интегральной интенсивности основных рефлексов данной фазы на дифрактограммах образцов, отобранных из центральных зон конкреций. Вторую группу составляют конкреции, менее обогащенные 10 А фазой. Основную марганцевую кристаллическую фазу этих образцов составляет вернадит. Такие конкреции в рудной части содержат включения филлипсита в виде желваков, тонкие прослойки рентгеноморфных соединений железа красно-бурого цвета, тонкие пластины кварца. Среди отобранных образцов второй группы встречаются конкреции с хорошо выраженными ядрами, сложенными преимущественно филлипситом. Прилегающие к ядру зоны обеднены кристаллической фазой. В их состав помимо примеси филлипсита и кварца входит, только вернадит в незначительных количествах. 10 А фаза появляется только во внешних зонах. Образцы обеих групп отличаются по внешнему виду. Конкреций первой группы в основном смоляно-черного цвета. Конкреции второй группы — от коричне-

во-черного до коричневого цвета. В обоих типах конкреций наблюдается асимметрия фазового состава, выражающаяся в различной интенсивности основных рефлексов на дифрактометрических картинах верхней и нижней поверхностей, а следовательно, и в различном содержании кристаллических фаз, слагающих образец. Отмечено, что вещество «подошвы» конкреций в значительной степени обогащено 10 А фазой по сравнению с верхом. Такая асимметрия объясняется, по Е. С. Базилевской (1984), тем, что рост конкреций происходит в пределах так называемого геохимического барьера — зоне, где на коротком расстоянии резко меняются многие параметры, такие как кислотность, окислительно-восстановительный потенциал и т. д. По мере роста конкреции могут выходить за пределы этой зоны, и тогда верхняя и нижняя части образцов оказываются в средах, существенно отличающихся по многим параметрам. В таких условиях формируются руды разного вещественного состава.

Рентгеновские данные о вещественном составе рудной массы конкреций подтверждаются результатами дифференциально-термического исследования. Термический анализ показал, что потеря веса пробы при нагревании составляет в среднем 21—25 %. Основная часть потери веса приходится на эндотермический эффект в интервале температур 50—250 °С с максимумом при 150 °С, принадлежащим вернадиту, и составляет около 10 %. Данный пик имеет, как правило, симметричную форму. Иногда наблюдаются перегибы в правой, более высокотемпературной области кривой, обусловленные примесью глинистого материала в образце. Эффект связан с выделением адсорбционной и кристаллизационной низкотемпературной воды, что характерно для аморфных и слабокристаллизованных окислов и гидроокислов железа и марганца. Интенсивность этого эффекта несколько отличается как для образцов различных станций, так и для разных зон в пределах одной конкреции, причем колебания соответствуют изменениям содержания вернадита, полученным дифрактометрическим методом. Интенсивность этого эффекта максимальна в образцах конкреций, отнесенных нами по рентгеновским данным ко второй группе, где преобладающей кристаллической рудной фазой является вернадит. При зональном исследовании выявляется тенденция увеличения интенсивности этого эффекта в направлении от центра конкреции к ее поверхности. На дериватограммах ряда

образцов фиксируется экзотермический эффект в интервале температур от 250 до 350 °С, связанный с окислением железосодержащих фаз. На кривых нагревания конкреций наблюдаются эндотермические эффекты в интервалах температур 420—450 и 630—650 °С. Потеря веса на каждом из интервалов незначительна и составляет 2—5 %. Данные эндотермические эффекты характерны для тодорокита, так же как эффекты при 830 и 930 °С, появившиеся на диффратограммах ряда образцов. Следует отметить увеличение интенсивности эффектов тодорокита на кривых нагревания образцов, отобранных из центральных участков конкреций, по сравнению с поверхностными, что указывает на зональный характер его распределения в пределах одной конкреции.

Бактериальные структуры океанических железомарганцевых конкреций

Влияние биогенного фактора на образование и рост железомарганцевых конкреций обсуждается с различных позиций с момента их открытия экспедицией на судне «Челленджер» в 1873—1876 гг. по настоящее время и, в принципе, ни у кого не вызывает сомнения. Меняются лишь представления степени важности и форме этого участия.

Первый исследователь конкреций К. Томсон считал, что марганец при формировании конкреций освобождается в результате разрушения органических тел и раковин. Идею биогенного происхождения конкреций развил Д. Бьюкенен, по мнению которого разложение органических остатков под действием сульфатов морской воды приводило к генерированию сульфидов железа и марганца, которые затем под действием кислорода воды окислялись, образуя желваки или корки окислов железа и марганца. Бьюкенен же предполагал взаимосвязь образования конкреций с деятельностью аннелид (кольчатых червей), обитающих в иле. Позже на основании данных экспедиции на судне Вальдивия (1898—1899 гг.) Д. Меррей высказал предположение об участии бактерий в образовании конкреций. Взгляды на конкрецию как биогенное образование в ходе дальнейших работ поддержал К. Корренс, предположивший биологическую экстракцию марганца и последующий его переход в четырехвалентную форму.

В настоящее время все эти взгляды развиты и дополнены в той или иной степени, и биогенный фактор рассматривается в различных аспектах: как источник ядер конкреций, как поставщик элементов для роста конкреций и т. д. вплоть до представлений о том, что сами конкреции являются организмами типа строматолитов.

Самым очевидным участием биогенных образований в формировании конкреций является их использование в качестве ядер. Это настолько широко распространенный процесс, что среди основных морфологических типов выделяется отдельный биоморфогенный тип, в который объединяются конкреции, образующие инкрустации по экскрементам и ходам червей-илоедов, а также наросты на зубах рыб, ушных раковинах и слуховых косточках китов. С деятельностью червяков-илоедов ряд исследователей связывают и накопление конкреций, и выталкивание их на поверхность осадков. Однако большинство исследователей связывает локализацию конкреций на поверхности осадков— вода с существованием двойного электрического слоя, особенно проявляющегося на выступающих обломках.

Находки остатков микрофлоры, имеющих послойную локализацию, свидетельствуют об активном участии микробиологических процессов в формировании железомарганцевых конкреций. В пределах барьера суша—море материал начинает поглощаться живыми организмами. В результате формируются металлоорганические комплексы, которые представляют собой широко распространенную форму нахождения в океанической воде железа, меди и цинка. Несколько обособленное положение занимает марганец, образующий чаще неорганические растворимые соединения. На уровне критического карбонатакопления весь объем накопленных микроэлементов переходит в растворенное состояние. В этой области полностью разрушаются структуры организмов, рассматриваемых как аккумуляторы и транспортеры микроэлементов от мест их поставки в океан к участкам формирования железомарганцевых конкреций.

Некоторая часть мягкого органического вещества достигает дна, попадая в самые верхние слои осадка, где происходит его окисление. Это приводит к понижению окислительно-восстановительного потенциала среды, что в свою очередь ведет к диагенетическому перераспределению марганца и формированию марганцевых минералов (тодорокита).

Бактерии играют определенную роль в образовании основных минералов конкреций. Например, по данным Ф. В. Чухрова с соавторами (1978) образование вернадита возможно лишь при быстром окислении Mn^{2+} до Mn^{4+} . Абиогенное окисление атмосферным кислородом воды, которое протекает очень медленно, не приводит к возникновению вернадита. Его выделение становится возможным лишь в результате каталитического окисления Mn^{2+} до Mn^{4+} бактериями.

Экспериментальным путем доказана возможность формирования биогенного смешанослойного бузерит-1—бузерит-2 (Горшков и др., 1992). Авторы исследовали окислы марганца в культуре *Metallogenium* (без сопутствующего гриба). Среда культивирования содержала 0.5 % $MnCO_3$, который готовили в лаборатории и стерилизовали при 1 атм. Биогенное окисление марганца и накопление его окислов наблюдали в среде культивирования при $pH = 7.0$ и $T = 25^\circ C$ в условиях насыщения среды O_2 . Отложенные на микроорганизме оксиды марганца исследовались в электронном микроскопе с энергодисперсионной приставкой. Полученные электронограммы содержали все характерные для смешанослойного бузерит-1—бузерит-2 дифракционные признаки. Эти результаты указывают на важную роль бактерий в образовании природного бузерит-1—бузерит-2 при диагенетическом процессе.

Микроорганизмы могут жить на поверхности конкреций и создавать суперструктуру, накапливая окислы железа и марганца. Отмечено, что слои конкреций с многочисленными органическими остатками растут гораздо быстрее (Nagada, Nishida, 1979).

Как указывалось выше, для тонкодисперсных оксидов марганца (асболан, тодорокит, бузерит, бернессит, вернадит и др.) характерны процессы фазовых трансформаций, наблюдающиеся как в природе, так и при экспериментальных исследованиях. В большинстве случаев структурные преобразования протекают при незначительных изменениях физико-химических параметров среды. Этому способствует однотипная структурная основа оксидов марганца (совокупность октаэдрических Mn^{4+} слоев). Трансформации в пределах одного или близких структурных типов (слоистый или псевдослоистый тип) осуществляются при удалении межслоевой воды в результате старения вещества или повышения температуры. Однако в природе наблюдаются структурные транс-

формации и между оксидами марганца существенно различных структурных типов. Примером служит замещение тодорокита, относящегося к туннельному структурному типу, вернадитом (слоистый структурный тип) в океанических железомарганцевых конкрециях. Такое замещение требует значительной структурной перестройки, и его невозможно представить в виде твердофазовой реакции. Этот процесс должен проходить через стадию растворения тодорокита, что трудно осуществить чисто химическим путем. Однако вполне вероятно биогенное замещение, т. е. участие микроорганизмов в данном преобразовании (Чухров, Горшков, Дриц, 1989).

Вернадит может образовываться и путем структурной трансформации тодорокита при участии микроорганизмов. Экспериментально такое замещение было осуществлено Г. А. Дубининой с использованием марганцеоокисляющего микроорганизма *Metallogenium* (Дубинина, 1976). Тодорокит обрабатывался средой с данным микроорганизмом и аспорогенным грибом *Mycelium Sterilium*. Состав питательной среды: вода дистиллированная — 1000 мл, крахмал гидролизованный — 0.01 %, опыты проводились в колбах по 0.5 л, в каждую из которых вносили по 100 мл среды и по 200 мг тодорокита (температура 28 °С), в условиях статического культивирования микроорганизмов и на качалках для создания оптимального для биогенной кристаллизации вернадита режима снабжения кислородом. Срок экспозиции 3—10 сут. В конце опытов осадок или наросты на стенках колбы были сконцентрированы фильтрованием, отмыты дистиллированной водой и высушены на воздухе. Изучение осадков с помощью аналитической электронной микроскопии показало присутствие достаточно хорошо окристаллизованного вернадита в осадках, начиная с экспозиции 3 сут. Проведенные опыты указывают на легкость замещения тодорокита вернадитом и убедительно свидетельствуют о биогенном характере этого процесса. Следует подчеркнуть, что природный вернадит, сформированный за счет тодорокита, не содержит железа в отличие от вернадитов гипергенных корок и конкреций.

В исследованных нами при помощи электронного сканирующего микроскопа образцах железомарганцевых конкреций были установлены все вышеперечисленные проявления биогенного фактора. Во-первых, во внутренних зонах конкреций нами были обнаружены в больших количествах остат-

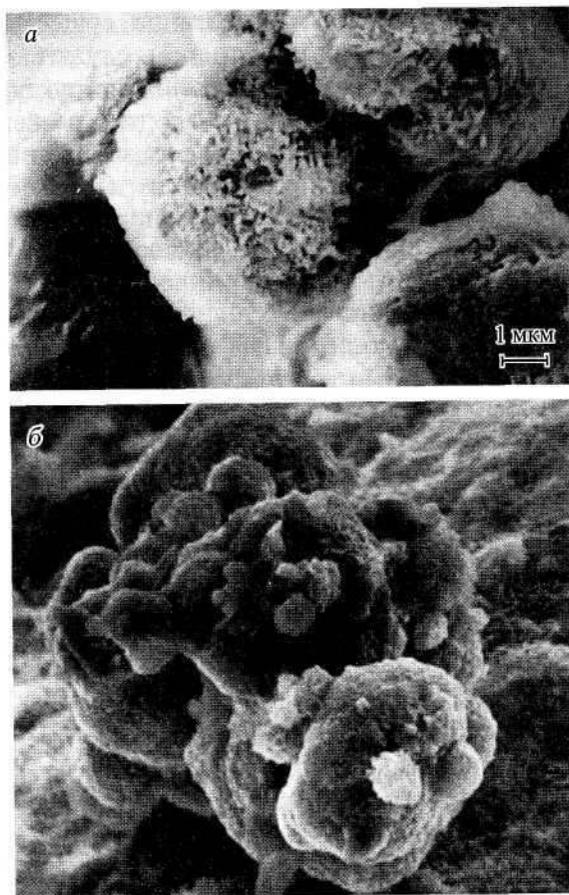


Рис. 4.5.1. Тонкодисперсные марганцевые фазы.

a — бактерии с оболочкой гликокаликса, сложенного тодорокитом; *б* — микроглобулы, сложенные тодорокитом.

ки планктонных организмов, при этом довольно часто наблюдалось замещение этих остатков оксидами марганца в виде покрывающих их пленок.

В железомарганцевых конкрециях одними из наиболее распространенных минеральных фаз являются рентгеноаморфные фазы оксидов марганца. Электронно-микроскопические исследования показали, что данные фазы представляют собой минерализованный гликокаликс. На рис. 4.5.1 представлены тонкодисперсные марганцевые минералы в виде наноразмерных чешуек, покрывающих поверхность сферических

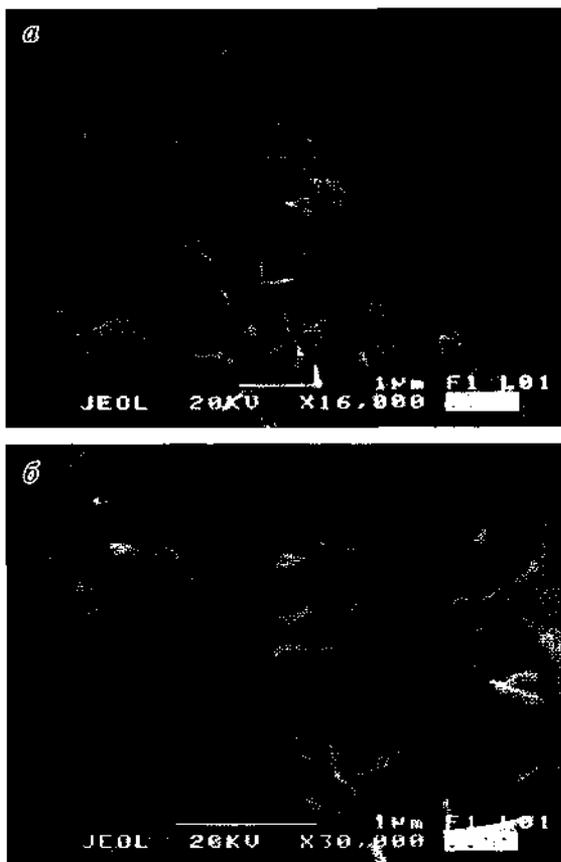


Рис. 4.5.2. Фоссилизированные цианобактерии (а, б) в межслоевом промежутке железомарганцевых конкреций.

бактерий (рис. 4.5.1, а) и микроглобул (рис. 4.5.1, б). Экспериментальные исследования по высокотемпературным фазовым трансформациям позволили нам диагностировать данную фазу как тодорокит, а анализ электронно-микроскопических снимков связать его происхождение с деятельностью бактерий.

Еще одним проявлением бактериального фактора в процессе роста конкреций и формировании марганцевых тонкодисперсных минералов является обнаруженное нами наличие цианобактериального мата в межслоевом пространстве конкреций. На рис. 4.5.2 показаны фоссилизированные цианобактерии, расположенные между внутренними зонами кон-

креций. Состав цианобактериального мата (в %): MnO — 48.35, Fe₂O₃ - 6.23, MgO - 8.67, Al₂O₃ - 5.05, SiO₂ - 4.45, NiO - 3.63, Na₂O - 2.30, CuO - 2.19, CaO - 1.31, K₂O - 0.68.

Электронно-микроскопические исследования внутренних зон конкреций показали широкое развитие биопленок в межслоевом пространстве конкреций (рис. 4.5.3). Такие биопленки сложены бактериями веретенообразной, палочковидной, кокковидной форм и нитчатыми чехлами бактерий. Состав бактериальной массы составляет (в %): MnO — 28.34, Fe₂O₃ — 17.14, SiO₂ - 7.11, CaO - 2.41, TiO₂ - 1.90, Na₂O - 1.74, Al₂O₃ - 1.73, MgO - 1.30, P₂O₅ - 1.25, SO₃ - 1.25, CoO - 0.68, NiO — 0.53, K₂O — 0.50. Таким образом, состав цианобактерий и массы, слагающей биопленки, соответствует оксидам марганца.

На поверхности конкреций также обнаружено наличие большого количества различного вида бактериальных форм (рис. 4.5.4), что свидетельствует об их участии в современном процессе минералообразования на дне океана.

О существенном влиянии биогенного фактора в процессе формирования железомарганцевых конкреций свидетельствуют многочисленные находки тонкодисперсных самородных металлов.

Сульфидные минералы в конкрециях (пирит, халькопирит, пирротин, троилит, ковеллин, борнит) обычно ассоциируют с органическими остатками и формируются в результате возникновения восстановительных микроочагов, обусловленных бактериальной деятельностью. С биохимическими процессами преобразования органического вещества связывается и наличие минералов никеля в конкрециях (тэнита, бунзенита, никелина, виоларита) (Батурин, Дубинчук, 1984).

В рудных зонах железомарганцевых конкреций, а также в марганценосных корах выветривания нами были обнаружены включения самородных металлов. В образцах конкреций наиболее распространенными являются включения медно-красных и латунно-желтых металлических образований в виде пластинок, чешуек и дендритов, диагностируемых нами по результатам микронзондовых исследований как самородная медь и интерметаллические соединения меди и цинка (латунно-желтые зерна). Реже встречаются соединения железа с медью и чистое железо. Помимо этого были обнаружены единичные зерна самородного алюминия и цинка.

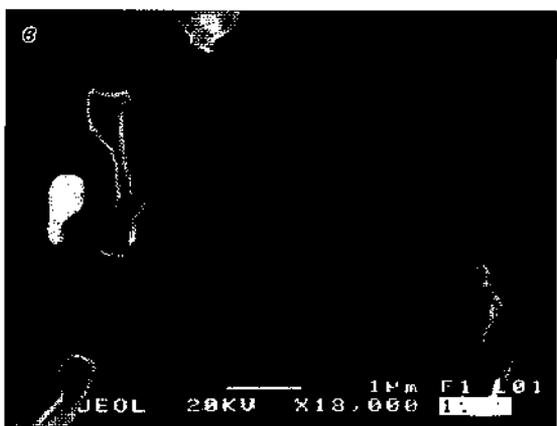
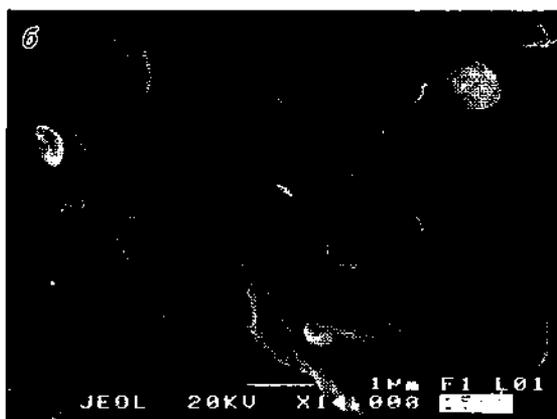


Рис. 4.5.3. Бактериальный мат в межслоевом пространстве железомарганцевых конкреций.

а — общий вид бактериального мата; *б, в* — отдельные бактерии.

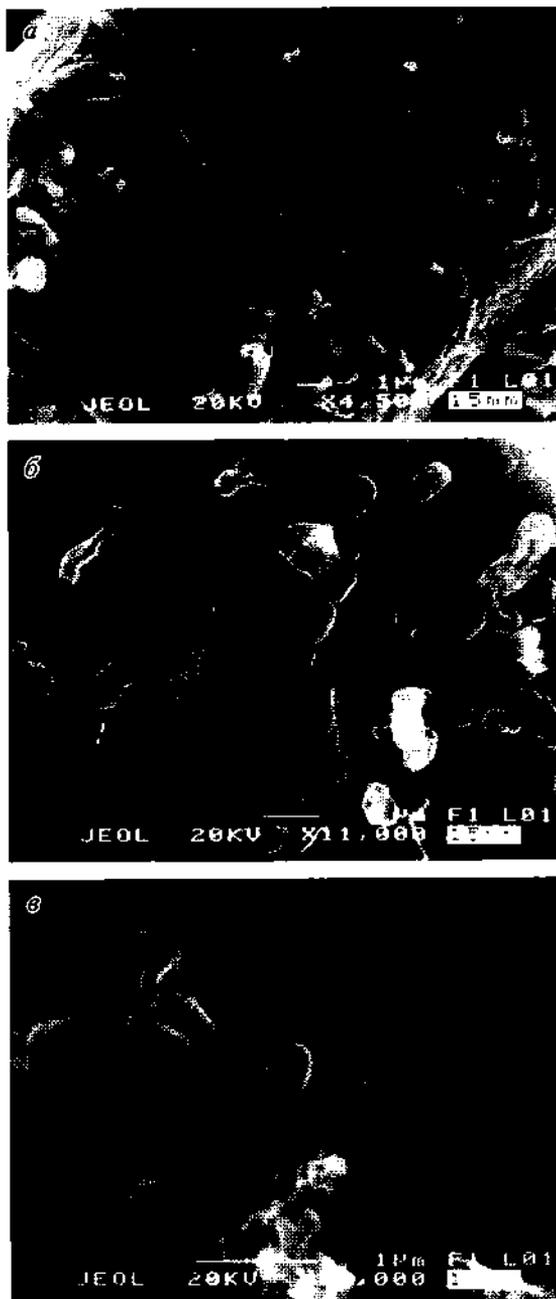


Рис. 4.5.4. Бактерии на поверхности железомарганцевых конкреций
a — колония бактерий на спикеле губки; *b* — цепочки бактерий; *в* — кон-
фигурация железомарганцевых бактерий.

Минеральный состав марганцевых руд Среднего Тимана

Марганцевые руды Светлинской площади Среднего Тимана связаны с корами выветривания девон-палеогенового возраста, развитыми по карбонатным породам рифейского субстрата. Марганецсодержащие пласты вскрыты рядом скважин и шурфом. Нами проводилось исследование образцов, отобранных из керна пяти скважин и шурфа (Лысюк, 1998).

Верхняя зона коры выветривания представлена пластами пестроцветных каолиновых глин мощностью до 30 м. Глинистая масса умеренно жирная, пластичная, плотная с чередованием тонких прослоев (1—5 мм) серого, зеленовато-серого, желтовато-коричневого и голубого цвета. Содержание MnO в таких прослоях составляет 0,97—3,68 %. Начиная с глубины 21 м, появляются включения обогащенных марганцем пород. Марганцевистые включения встречаются в виде темно-бурых до черного цвета пятен диаметром 3—5 см, линз и слоев мощностью до 20 см. Содержание MnO в этих зонах достигает 9,82 %. Марганецсодержащие фазы рентгеноаморфны (типа вад-псиломелан).

Рядом скважин в верхней части коры выветривания вскрываются пласты шоколадно-коричневых до черных глин. По данным рентгенолюминесцентного анализа, максимальное содержание марганца с них составляет 14,53 %. В шоколадных глинах довольно часто встречаются обломки массивных, хорошо окристаллизованных черных марганцевых руд. Размер обломков колеблется от 1,5 до 7,5 см. В ряде случаев обнаружены конкреционные образования размером 2,5 x 3,5 см. Шоколадные глины сложены рентгеноаморфными фазами. Из кристаллических фаз марганца определены (в незначительном количестве) псиломелан и пиролюзит. Обломки массивных руд имеют гетит-пиролюзитовый минеральный состав.

С возрастанием глубины глинистая пачка переходит в более плотные и темноокрашенные породы (в основном бурого и серо-коричневого цвета) сиаллитового состава. Эта зона отличается включениями большого количества каменистого железистого щебня, содержание которого в породе может достигать 40—60 %. В виде включений встречаются также обломки доломита (размер 10—12 см). Цвет доломитовых об-

ломков темно-коричневый. Наблюдаются реликты глинистых прослоев. Доломит по большей части перекристаллизован, имеющиеся полости заполнены друзами кальцита. На контакте с доломитовой зоной сиаллит может содержать до 80 % доломитовых обломков.

В сиаллитовой зоне существенно возрастает концентрация марганецсодержащих включений и прослоев. Обогащенные марганцем породы чаще образуют линзы мощностью до 20—30 см. Пограничная область между марганцевыми линзами и сиаллитом выполнена темно-бурыми суглинками с содержанием MnO порядка 9 %. Содержание MnO в самих линзах достигает 20,5 %. По данным дифрактометрического анализа основным минералом — концентратором марганца — является псиломелан, а также в подчиненном количестве рентгеноаморфные фазы (на их присутствие в исследуемых образцах указывает наличие высокого аморфного фона на дифрактограммах).

Кора выветривания развивается по доломитам. Встречаются как неизменные доломиты, так и перекристаллизованные. Неизменные доломиты мелкозернистые весьма плотные, серые с темно-серой полосчатостью. Измененный доломит интенсивно обохренный, темно-коричневого цвета, кавернозный, с прожилками кристаллического кальцита и отдельными участками (по плоскостям скольжения) черного цвета (возможно, с повышенным содержанием марганца). Часто по трещинам перекристаллизованного доломита развивается гематит. В ряде случаев обнаружены сульфиды.

Марганецсодержащее рудное тело, вскрытое шурфом, представляет собой «гнездо» диаметром до 1,5 м. Выполнено массивными породами черного цвета. Рудная масса хорошо окристаллизована, с металлическим блеском. По внешнему виду и минеральному составу соответствует обломкам, которые обнаружены в шоколадных глинах.

Проведенный химический анализ показал, что наиболее обогащены марганцем (MnO — 43,75 %) руды, вскрытые шурфом. Максимальное содержание марганца в рудах, отобранных из скважин достигает 14,35 %. Наблюдается в целом низкое содержание цветных металлов (Co, Cu, Ni). Однако в ряде образцов, отобранных из шурфа, содержание кобальта (0,072, 0,048 %) сопоставимо с содержанием этого элемента в кобальтоносных корах выветривания Надотинского рудопроявления.

Бактериальные структуры марганценосных кор выветривания

Об активном участии микроорганизмов в формировании оксидов марганца континентальных отложений свидетельствуют электронно-микроскопические исследования широко распространенных почковидных агрегатов марганца (Тиман, Светлинская площадь). Нами исследовался характер внешней (выпуклой), внутренней (вогнутой) частей поверхности агрегата, а также его поперечного среза. Анализ электронно-микроскопических снимков показал, что выпуклые поверхности «почек» имеют микроглобулярную структуру с размером микроглобул порядка 0.5 мкм (рис. 4.5.5, *a*). Каждая микроглобула данной структуры сложена отдельными овальными образованиями, размер которых, по данным анализа электронно-микроскопических снимков и атомно-силовой микроскопии, находится в пределах 100—200 нм (рис. 4.5.5, *б*, *в*). Состав микроглобул (в %): MnO — 75.66, SiO_2 — 2.17, Al_2O_3 - 1.69, Fe_2O_3 - 0.62, MgO - 0.55, CaO - 0.52, K_2O - 0.51.

Поверхность вогнутой части «почки» полностью заполнена цианобактериальной массой. Размер и форма цианобактерий показаны на рис. 4.5.6. Состав бактериальной массы (в %): MnO - 72.72, CaO - 0.50, Al_2O_3 - 0.37, K_2O - 0.35, SiO_2 — 0.34. Применение метода атомно-силовой микроскопии позволило определить размеры отдельных клеток цианобактерий, которые составляют около 200 нм в длину и порядка 70 нм в диаметре (рис. 4.5.7).

Поверхность поперечного среза «почки» представляет собой чередование микроглобулярных слоев со слоями, выполненными цианобактериями.

Такой характер внутренней структуры агрегата, на наш взгляд, убедительно свидетельствует о биогенной природе его формирования. Биогенный фактор объясняет и тонкодисперсность оксидов марганца данного типа, что выражается в очень слабой его окристаллизованности вплоть до полной рентгеноаморфности.

Остатки бактериальных структур, сложенные минерализованным гликокаликсом, являются типичной структурной формой рентгеноаморфных, тонкодисперсных оксидов марганца (рис. 4.5.8), так же как и их микроглобулярная структура.

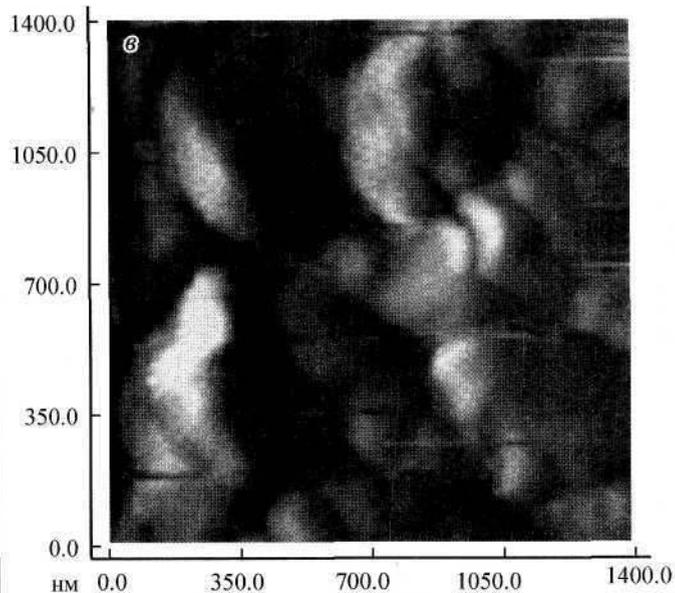
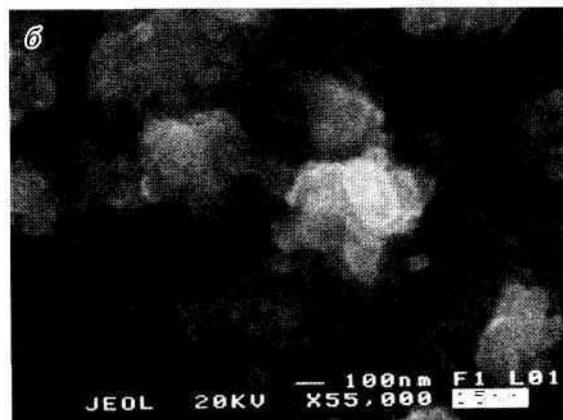
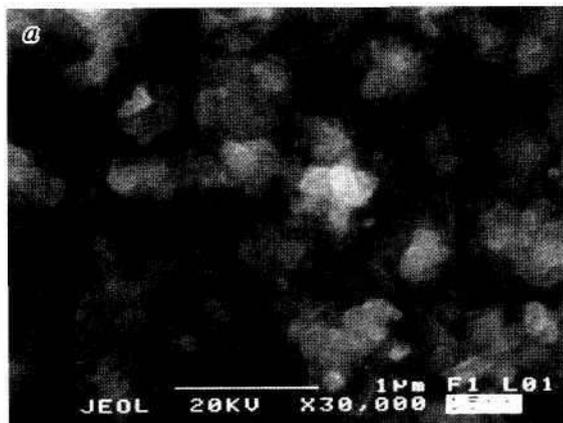


Рис. 4.5.5. Глобулярная выпуклая поверхность почковидного агрегата.

a — общий вид поверхности; *б* — скопление микроглобул; *в* — размерность микроглобул.

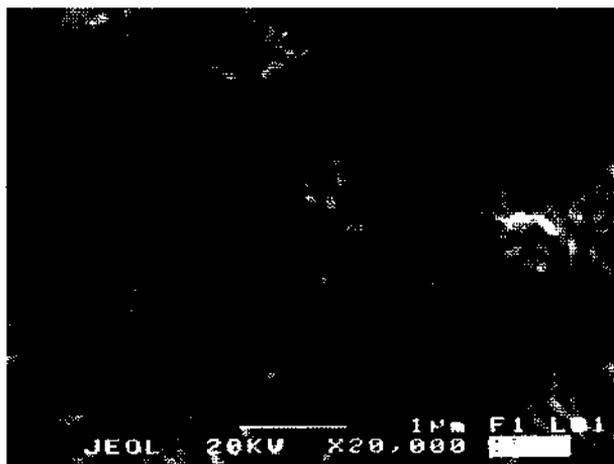


Рис. 4.5.6. Характер внутренней поверхности почковидного агрегата.

Наноразмерность оксидов марганца может быть связана и с тем, что они являются продуктом жизнедеятельности цианобактерий, которые образуют вокруг себя чехлы из обогащенных марганцем компонентов (рис. 4.5.9, *a*). При этом наноструктуры оксидов марганца представляют собой волокнистые агрегаты (рис. 4.5.9, *б*). Состав чехла по данным микрозондового анализа (в %): MnO — 82.98, MgO — 4.16, Fe_2O_3 - 1.53, CaO - 0.13.

В марганценосных корках выветривания Тимана в массе рентгеноаморфных оксидов марганца обычным является наличие включений металлического железа в виде пленочек (рис. 4.5.10) размером от 10 до 20 мкм. Кроме этого, было обнаружено несколько зерен соединения Ni и As , размер которых не превышает 300 нм и которые мы по результатам микрозондовых исследований (состав в %: Mn — 32.12, Fe — 38.46, Ni - 19.02, As - 8.92, Si - 0.58, Ca - 0.39) диагностируем как орселит. Следует отметить, что данные включения располагаются исключительно внутри микрочастиц окристаллизованных оксидов марганца и железа (состав в %: MnO — 35.93, Fe_2O_3 - 43.45, V_2O_5 - 3.91, TiO_2 - 1.81, CaO - 0.96, SiO_2 — 0.56, Al_2O_3 — 0.51) размером порядка 10 мкм, окруженных рентгеноаморфными оксидными марганцевыми соединениями волокнистой наноструктуры (рис. 4.5.11). Формирование самородных металлов в данном случае может быть объяснено скоплениями органического вещества, в ре-

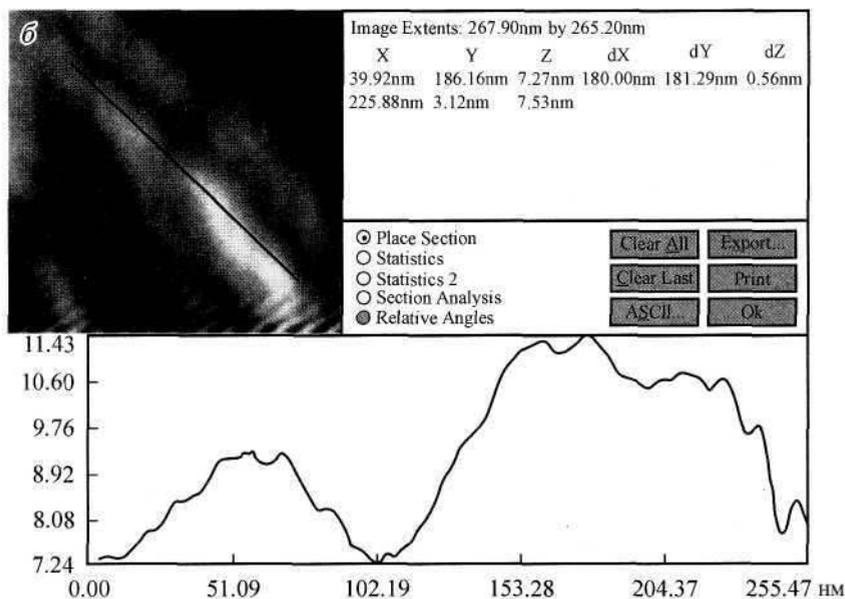
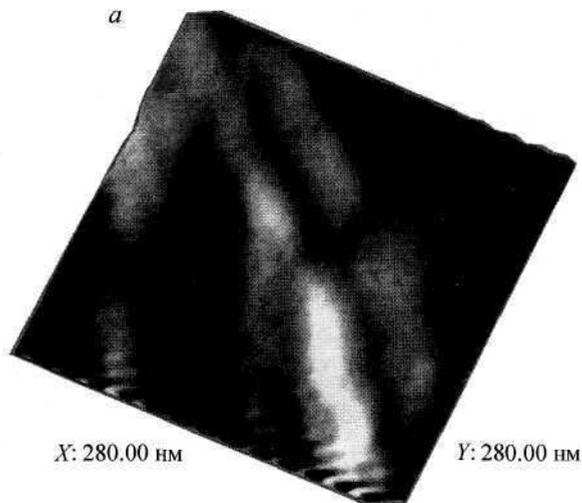


Рис. 4.5.7. Клетки цианобактерий почковидного агрегата (атомно-силовая микроскопия).

a — клеточное строение цианобактерий; *б* — размерность клеток цианобактерий.

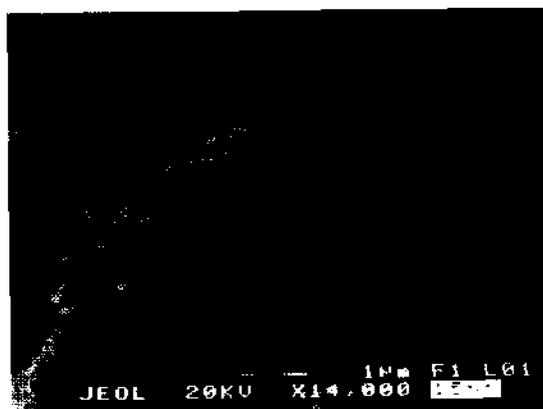


Рис. 4.5.8. Минерализованный гликокаликс цианобактерий.

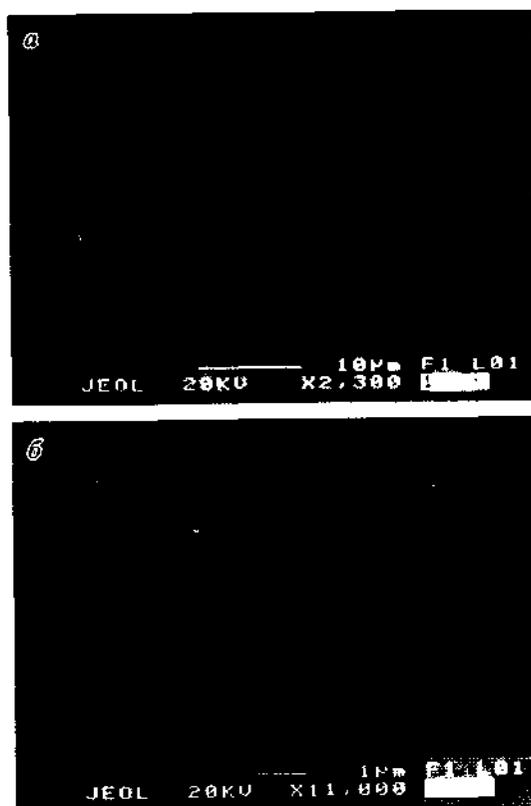


Рис. 4.5.9. Цианобактерии марганцевых руд кор выветривания.
a — разрез чехлов цианобактерий; *б* — волокнистые наноструктуры оксидов марганца.

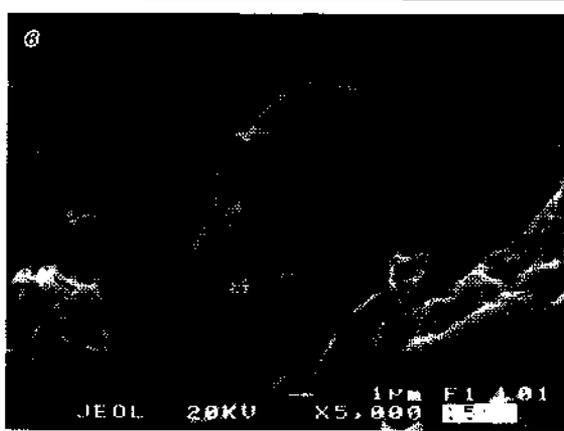
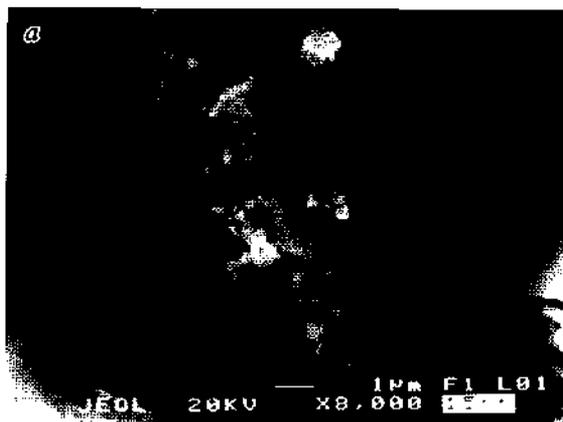


Рис. 4.5.10. Включения самородного железа.

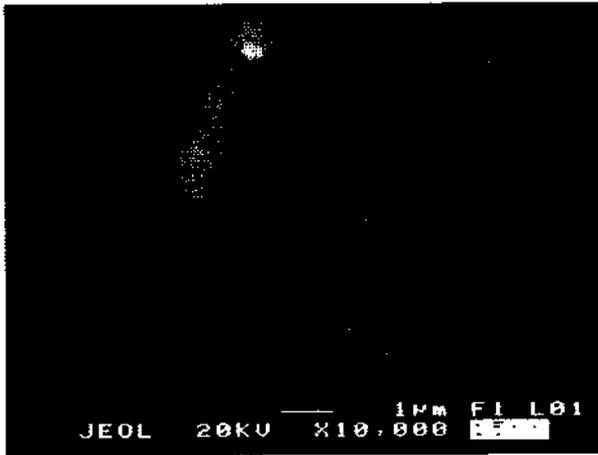


Рис. 4.5.11. Включение орселита внутри зерна железомарганцевого оксида.

зультате которого образуются микроскопические очаги с резко восстановительными условиями.

Проведенный системный анализ процессов образования рентгеноаморфных марганцевых фаз показал, что их формирование происходит как в результате трансформационных преобразований слабоупорядоченных оксидов марганца с течением времени и изменений параметров среды, так и в результате бактериальной деятельности.

ГЛАВА 5 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРО- И НАНООБЪЕКТОВ

5.1. ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА СЛОИСТЫХ НАНОСТРУКТУРАХ С ЧАСТИЧНОЙ КОРРЕЛЯЦИЕЙ МЕЖСЛОЙНЫХ ГЕТЕРОГРАНИЦ

В рамках кинематического приближения исследуется влияние продольной корреляции случайных смещений гетерограниц на дифракцию рентгеновских лучей от периодической наноструктуры.

Исследование многослойных наноструктур, в частности природных и искусственных модулированных систем (сверхрешеток), требует развития методов неразрушающего контроля за их структурными характеристиками. Одним из эффективных методов исследования кристаллических наноконструкций является дифракция рентгеновских лучей. Основное внимание в данной области в настоящее время привлечено к построению теорий, учитывающих различные дефекты при описании дифракции. При этом особенно важным является выбор подходящей модели для описания тех или иных дефектов. Остановимся подробнее на искажениях структуры многослойных наноконструкций в виде неровностей гетеро-

несколько моделей.

1. Наиболее простой из них является модель независимых смещений гетерограниц (Holý et al., 1990; Holý et al., 1995). Если обозначить через z_k координату границы раздела k -го и $(k + 1)$ -го слоев многослойной системы (нумерация слоев ведется от подложки к поверхности кристалла), то при наличии случайных смещений границы δz_k она запишется в виде

$$z_k = \langle z_k \rangle + \delta z_k, \quad (5.1.1)$$

где $\langle z_k \rangle$ — заданное (среднее) значение положения k -го гетероперехода. При этом очевидно $\langle \delta z_k \rangle = 0$. Условие не-

зависимости смещений различных гетерограниц означает, что

$$\langle \delta z_k \delta z_{k'} \rangle = \begin{cases} 0, & k \neq k', \\ \sigma_k^2, & k = k', \end{cases} \quad (5.1.2)$$

где σ_k — среднее квадратичное отклонение положения k -й гетерограницы от заданного.

Использование данной модели приводит к равномерному по углам уменьшению когерентной компоненты и появлению диффузно рассеянной интенсивности, сосредоточенной в окрестности сателлитных максимумов (Holý et al., 1990; Holý et al., 1995).

К сходному результату приводит модель, в рамках которой случайные отклонения от среднего испытывают толщины гетеропереходов (Fujii et al., 1986; Neerincx et al., 1989).

2. Большого согласия с экспериментальными кривыми удается получить при использовании модели полностью коррелирующих (зависимых) смещений гетерограниц (Fujii et al., 1986; Sevenhans et al., 1986; Chrzan, Dutta, 1986; Clemens, Gay, 1987; Holý et al., 1990; Holý et al., 1992; Holý et al., 1995) (рядом авторов используется также термин «интегральных смещений» гетерограниц). В рамках данной модели предполагается, что случайные смещения k -й границы связаны со смещениями $(k-1)$ -й границы следующим образом:

$$\delta z_k = \delta z_{k-1} + \delta l_k, \quad (5.1.1)$$

где $l_k = z_k - z_{k-1}$ — толщина k -го слоя кристаллической системы; δl_k — флуктуации толщины k -го слоя системы (собственные смещения k -й гетерограницы), $\langle \delta l_k \rangle = 0$.

Используя выражение (5.1.1) как рекуррентную формулу, можно выразить смещения произвольной гетерограницы через флуктуации толщин всех нижележащих слоев:

$$\delta z_k = \sum_{n=1}^k \delta l_n. \quad (5.1.2)$$

В рамках данной модели считается, что флуктуации толщин слоев независимы, т. е.

$$\langle \delta l_k \delta l_{k'} \rangle = \begin{cases} 0, & k \neq k', \\ \sigma_k^2, & k = k'. \end{cases} \quad (5.1.3)$$

В этом случае σ_k представляет собой среднеквадратичное отклонение от толщины заданного k -го слоя структуры.

Использование данной модели приводит к неравномерному по углам уменьшению когерентной компоненты и появлению диффузно рассеянной интенсивности, так же как и для предыдущей модели, сосредоточенной в окрестности сателлитных максимумов. Несмотря на то что данная модель лучше описывает экспериментальные кривые, она не учитывает того факта, что в процессе эпитаксиального роста слой за слоем происходит постепенное выравнивание возникающих неровностей.

3. Учсть данное обстоятельство позволяет модель частично коррелирующих смещений гетерограниц (Holý et al., 1995).

В отличие от предыдущей модели смещения вышележащей гетерограницы не полностью, а лишь частично копирует смещения нижележащей гетерограницы, т. е.

$$\delta z_k = K_k \delta z_{k-1} + \delta l_k, \quad (5.1.4)$$

где коэффициент $0 \leq K_k \leq 1$ характеризует степень корреляции соседних k -й и $(k-1)$ -й гетерограниц. Частными случаями данной модели при $K_k = 0$ и $K_k = 1$ являются рассмотренные выше модели.

По аналогии с (5.1.2) формула (5.1.4) позволяет записать

$$\delta z_k = \sum_{n=1}^k \delta l_n \prod_{m=n+1}^k K_m.$$

Так же как и для второй модели, будем считать флуктуации слоев независимыми, т. е. условие (5.1.3) выполняется и в этом случае.

Данная модель нами используется для анализа влияния продольной корреляции смещений гетерограниц на кривые дифракционного отражения сверхрешеток.

Основные результаты

В рамках кинематической теории дифракции рентгеновских лучей амплитудный коэффициент отражения (АКО) когерентно рассеянных рентгеновских лучей от произвольного

неоднородного нанослоя толщиной L с неоднородно распределенными микродефектами может быть записан в виде

$$R = i \int_0^L \sigma_g(z) E(z) \exp\left(i2 \int_0^z A(z') dz'\right) dz, \quad (5.1.5)$$

где $A(z) = (\eta + g\epsilon(z))/2$; g — величина вектора обратной решетки подложки; $\epsilon(z)$ — деформация кристаллической решетки сверхрешетки по отношению к подложке; $E(z)$ — статический фактор Дебая—Валлера. Величины σ_g и η определены в работе (Punegov, 1993). Последняя пропорциональна угловой отстройке $\Delta\vartheta = \vartheta - \vartheta_B$ угла дифракции ϑ от точного угла Брэгга ϑ_B .

В случае дифракции на N -слойной структуре с однородными слоями и однородно распределенными в слоях дефектами выражение (5.1.5) принимает вид

$$R = \sum_{k=1}^N f_k \left\{ \exp\left(i2 \sum_{n=1}^k A_n(z_n - z_{n-1})\right) - \exp\left(i2 \sum_{n=1}^{k-1} A_n(z_n - z_{n-1})\right) \right\}. \quad (5.1.6)$$

где $f_k = \sigma_k E_k / 2A_k$.

В соответствии с принятой моделью макронарушений структуры имеют место смещения гетерограниц, т. е. $z_k = \langle z_k \rangle + \delta z_k$ ($k = 0, 1, \dots, N$). Статистическое усреднение выражения (5.1.6) по случайным смещениям приводит к следующему результату для АКО когерентно рассеянных лучей:

$$\langle R \rangle = \sum_{k=1}^N f_k \prod_{n=1}^{k-1} t_n \{t_k D_k - D_{k-1}\},$$

где $t_n = \exp(i2A_n \langle l_n \rangle)$ и введена величина $D_k = \langle \exp(i2\Delta_k) \rangle$, которую можно определить как эффективный фактор Дебая—Валлера k -го слоя:

$$\Delta_k = \sum_{n=1}^{k-1} A_n (\delta z_n - \delta z_{n-1}).$$

В симметричной геометрии Брэгга когерентный компонент рассеянной интенсивности записывается в виде $I^c = |\langle R \rangle|^2$.

Выражение для полной рассеянной интенсивности, усредненной по флуктуациям толщины слоев, имеет вид

$$\langle I' \rangle = \langle |R|^2 \rangle = \sum_{k=1}^N \sum_{k'=1}^N f_k f_{k'}^* \times \\ \times \prod_{n=1}^{k-1} t_n \prod_{n'=1}^{k'-1} t_{n'}^* \{ t_k t_{k'}^* D_{k, k'} + D_{k-1, k'-1} - t_k D_{k, k'-1} - t_{k'}^* D_{k-1, k'} \},$$

где $D_{k, k'} = \langle \exp(i2[\Delta_k - \Delta_{k'}]) \rangle$.

Выражение для диффузно рассеянной интенсивности, возникающей вследствие флуктуаций толщин слоев, записывается в виде

$$\langle I^d \rangle = \langle I' \rangle - I^c = \langle |R|^2 \rangle - |\langle R \rangle|^2.$$

Явные выражения для когерентной и полной рассеянных интенсивностей определяются конкретным видом входящих в них величин D_k и $D_{k, k'}$. Они в свою очередь зависят от используемого распределения для описания флуктуаций толщин слоев. Нами флуктуации толщин слоев описываются нормальным (гауссовым) распределением с дисперсией $\sigma_k^2 = \langle (\delta l_k)^2 \rangle$ ($k = 0, 1, \dots, N$).

Обсуждение результатов

Проведем численное моделирование полученных выражений на примере 10-периодной полупроводниковой сверхрешетки с двухслойным периодом (30 нм AlAs/30 нм GaAs)₁₀. Все расчеты выполнены для σ -поляризованного CuK_α излучения. Рассматривается симметричное (004) отражение.

На рис. 5.1.1, а представлена угловая зависимость когерентной (*штриховая линия*), диффузной (*жирная сплошная линия*) и полной (*сплошная линия*) рассеянных интенсивностей в случае полностью коррелирующих гетерограниц, $K=1$, при одинаковом значении среднеквадратичного отклонения смещений для всех гетерограниц, $\sigma = 3$ нм. Аналогичные кривые для случая независимых смещений гетерограниц, $K=0$, приведены на рис. 5.1.1, б.

На рис. 5.1.2 показана зависимость когерентной (*штриховая линия*), диффузной (*жирная сплошная линия*) и полной

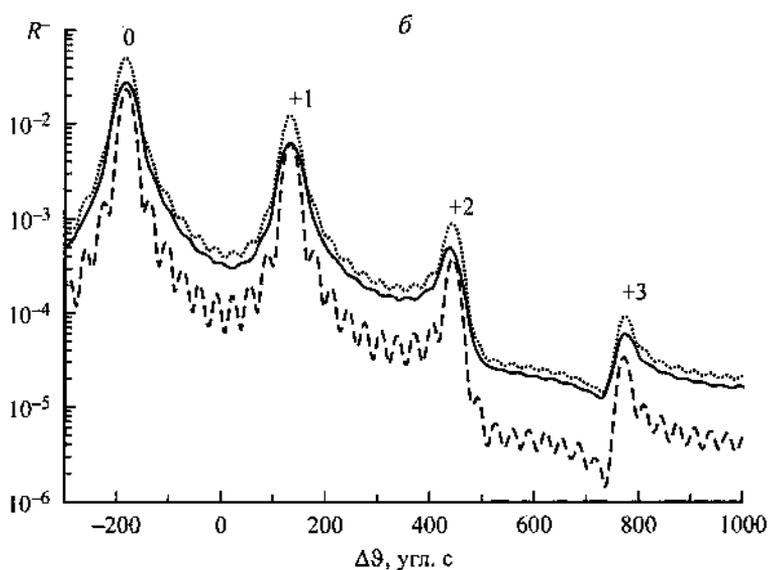
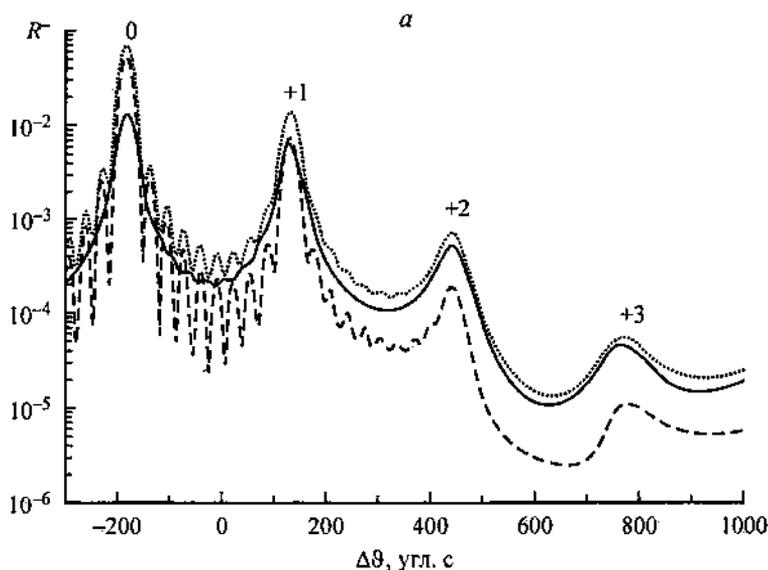
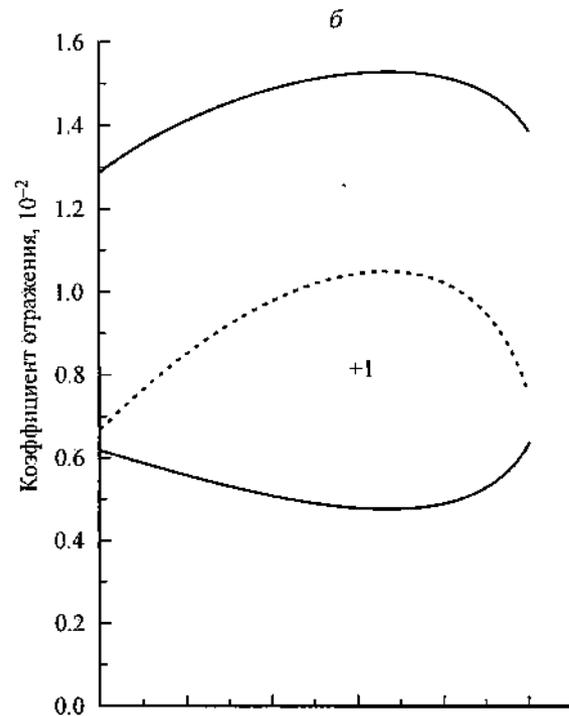
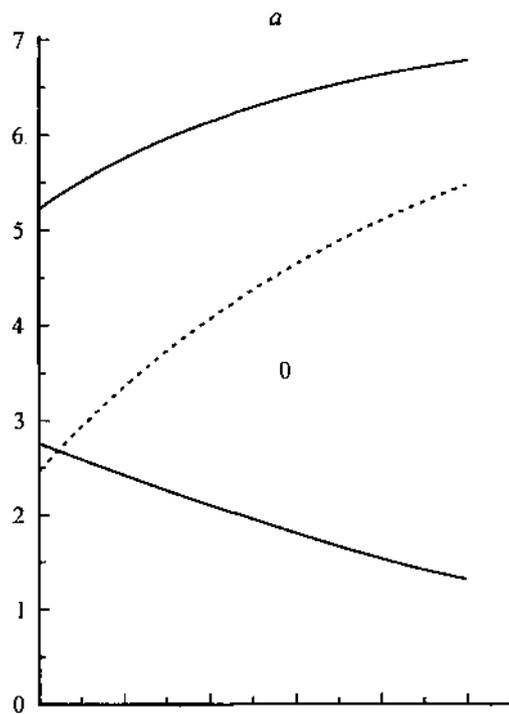


Рис. 5.1.1. Угловая зависимость когерентной (штриховая линия), диффузной (жирная сплошная линия) и полной (сплошная линия) рассеянных интенсивностей от 10-периодной сверхрешетки 30 нм AlAs/30 нм GaAs. $K=1$ (а), $K=0$ (б).



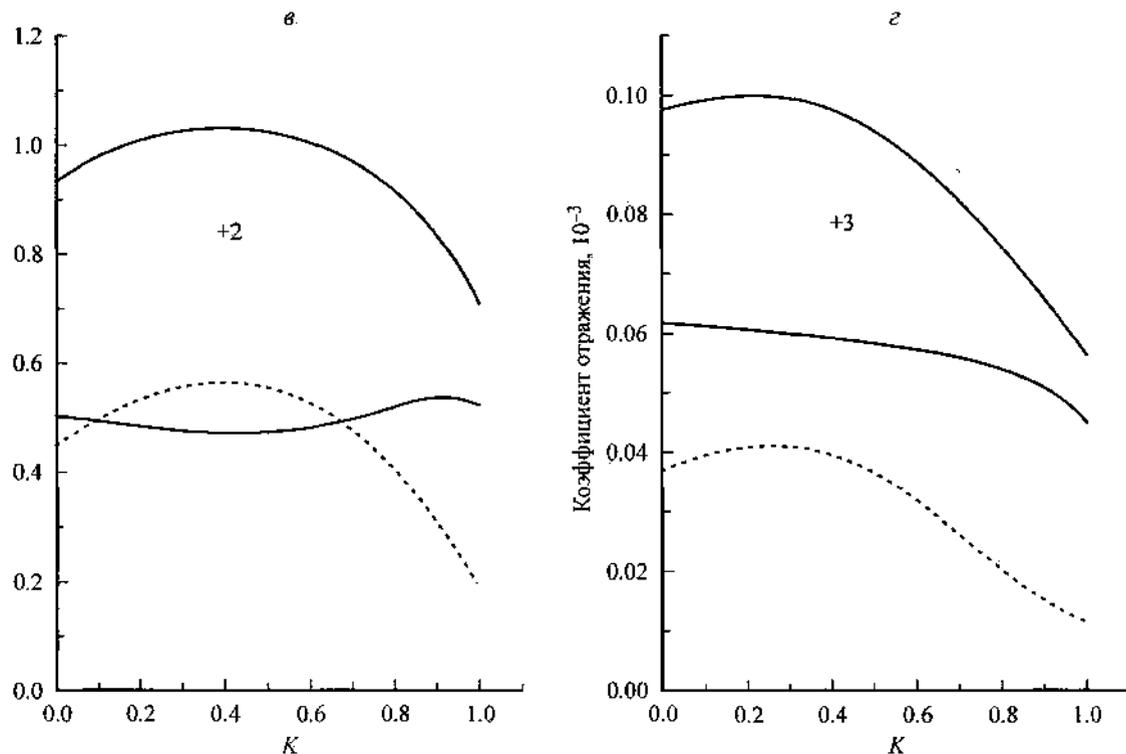


Рис. 5.1.2. Зависимость когерентной (штриховая линия), диффузной (жирная сплошная линия) и полной (сплошная линия) рассеянных интенсивностей центрального (а), первого (б), второго (в) и третьего (г) спутников от величины коэффициентов корреляции слоев K .

{сплошная линия} рассеянных интенсивностей центрального (а), первого (б), второго (в) и третьего (г) спутников от величины коэффициента корреляции слоев K . Как видно из сравнения рисунков, поведение интенсивности с уменьшением коэффициента корреляции отличается для разных спутников. Так, для центрального пика сверхрешетки уменьшение K от единицы до нуля сопровождается монотонным уменьшением когерентной и полной интенсивностей и ростом диффузной интенсивности. Аналогичные зависимости для спутниковых максимумов имеют более сложный характер. Общей чертой кривых на рис. 5.1.2, б—г является наличие максимума на графике зависимости от K для когерентной и полной интенсивностей и минимума — для диффузной (рис. 5.1.2, б, в). Для второго спутника (рис. 5.1.2, в) заметно наличие максимума на графике зависимости диффузной интенсивности при K , близких к единице. Диффузная интенсивность третьего спутника (рис. 5.1.2, г) монотонно растет с уменьшением K .

Таким образом, величина коэффициента корреляции соседних слоев оказывает существенное влияние на вид кривых дифракционного отражения сверхрешеток. Дальнейшие исследования показали, что использование модели независимых смещений гетерограниц оправдано лишь в случае, когда коэффициент корреляции для всех слоев сверхрешетки близок к нулю. Модель интегральных смещений справедлива лишь тогда, когда произведение коэффициентов корреляции всех слоев сверхрешетки близко к единице. Значения коэффициентов K_x по-видимому, определяются способом выращивания и условиями роста многослойной наноструктуры. Теоретические расчеты данных величин представляют отдельную задачу и здесь не рассматриваются.

5.2. СИНХРОТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АТОМНОЙ ДИФФУЗИИ В НАНОСТРУКТУРАХ

Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия (Holý et al., 1999) успешно используется для исследования структурных характеристик природных и искусственно созданных наноструктур, включая многослойные системы, содержащие сверхтонкие кристаллические и аморфные слои. Уменьшение размеров изучаемых объектов требует существенного увеличения интенсивности рентгеновского излучения. Обычные рентгеновские трубки в этих условиях становятся малоэффективными, поэтому, как правило, для исследования наноструктур используют синхротронное излучение. Перспективным методом получения информации о структурных характеристиках изучаемых объектов является измерение интенсивности рентгеновского рассеяния вблизи узла обратной решетки кристалла. Когерентное и диффузное рассеяние позволяет анализировать напряжения и дефекты в структурах, содержащих наноразмерные включения.

Гетероэпитаксиальный рост III—V полупроводниковых слоев очень важен для создания различных электронных и оптических приборов. Для того чтобы получить максимально хорошие характеристики таких приборов, необходимо совершенствовать технологию получения низкоразмерных квантовых структур. В структурах, содержащих включения толщиной в несколько монослоев (ML), резкость гетерограницы играет очень важную роль. Требования к качеству гетероперехода увеличиваются по мере уменьшения толщины нанослоя. Для того чтобы получить информацию о характеристиках гетерограниц в атомном масштабе, необходимо контролировать всю изучаемую структуру.

При измерении рассеяния рентгеновского или синхротронного излучения от кристалла с плоской поверхностью вблизи узла обратной решетки наблюдается распределение интенсивности рассеяния в виде усеченных стержней, которое называется crystal truncation rod (CTR) рассеяние.

InP/InGaAs/InP гетероструктуры относятся к системам, в которых получение резких гетерограниц является весьма проблематичным из-за атомных вариаций между As и P. Для того чтобы обнаружить реальное распределение атомов As и Ga в InP/InGaAs/InP гетероструктуре, выращенной металлоорганической газофазовой эпитаксией (МОГФЭ) и найти условия для получения резких интерфейсов, были проведены рентгенодифракционные измерения образцов InP/InGaAs/InP с разными ростовыми режимами. Для анализа углового распределения интенсивности синхротронного рассеяния использовалась статистическая теория дифракции.

Приготовление образцов

Образцы были приготовлены тремя различными режимами газового потока. Трибутил-фосфор (ТВР) и триметил-индий (ТМТп) были использованы в качестве газовых источников для роста InP. Трибутил-мышьяк (ТВAs), ТМIn и триметил-галлий (ТМGa) служили для получения ультратонкого слоя InGaAs. Толщина InGaAs слоя планировалась 3 ML.

Первая из исследуемых структур (А) была выращена в традиционных условиях, в которых образец выдерживался полсекунды в атмосфере водорода без доставки какого-либо газового источника перед и после роста нанослоя InGaAs. Температура роста составляла 610 °С.

Для второго образца (В) останавливался ТВAs процесс в то самое время, когда останавливались ТМIn и ТМGa газовые потоки. Образец выдерживался в H₂ без действия газовых источников 13 с после роста слоя InGaAs (ростовое прерывание). Температура роста (650 °С) была выше, чем для образца А. Ростовое прерывание в 13 с и высокая температура были запланированы для того, чтобы сдержать адсорбцию атомов As на верхней поверхности InGaAs и стимулировать десорбцию избытка атомов As. Поверхность контролировалась с использованием кинетической эллипсометрии в тече-

ние роста. При этом имелось подтверждение, что поверхность была покрыта атомами III группы.

Для третьего образца (С) ростовая температура составляла 610 °С. При этом TBA_s процесс был остановлен раньше, чем TMI_n и TMGa процессы. Когда TMI_n и TMGa газовые источники были остановлены, предполагалось, что поверхность образца покрыта атомами In и Ga. Однако кинематическая эллипсометрия показала, что переход к поверхности As осуществляется постепенно в течение ростового прерывания перед инъекцией импульса газового источника III группы. Предполагалось, что поверхность была покрыта атомами Ga и In, адсорбированными на избытке атомов As. Тогда As покрыли верхнюю часть поверхности, атомы Ga и In абсорбировали на нее и вступали в реакцию с избыточным количеством атомов As. Затем газовые импульсы Ga и In инжестировались для того, чтобы связать избыточные атомы As, адсорбированные на поверхности с достаточным количеством атомов Ga и In. В течение инъекции импульса газа III группы и ростового прерывания после инъекции поверхность контролировалась кинематической эллипсометрией на условие полного покрытия поверхности атомами III группы.

Эксперимент

Рентгеновские CTR-измерения были выполнены, используя синхротронное излучение на канале VL6A Фотонной фабрики на высокоэнергетическом ускорителе в Цукубе (Япония). Длина волны рентгеновского излучения 0.16 нм выделялась изогнутым (111) кремниевым монохроматором. Камера Вайссенберга использовалась для регистрации распределения дифрагированной рентгеновской интенсивности с воспроизводящей изображение пластинкой (imaging plate (IP)) в качестве детектора.

В работе анализировались CTR-спектры в окрестности 002 брэгговского отражения кристалла InP. В отличие от предыдущих работ учитывалось как когерентное, так и диффузное рассеяние синхротронного излучения. Угловая зависимость когерентного рассеяния, как правило, зависела от качества кристаллической решетки и возникающих в образце напряжений вследствие возникающей атомной диффузии.

Более сложным является анализ диффузного рассеяния. Известно, что это рассеяние позволяет получить информацию о шероховатости поверхности образца и шероховатости диффузной зоны.

Теория и модель структуры

Формализм статистической кинематической теории дифракции (Nesterets, Punegov, 2000) и экспериментальные карты распределения интенсивности синхротронного рассеяния в обратном пространстве (reciprocal space map (RSM)) использовались для анализа структуры выращенных образцов.

Формализм статистической кинематической теории дифракции позволяет проводить вычисление углового распределения когерентно рассеянной интенсивности от отдельного слоя по формуле

$$E_h(q_x, q_z) = \frac{i}{\sqrt{2\pi}} \int_0^l dz f(z) \times \int dx a_h(x, z) \exp(-\mu z) e^{-iq_x x} e^{-i\left(q_z - \frac{2\pi}{d} \epsilon_z\right)z}, \quad (5.2.1)$$

где $a_h(x, z)$ определяет распределение компонентов химического состава образца в латеральном и вертикальном направлениях; $f(z) = \langle \exp(ih\delta u(z)) \rangle$ — статический фактор Дебая—Валлера; l — толщина образца; μ — коэффициент поглощения; d — межплоскостное расстояние для исследуемого порядка отражения; ϵ_z — распределение деформации по толщине слоя. Амплитуда когерентного рассеяния в решении (5.2.1) зависит от проекций q_x и q_z , причем \mathbf{q} определяет отклонение вектора рассеяния от узла обратной решетки.

Интенсивность диффузного рассеяния находится из выражения

$$I^d(q_x, q_z) = \int dx \int_0^l dz \exp(-\mu z) |a_h(x, z)|^2 \times (1 - f^2(z)) \operatorname{Re}\{\tau(x, z, q_x, q_z)\}, \quad (5.2.2)$$

где

$$\begin{aligned} \tau(x, z, q_x, q_z) = & \\ = \int_{-\infty}^{\infty} dq_z \int_{-\infty}^{\infty} dq_x \exp(i[q_z \rho_z + q_x \rho_x]) \times & \\ \times \exp\left(-ih\left(\langle u(z) \rangle - \langle u(z - \rho_z) \rangle\right)\right) \times & \\ \times G(x, z, \rho_x, \rho_z) & \end{aligned}$$

— площадь корреляции, определяемая характеристиками статистического распределения дефектов в кристалле. Здесь $G(x, z, \rho_x, \rho_z)$ — корреляционная функция, явный вид которой зависит от типа дефектов. Остальные обозначения приведены в работе (Nesterets, Punegov, 2000).

Для теоретического анализа экспериментальных результатов была выбрана модель многослойной структуры. Каждый слой характеризовался относительной деформацией решетки, химическим составом и соответствующим структурным совершенством. Предполагалось, что диффузия атомов Ga и As нанослоя InGaAs в буферный и верхний слои InP имеет экспоненциальный вид (Nesterets, Punegov, 2000). Для описания диффузного рассеяния принята модель, включающая шероховатость поверхности образца и флуктуацию размеров диффузионной зоны.

Метод анализа экспериментально измеренных результатов

Для анализа измеренных интенсивностей синхротронного рассеяния численно решалась обратная дифракционная задача, в процессе которой была использована минимизация функционала невязки:

$$F[\varepsilon(z)] = \sum_l \left| \log \left(\frac{I^{\text{exp}}}{I^{\text{th}}} \right) \right|^2,$$

где I^{exp} , I^{th} — угловые распределения экспериментальной и теоретической интенсивностей. Кроме того, для рас-

смагриваемого функционала невязки был построен критерий χ^2 :

$$\chi^2 = \frac{1}{n - n_p} \sum_{i=0}^n \frac{\log^2(I_i^{\text{exp}}/I_i^{\text{th}})}{s_i^2},$$

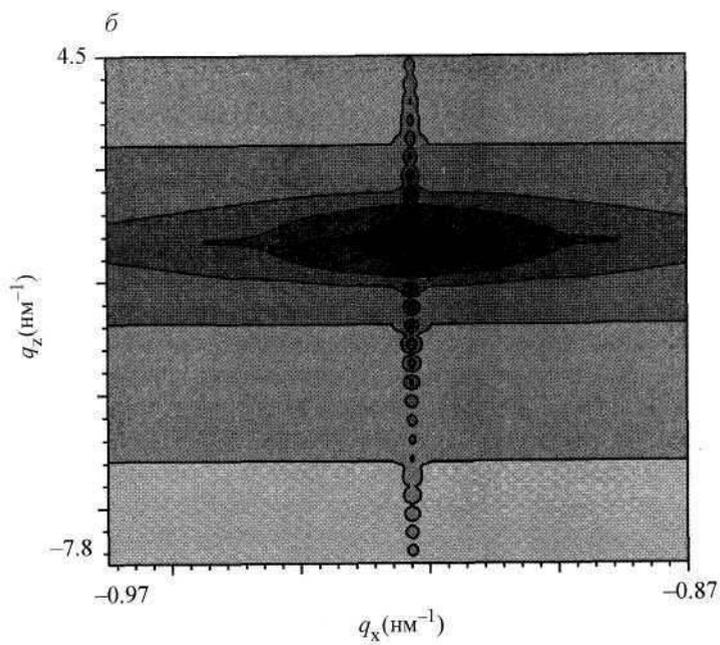
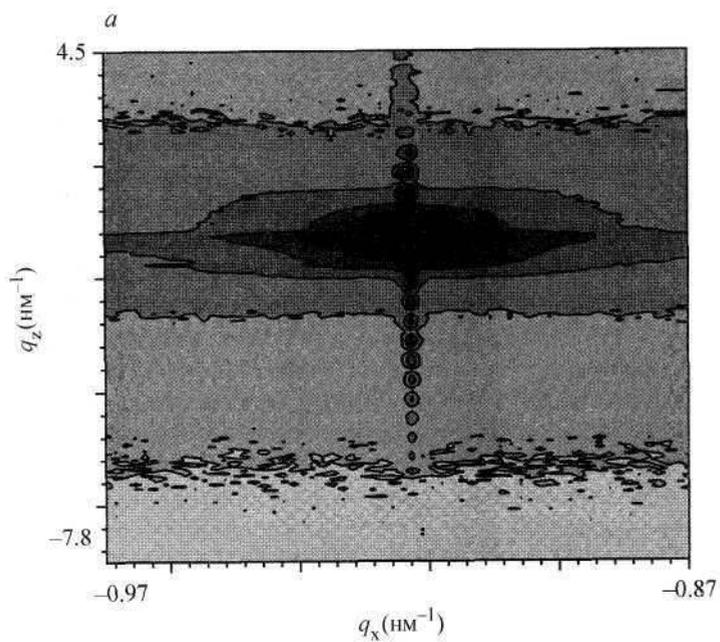
где n — число точек на кривой дифракционного отражения; n_p — число искомых параметров; s_i — нормировочный множитель, зависящий от погрешности исходных данных. Угловое распределение теоретической интенсивности вычислялось с использованием формул (5.2.1) и (5.2.2).

Обсуждение результатов

Анализ выращенных при разных условиях наноструктур был проведен на основе численного моделирования карт интенсивностей синхротронного рассеяния. При этом для получения адекватной информации использовались известные варианты сканирования. На рис. 5.2.1 показана экспериментальная (а) и теоретическая (б) карты распределения интенсивности рассеяния синхротронного излучения от наноструктуры, обозначенной нами выше как образец А.

Ранее когерентные кривые дифракционного отражения от этого образца исследовались в работе (Tabuchi et al, 2000). На основе СТР спектров установлено, что атомы As нанослоя InGaAs диффундируют в верхний слой толщиной 51 ML. Диффузионные атомы Ga также в основном распределяются в верхнем слое. Среднеквадратичная дисперсия шероховатости поверхности этого образца $\sigma^2 = 0.26 \text{ ML}^2$. Корреляционные длины диффузионных зон составили 8 и 4 нм в горизонтальном и вертикальном направлениях соответственно.

Экспериментальная и расчетная карты распределения интенсивности рассеяния от образца В изображены на рис. 5.2.2. Результаты вычислений показывают, что толщина верхнего слоя, как и для образца А, равна 51 ML. Структурные нарушения, вызывающие диффузное рассеяние, имеют ту же природу, что и в случае А. Среднеквадратичная дисперсия шероховатости поверхности для образца В равна 0.16 ML^2 . Размеры диффузионной зоны в горизонтальном и вертикальном направлениях соответственно равны 6 и 4 нм.



5.2.1. Измеренная (*a*) и вычисленная (*б*) карты распределения интенсивности рассеяния от образца *A*.

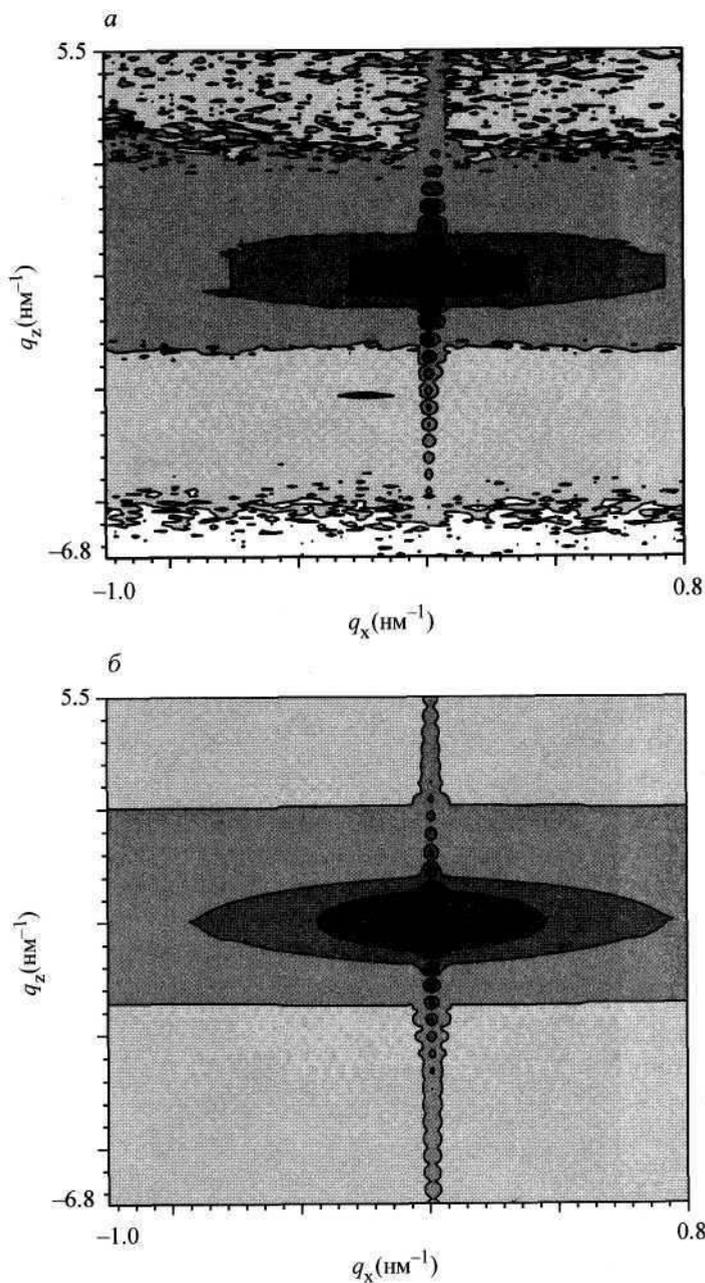


Рис. 5.2.2. Измеренная (а) и вычисленная (б) карты распределения интенсивности рассеяния от образца В.

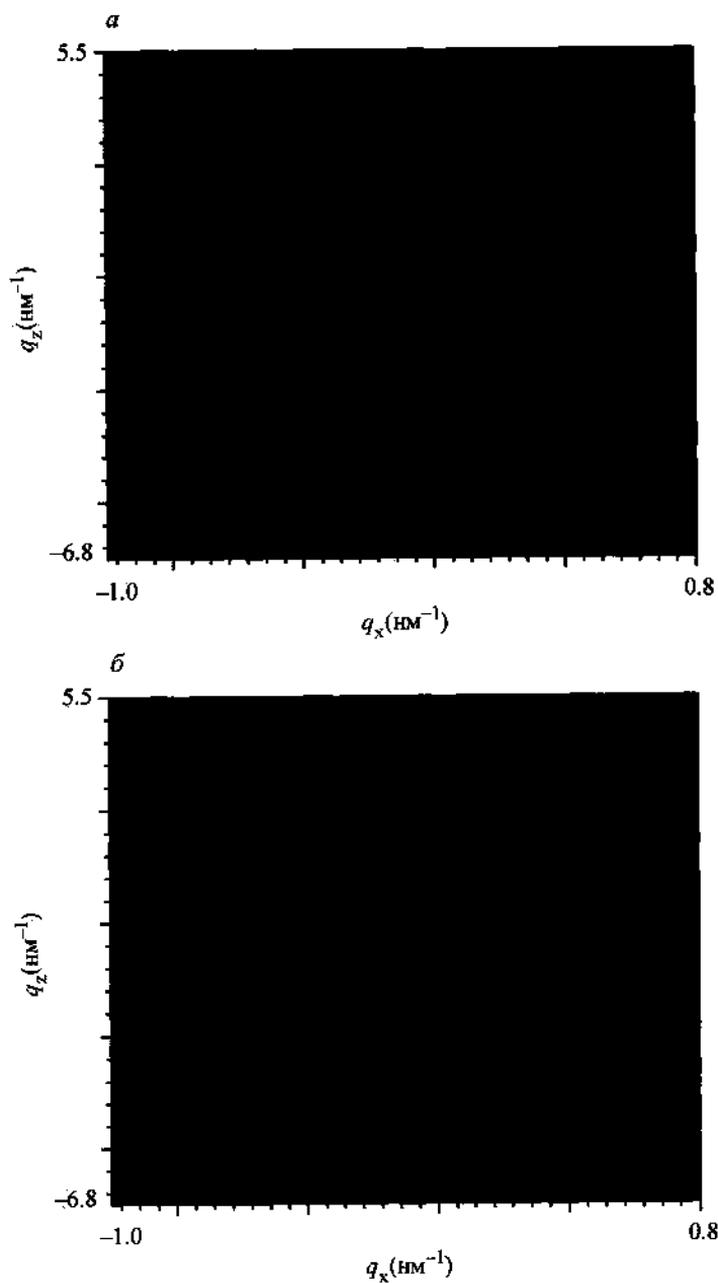


Рис. 5.2.3. Измеренная (а) и вычисленная (б) карты распределения интенсивности рассеяния от образца С.

Результаты исследования третьего образца показаны на рис. 5.2.3. У этого образца толщина верхнего слоя составляла 34 ML. Диффузия атомов As в основном была направлена в подложку, а атомов Ga, наоборот, в верхний защитный слой InP.

Шероховатость поверхности образца соответствовала $\sigma^2 = 0.12 \text{ ML}^2$. Размеры диффузионной зоны мало отличались от первых двух образцов.

Таким образом, методом синхротронного рассеяния и численным моделированием были исследованы три образца, содержащие ультратонкие слои другого химического состава. Результаты исследования показывают, что разные ростовые условия сильно влияют на процесс диффузии атомов в наноструктурах. Было также установлено, что гетерограницы между InP и InGaAs образцов (B) и (C) были более резкими, чем для образца (A). Распределение атомов Ga во всех образцах было шире, и пик композиционного состава был меньше, чем это планировалось в ростовой технологии. Это означает, что квантовые структуры еще далеки от запланированного совершенства. Поэтому требуются значительные усилия для контроля диффузионного распределения атомов в наноструктурах.

5.3. ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ И ФАЗОВЫЙ КОНТРАСТ

Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия

Схема трехкристальной рентгенодифрактометрической съемки в бездисперсионной $(n, -n, n)$ геометрии представлена на рис. 5.3.1. Стрелками показан ход рентгеновских лучей.

Обычно на приведенной схеме наблюдается отражение от монохроматора $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ лучей. Между направлением их распространения наблюдается небольшое угловое расхождение. Используя этот факт, можно избавиться от менее интенсивного $K_{\alpha 2}$ излучения, установив после монохроматора вертикальную щель шириной ~ 50 мкм. Значительно уменьшить интенсивность $K_{\alpha 2}$ лучей можно применением щелевых монохроматоров с многократным отражением. В этом случае происходит и уменьшение углового расхождения $K_{\alpha 1}$ лучей за счет уменьшения интенсивности на «хвостах».

Угловое расхождение менее $1''$ обычно достигается применением асимметричного монохроматора, в котором используется отражение от плоскостей, расположенных под углом к поверхности. Угловая полуширина для асимметричного монохроматора $\Delta\vartheta_B = \frac{\Delta\vartheta_0}{\sqrt{b}}$, где $\Delta\vartheta_0 = \frac{C|\chi_{hr}|}{\sin 2\vartheta_B}$ — полуширина симметричного отражения; $b = \frac{\gamma_0}{\gamma_h}$ — коэффициент асимметрии; $\gamma_0 = \sin(\vartheta_B + \psi)$, $\gamma_h = \sin(\vartheta_B - \psi)$, ψ — угол между отражающей плоскостью и поверхностью кристалла монохроматора, для симметричного отражения $\psi = 0$, поэтому $b = 1$. В двухкристальной схеме на место анализатора поме-

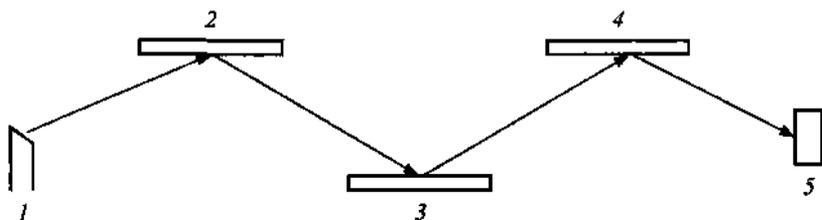


Рис. 5.3.1. Трехкристальная схема дифракции.

1 — рентгеновская трубка; 2 — кристалл-монокроматор; 3 — образец; 4 — кристалл-анализатор; 5 — детектор.

щается детектор с широкой щелью и, вращая образец вблизи одного из брэгговских отражений, записывается кривая дифракционного отражения.

Высокая горизонтальная коллимация пучка, падающего на образец, позволяет фиксировать минимальное относительное изменение параметра решетки приповерхностного слоя $10^{-3} \div 10^{-4}$. На кривых дифракционного отражения (КДО) таких кристаллов имеется минимум два пика. Наиболее интенсивный обычно формируется объемной неискаженной частью кристалла, часто называемой подложкой, а менее интенсивный — приповерхностным слоем. По угловому расстоянию между ними $\Delta\vartheta$ определяется рассогласование параметра решетки (Джеймс, 1950; Пинскер, 1982)

$$\frac{\Delta d}{d} = -\Delta\vartheta \operatorname{ctg} \vartheta_B.$$

Интерференция излучения, рассеянного подложкой и слоем, приводит к появлению интерференционных максимумов. Расстояние между ними $\Delta\vartheta_i$ позволяет определить толщину слоя с измененным параметром решетки (Афанасьев и др., 1989; Боуэн, Таннер, 2002):

$$L = \frac{\lambda}{(2\Delta\vartheta_i \cos \vartheta_B)}.$$

В ряде случаев нельзя получить информацию о структуре по данным двухкристальной дифрактометрии. Слой с относительной деформацией менее чем 10^{-4} , как правило, проявляется не в виде отдельного пика, а только увеличением интенсивности на «хвосте» КДО. Решение обратной задачи в этом случае позволяет лишь приблизительно определить параметры нарушенной поверхности (Бушуев, 1989). Проблема

осложняется еще и тем, что в двухкристальной схеме детектор регистрирует интенсивность, интегральную по углу выхода из образца, поэтому рассеяние на дефектах может аналогично изменить форму КДО (Афанасьев и др., 1989; Rinegov et al., 1990; Бушуев, Петраков, 1993).

Разделить когерентное рассеяние рентгеновских лучей на решетке и диффузное на дефектах позволяет трехкристальная схема дифракции (Iida, Kohra, 1979). В рамках трехкристальной рентгеновской дифрактометрии (ТРД) обычно используются следующие три метода съемки: вращение анализатора со скоростью в два раза большей, чем образца; вращение анализатора с фиксированным углом поворота образца и вращение образца с фиксированным углом поворота анализатора. Первым методом фиксируется рассеяние вдоль вектора обратной решетки. На кривых ТРД, полученных двумя следующими методами, присутствуют когерентные пики в виде главного и псевдопиков, а также диффузный пик.

За нулевое угловое положение принимается точное брэгговское отражение. Диффузное отражение наблюдается вблизи нуля, поэтому для хорошего разрешения его следует использовать вращение анализатора с фиксированным углом поворота образца, превышающим $\sim 10^\circ$. В этом случае вблизи нуля нет когерентных пиков. Когерентные пики отличаются угловым положением и интенсивностью. Интенсивность главного пика уменьшается с углом поворота образца (α) пропорционально α^{-2} (Пинскер, 1982), а псевдопика — значительно медленнее из-за теплового диффузного рассеяния (Казимиров и др., 1987). Щелевые монохроматоры и анализаторы с многократным отражением позволяют существенно уменьшить интенсивность псевдопиков.

Деформация кристаллической решетки вызывает увеличение интенсивности главного пика (I_m) в угловой области, определяемой уравнением Вульфа—Брэгга. Величина деформации находится по положению максимума функции приведенной интенсивности $P = I_m \alpha^2$. Чувствительность этого метода настолько высока, что позволяет регистрировать фазовый переход в приповерхностном слое толщиной 20 нм (Ломов и др., 1992).

Появление дефектов сопровождается уменьшением интенсивности главного пика. Исходя из этого, можно оценить эффективный объем, занимаемый дефектами величиной $(1 - \gamma)$, где γ — отношение интенсивности главного пика

кристалла после генерации в нем дефектов к аналогичной величине до образования дефектов (Iida, 1979).

В трехкристалльных кривых заложена информация о поверхностных слоях различной толщины. Псевдодиск формируется слоем толщиной порядка длины экстинкции. На интенсивность же главного пика влияют структурные искажения значительно меньше длины экстинкции (Афанасьев, Александров, 1989):

$$L = \frac{\lambda}{(2\pi\alpha)}.$$

Диффузный максимум определяется рассеянием в слое толщиной

$$L = \frac{\sin \vartheta_B}{2\mu},$$

где μ — коэффициент линейного поглощения. При извлечении информации о структуре из диффузного рассеяния нужно иметь в виду, что на форму диффузных пиков оказывает влияние экстинкционный эффект в случае применения монохроматоров и анализаторов с многократным отражением.

Трехкристалльная дифрактометрия позволяет определить тип дефектов. Форма контуров равной интенсивности, построенных по трехкристалльным кривым, зависит от вида дефектов. Для симметричных кластеров, состоящих из скоплений точечных дефектов, характерны колоколообразные контура, вытянутые вдоль вектора обратной решетки, а для асимметричных кластеров они повернуты вокруг оси, проходящей через точку обратной решетки. Дислокационные петли формируют крестообразные контуры, вытянутые в направлении вектора обратной решетки и перпендикулярно ему (Dederichs, 1971).

Влияние различных типов дефектов в кристаллах на рассеяние рентгеновских лучей исследовано Дедериксом (Dederichs, 1967) и Кривоглазом (Кривоглаз, 1983). В теории аномального прохождения рентгеновских лучей, скопления точечных дефектов (кластеров) размером более 100 Å существенно влияют на поглощение вследствие диффузного рассеяния (Dederichs, 1970). Интенсивность диффузного рассея-

ния на кластерах в области Стокса—Вильсона ($q \geq R^{-1}$, где $q = H\alpha \cos \vartheta_B$, H — вектор обратной решетки, R — размер кластера) спадает пропорционально α^{-4} . В хуанговской области ($q < R^{-1}$) интенсивность рассеяния пропорциональна числу точечных дефектов в кластерах (Dederichs, 1973).

Диффузное рассеяние на дислокационных петлях существенно отличается от рассеяния на кластерах. В области $q \geq R^{-1}$ тангенс угла наклона прямой $\ln I_s = f(\ln q)$ равен 2, где I_s — симметричная часть диффузного рассеяния $I_s = [I(q) + I(-q)]/2$. Если проэкстраполировать прямую до пересечения с осью $\ln q$, то по точке пересечения $\ln q_0$ можно оценить радиус петель $R = q_0/\sqrt{e}$ (Ковьев и др., 1985). Асимметрия диффузного рассеяния характеризует тип петель. Междоузельные петли смещают рассеяние в сторону больших H . Дислокационные петли междоузельного типа обычно присутствуют в полупроводниковых кристаллах с примесью, прошедших термическую обработку (Бушуев, Петраков, 1995). Вдали от брэгговского положения рассеяние междоузельными петлями, расположенными в объеме, и кластерами имеет большое сходство, и только наличие асимметрии позволяет разделить их (Александров, Афанасьев, 1984).

Еще одним широко распространенным дефектом являются дислокации. Дислокации уширяют когерентное рассеяние в направлении, перпендикулярном вектору обратной решетки (Кютт, 1988). Это легко регистрируется по трехкристальным кривым, снятым в режиме сканирования образцом с фиксированным углом поворота анализатора. Плотность хаотически распределенных дислокаций можно определить из статистического фактора Дебая—Валлера (Олехнович, 1986):

$$M = \frac{0.17 DkbL_{\text{экс}}^2 \sqrt{N_d}}{2^9 \pi^8 a},$$

где D — коэффициент, учитывающий угловое усреднение (для отражения (111) кремния $D = 0.9$); k — абсолютная величина вектора обратной решетки; b — абсолютная величина вектора Бюргерса; a — параметр решетки; N_d — плотность дислокаций. Приведенная формула, связывающая статистический фактор Дебая—Валлера с плотностью дислокаций, справедлива для кристаллов с $N_d < 10^7 \text{ см}^{-2}$. Значение M определяется по отношению диффузного рассеяния к когерентному.

Метод ТРД позволяет исследовать пористость пленок кремния. Появление пористости сопровождается увеличением интенсивности псевдопика на кривых, снятых в режиме сканирования анализатором с фиксированным углом поворота образца (Ломов, 2000).

Рентгеновские фазоконтрастные исследования слабо поглощающих объектов

Рассмотрим рентгеновский луч, распространяющийся в воздухе. Воздушную среду для рентгеновской волны можно с большой степенью точности считать вакуумом. Если на пути рентгеновского луча поместить объект, то на границе его произойдет преломление луча (Петраков, 2003). Коэффициент преломления $n = 1 - \delta - i\tau$, где δ — единичный декремент коэффициента преломления:

$$\delta = \left(\frac{e^2}{2\pi m c^2} \right) \lambda^2 N f,$$

где $\frac{e^2}{\pi m c^2} = r_e = 2.812 \cdot 10^{-13}$ см — классический радиус электрона; λ — длина волны; N — атомная плотность; f — функция атомного рассеяния материала, практически равная эффективному атомному номеру. Соединения на основе углерода характеризуются хотя и малым, но отличным от нуля декрементом преломления (порядка 10^{-6}) для рентгеновских лучей с длиной волны $\sim 1 \text{ \AA}$.

Фаза волны, прошедшей через объект, определяется по формуле $\varphi = 2\pi \delta l / \lambda$, где l — длина пути в объекте. Отличие оптической длины пути рентгеновских лучей в образце приводит к разнице фаз и, следовательно, к градиенту фаз, что равносильно изменению направления распространения волны. Поэтому любая оптическая система, которая чувствительна к направлению распространения рентгеновских лучей, способна разрешить градиент фаз и может быть использована для фазоконтрастного изображения. Градиент фаз регистрируется путем обычной дифракции от совершенного монокристалла, устанавливаемого после объекта, называемого анализатором.

Техника фазоконтрастных изображений предъявляет высокие требования к монохроматичности и расходимости излучения, падающего на образец. С этой целью в зависимости от исследуемого объекта используют монохроматоры с симметричным или асимметричным отражением.

При прохождении через объект происходит изменение волнового фронта. В приближении геометрической оптики фаза волны, прошедшей через объект, определяется по формуле (Wilkins et al., 1996)

$$\varphi(x, y, z, k) = -k \int_{-\infty}^z \delta(x, y, z'/k) dz' = -\left(\frac{r_e}{k}\right) \int_{-\infty}^z \rho(x, y, z') dz',$$

где ρ — электронная плотность; $k = \frac{2\pi}{\lambda}$. Зависимость фазы от координаты приводит к преломлению рентгеновских лучей. Угловое отклонение в направлении, перпендикулярном волновому фронту,

$$\beta \approx \frac{1}{k} |\nabla_{xy} \varphi(x, y, z)| = \left| \nabla \int_{-\infty}^z [\delta(x, y, z')] dz' \right|.$$

На рис. 5.3.2 приведена схема установки получения фазоконтрастного изображения, на которой два монокристалла кремния определяют волновой фронт рентгеновских лучей и обеспечивают высокую угловую чувствительность к преломлению. Кристалл-монохроматор задает волновой фронт и коллимирует луч, падающий на образец. Второй кристалл, вырезанный также из монокристалла кремния, является анализатором и направляет плоские волны, прошедшие через образец, путем обычной дифракции в детектор или на фотопленку рис. 5.3.2.

Коэффициент преломления изменяется в образце, в результате чего искажается волновой фронт. Искажение сказывается на отражении анализатором, поскольку интенсивность излучения, зарегистрированная детектором, зависит от свертки волны, прошедшей через объект, с кривой дифракционного отражения анализатора. Ход трех рентгеновских лучей обозначен буквами *A*, *B* и *C*.

Луч *A* падает на анализатор без преломления в образце. На практике это возможно при прохождении через центр ци-

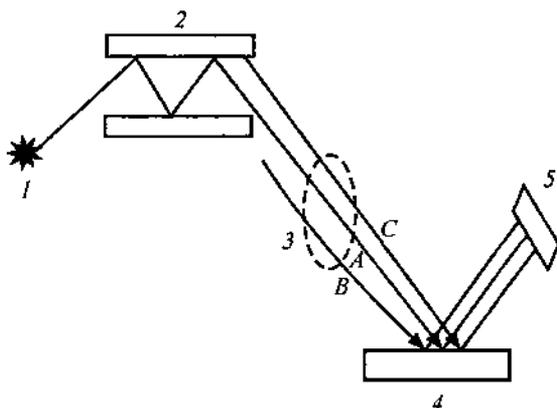


Рис. 5.3.2. Схема получения фазоконтрастных изображений.
 1 — источник рентгеновского излучения; 2 — монохроматор; 3 — исследуемый образец; 4 — кристалл-анализатор; 5 — детектор или фотопленка;
 A, B, C — рентгеновские лучи.

линдрического объекта. При падении на границу раздела сред луч отклоняется на угол $\beta = \Delta n \operatorname{ctg} \vartheta$, где Δn — изменение показателя преломления; ϑ — угол скольжения.

Луч B, испытав преломление в образце, падает на анализатор под меньшим углом по сравнению с не преломленным лучом, а луч C преломляется в другую сторону, поэтому падает под большим углом. Для увеличения чувствительности установки к преломлению анализатор необходимо отклонить от точного брэгговского положения $\Delta\vartheta = 0$ в сторону отрицательных (меньших) углов, поскольку малоугловой склон КДО имеет более высокий градиент изменения интенсивности по сравнению с положительным склоном (рис. 5.3.3).

Пусть на объект падает плоская волна $e^{ik_0 r}$. Распространение электромагнитной волны в объекте описывается уравнением Гельмгольца (Бушуев и др., 1998):

$$\nabla^2 E_0(r) + k^2 E_0(r) = -k^2 \chi(r) E_0(r),$$

$$F(r) = -\frac{ik^2}{4\pi} \int_V \chi(r') G_0(r - r') e^{ik_0(r-r')} dr,$$

где $\chi = \chi_r + i\chi_i$ — поляризуемость, связанная с коэффициентом рефракции $\delta(r) = -\chi_r/2$ и поглощения $\mu(r) = k\chi_i$; $G_0(R_1) = \exp(ikR_1)/R_1$ — функция Грина для свободного пространства; $R_1 = |r - r'|$, $R_1 \gg \lambda$.

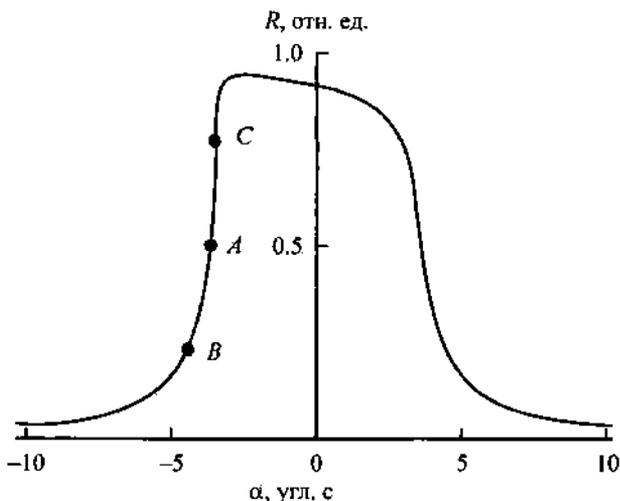


Рис. 5.3.3. Кривая дифракционного отражения Si (111) σ -поляризованного $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -излучения.

Точки A, B, C соответствуют лучам A, B, C на рис. 5.3.2.

Предположим, что объект является достаточно протяженным и однородным вдоль оси Y , тогда $\chi(r) = \chi(x, z)$. Если волна распространяется под малым углом к плоскости YZ ($\alpha \ll 1$), то $k_y = 0$. С учетом сделанных предположений вблизи объекта, когда выполняется условие $(\lambda z)^{1/2} \ll R$, где $(\lambda z)^{1/2}$ — первая зона Френеля; R — поперечный размер объекта, в рамках геометрической оптики получается (Бушув и др., 1998):

$$F(x, z) = \Phi(x) = \frac{k}{2} \int \chi(x, z') dz' \equiv \\ \equiv \varphi(x) + i\mu_v(x),$$

где $\varphi(x) = -k \int \delta(x, z') dz'$; $\mu_v(x) = \frac{1}{2} \int \mu(x, z') dz'$; интегрирование производится вдоль пути луча в пределах объекта. Для однородного цилиндрического стержня $\varphi(x) = -2k\delta(R^2 - x^2)^{1/2}$.

Рентгеновскую волну, падающую на анализатор после прохождения через объект, представим в виде

$$A_0(x) = |A_a(x)| e^{i\varphi(x)},$$

где $|A_a(x)| = e^{\mu(x)}$. Тогда, согласно динамической теории дифракции, для отраженной от анализатора волны можно получить следующее выражение:

$$A_h(x) = A_a(x) \int_0^{\infty} G(\xi) e^{k(s - \nabla\varphi)\xi} d\xi,$$

где $G(\xi)$ — функция Грина; $s = k\gamma_0\Delta\vartheta$; $\Delta\vartheta = \vartheta - \vartheta_B$ — угол отклонения анализатора от точного угла Брэгга (ϑ_B). В геометрии Брэгга для толстого кристалла

$$G(\xi) = -ib^{\frac{1}{2}} e^{ik\gamma_0\alpha_0\xi} J_1 \frac{k\gamma_0\Delta\vartheta_B\xi}{\xi},$$

где $\alpha_0 = \chi_0 \frac{1+b}{2b \sin 2\vartheta_B}$; J_1 — функция Бесселя первого порядка. Таким образом

$$A_h(x) = R(s - \nabla\varphi) A_a(x),$$

где $R(s - \nabla\varphi)$ — коэффициент дифракционного отражения. Регистрируемая детектором интенсивность

$$I_h(x) = I_a(x) |R|^2,$$

где $I_a(x) = e^{-2\mu(x)}$ — интенсивность абсорбционного контраста; $|R|^2 = P(\Delta\vartheta - \beta)$ — коэффициент дифракционного отражения, зависящий от угла поворота анализатора и локального угла преломления.

Из последнего уравнения видно, что если пренебречь поглощением в объекте, то интенсивность изображения определяется КДО анализатора в окрестности рабочей точки $\Delta\vartheta = \frac{s}{k} \gamma_0$. Известно, что интенсивность КДО близка к единице в области $|\Delta\vartheta| \leq \Delta\vartheta_B$ и резко спадает по мере удаления от нее. Наибольший градиент интенсивности наблюдается в точках $|y| = 1 - 1.5$, где $y = \Delta\vartheta/\Delta\vartheta_B$. При съемке слабо поглощающих объектов важна не интенсивность регистрируемого излучения, а контраст изображения $K = \frac{\Delta I_h}{I_h}$, где I_h — начальная интенсивность; ΔI_h — изменение интенсивности.

Для малых углов преломления β контраст определяется производной от КДО:

$$K(x) = \frac{\beta}{\Delta\vartheta_B} \frac{P^{-1}}{dy}.$$

Изменяя угол анализатора, можно менять контраст изображения. Существуют фазоконтрастные изображения светлого и темного полей, отличающиеся сменой контраста. Темный объект на светлом поле появляется при повороте анализатора на угол, исключаяющий отражение рентгеновских лучей, отклонившихся от первоначального направления. Смена контраста происходит в том случае, когда анализатор отражает только отклонившиеся от первоначального направления лучи.

Рассмотрим фазоконтрастное изображение однородного стержня радиуса R . В этом случае фаза и поглощение находятся по следующим формулам: $\varphi(x) = -k\delta l(x)$, $\mu_\nu(x) = \frac{1}{2}\mu l(x)$, где $l(x) = 2(R^2 - \gamma_0^2 x^2)^{1/2}$ — длина пути рентгеновских лучей в стержне. Угол преломления $\beta(x) = \frac{2\gamma_0 \delta x}{l(x)}$, если $|\gamma_0 x| \leq R$ и $\beta = 0$, если $|\gamma_0^2 x^2| > R$. В окрестности границы стержня должно наблюдаться резкое увеличение угла, поскольку $|\beta| \rightarrow \infty$ при $|x| \rightarrow \frac{R}{\gamma_0}$. Эксперименты показали, что поведение интенсивности рентгеновского излучения на границе стержня зависит от ее шероховатости. Для учета этого вводится переходный слой со сглаживающей функцией

$$F(\rho) = 1 + e^{-\frac{\rho - R}{\Delta R}},$$

где $\rho = (x^2 - z^2)^{1/2}$; ΔR — толщина переходного слоя. Из последней формулы видно, что $F(\rho) \rightarrow 1$ при $\rho < R$, $F(R) = 0.5$ и $F(\rho) \rightarrow 0$ при $\rho - R \gg \Delta R$. С учетом переходного слоя $\delta(x, z) = \delta F(\rho)$, $\mu(x, z) = \mu F(\rho)$.

5.4. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ОПРЕДЕЛЕНИИ РАЗМЕРОВ МИКРОЧАСТИЦ

Процессы полимеризации, агрегации и кристаллообразования однозначно связаны с увеличением размеров частиц. К числу методов обнаружения и регистрации микроразмерных частиц в растворах относятся классические оптические методы — светорассеяния и поляризации. Установки, используемые для этого, незначительно отличаются друг от друга. Рассмотрим подробнее метод светорассеяния, использованного нами для анализа процесса поликонденсации силикатного геля.

Установка состоит из лазера, поляризованный свет от которого пропускается через середину пробирки с раствором. Блок фотоумножителя устанавливается под некоторым углом ρ к направлению распространения светового пучка. Фотоэлектрический датчик преобразовывает рассеянную составляющую светового сигнала в электрический ток, который после усиления регистрируется микроамперметром (Эскин, 1973). Рассеяние света в случае растворов происходит на флуктуациях плотности среды или на флуктуациях концентрации растворенного вещества в объемах, малых по сравнению с λ^3 . Под действием электромагнитной волны индуцируется дипольный момент, интенсивность излучения которого определяется вектором Пойтинга.

Общее решение с учетом индуцируемых системой диполей, квадрупольей, октаполей и электрических и магнитных моментов более высоких порядков для проводящих сфер было получено Г. Ми в виде бесконечных рядов, имеющих ограниченную сходимость. Но если средние диэлектрические постоянные растворенного вещества ϵ_1 и растворителя ϵ_0 мало отличаются друг от друга и выполнено усло-

вие $4\pi (n_1 - n_0)d/\lambda \ll 1$ (d — размер частицы), то расчет интенсивности можно вести на основе дипольной теории Релея—Дебая. Суммарная интенсивность рассеяния I_β от N молекул определяется формулой, совпадающей с законом Релея для газов:

$$I_\beta = I_0 N \alpha^2 \frac{16\pi^4}{\alpha^4 r^2} \times \\ \times v \frac{1 + \cos^2 \beta}{2} f(g),$$

где I_0 , I_β — интенсивности падающего и рассеянного под углом β к падающему пучку света; λ — длина волны света в среде, равная значению отношения длины волны в вакууме к показателю преломления среды; v — рассеивающий объем; r — расстояние от излучателя до приемника рассеянного света; α — избыточная поляризуемость молекул. Фактор $f(g)$ определяет состояние поляризации света (в падающем и рассеянном), зависит от размера, формы и собственной анизотропии рассеивающих молекул. Индикатрисса рассеяния малых молекул имеет форму окружности, а при наличии в растворе больших молекул деформируется вследствие внутримолекулярной интерференции рассеянного света, которая отражается на факторе $f(g)$.

Информацию о внутренней структуре молекул извлекают, используя метод асимметрии или метод двойной экстраполяции (Эскин, 1973). Величина I_{45}/I_{135} через отношение $f(g_1)/f(g_2)$ однозначно связана с относительными размерами частиц (d/λ). Значения $f(g_{45})/f(g_{135})$ как функции от d/λ для основных типов частиц табулированы. Определение размера частиц по методу асимметрии не требует измерения абсолютных величин светорассеяния, но необходимо заранее предполагать тип частиц. Метод двойной экстраполяции дает возможность определять средние размеры молекул без предположений об их структуре. По этому методу строят ряд графиков $C \cdot K/I_\beta$ как функцию аргумента $(\sin^2(\beta/2) + zC)$, где C — концентрация раствора; K — постоянная величина. Тангенс угла наклона графика пропорционален среднеквадратичному радиусу инерции.

Следует подчеркнуть, что оптические методы позволяют определять размеры частиц при условии, если $d > 150 \text{ \AA}$.

Число частиц в единице объема N рассчитывается по формуле

$$N = \frac{I_{\beta}}{I_0} \frac{A}{r^6 f^2(g)}, \quad (5.4.1)$$

где r — средний радиус рассеивающих центров; $A = \text{const}$.

На рис. 5.4.1 приведены зависимости интенсивностей рассеянного света I от времени в процессе застывания щавелевокислого геля при углах рассеяния 45 и 135° . Компоненты раствора очищались от пыли путем пропускания через слой плотного фильтра. Чтобы исключить влияние рассеяния на стенках сосуда и на посторонних примесях, при расчетах из значения интенсивности I_{β} вычитается значение $I_{\beta \text{ д.в.}}$, свойственное дистиллированной воде. Резкое увеличение интенсивности при золь—гель переходе можно использовать для количественного описания процесса гелеобразования. По кривой I_{45} определяется численным дифференцированием точка перегиба графика. За время гелеобразования ($T'_{\text{гел}}$)

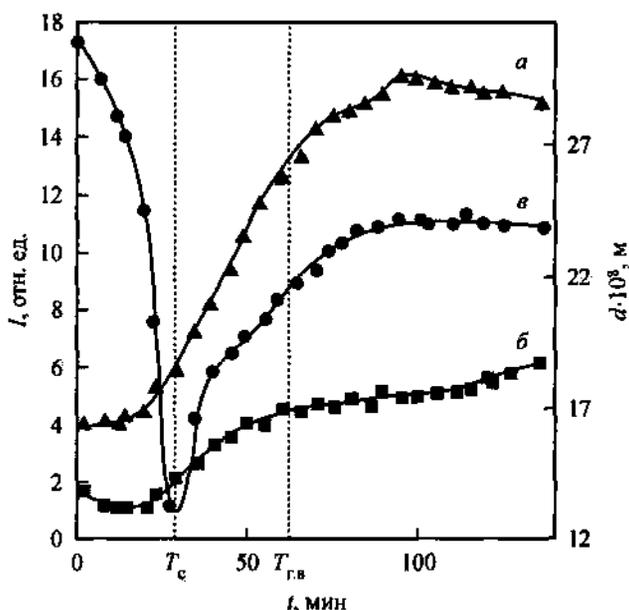


Рис. 5.4.1. Зависимость интенсивности рассеянного света (a — I_{45} , $б$ — I_{135}) и среднеквадратичного диаметра рассеивающих частиц ($в$) от времени гелеобразования (гель на основе $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, $\text{pH} = 5.96$).

принимается точка, в которой значение dl/dt максимально. За вторую характеристику, описывающую продолжительность процесса золь—гель перехода, принимается ширина кривой dl/dt на половине высоты — $\Delta t'_{\text{гел}}$. Погрешность $T'_{\text{гел}}$ зависит от частоты замеров около точки перегиба графика и определяется шириной интервала времени между двумя замерами в этой области. Погрешность рН — 0.05. Относительная погрешность при измерении интенсивности обычно не превышает 10 %.

График изменения среднеквадратичного диаметра рассеивающих частиц от времени процесса формирования геля, вычисленный методом асимметрии, приведен на рис. 5.4.1. Предполагается, что частицы на первом этапе монодисперсные и сферические с диаметром d , а на втором этапе гелеобразования свет рассеивается на сегментах, находящихся между ближайшими узлами каркаса геля, средняя длина которых l , и вкладом частиц, кратных этой величине, можно пренебречь. Результат расчета размеров частиц методом двойной экстраполяции расходится с результатами, полученными по методу асимметрии, на 25 % в начальный момент времени (в течение первых 8 мин) и не более чем на 10 % в процессе золь—гель перехода и образования геля. Измерения были проведены более 100 раз в гелях щавелевой, винной и соляной кислот при различных значениях рН.

Относительно большие размеры рассеивающих частиц на первом этапе гелеобразования можно объяснить в рамках известной мицелльной теории строения лиофобных коллоидных частиц (Думанский, 1970). Кремниевая кислота H_2SiO_3 , образующаяся после растворения метасиликата натрия, нерастворима в водных растворах, и поэтому можно предположить, что рассматриваемые скопления молекул представляют собой мицеллы данной кислоты. Эти мицеллы кремниевой кислоты отрицательно заряжены (Болдырев, 1982). Ядро мицеллы состоит из молекул кремниевой кислоты H_2SiO_3 . Потенциалопределяющими ионами адсорбционного слоя являются ионы SiO_3^{2-} , прочно связанные с ядром. Роль противоионов выполняют ионы водорода, которые распределяются как в адсорбционном, так и в диффузном слоях. Часть молекул кремниевой кислоты на поверхности ядра может диссоциировать на ионы: $\text{H}_2\text{SiO}_3 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{SiO}_3^{2-}$. Скорость этого процесса определяется кислотностью (рН) гелеобразующего раствора. Она связана с изменением двойного

электрического потенциала (ξ -потенциала) между адсорбционной и диффузной частями электрического слоя. Расчет числа рассеивающих частиц N в единице объема по формуле (5.4.1) показывает, что в момент времени T_c происходит скачкообразное увеличение плотности рассеивающих частиц, что согласуется с идеей о диссоциации мицелл на этапе формирования золя и связано с возрастанием скорости данного процесса. Резкое уменьшение плотности частиц и увеличение размеров рассеивающих частиц после времени T_c обусловлены агрегацией (укрупнением) и структурированием образовавшихся при диссоциации ионов. По-видимому, процесс агрегации ионов и макромолекул начинается раньше момента T_c , а процесс диссоциации частиц продолжается дальше. Пока размеры агрегатов не превышают экспериментально регистрируемой величины (150 Å), вклад их в изменение индикатриссы рассеяния по сравнению с вкладом рассеяния на мицеллах невелик. С момента T_c когда размеры и количество макромолекул (l) и мицелл (d) сравниваются друг с другом, основной вклад в изменение индикатриссы рассеяния вносят макромолекулы.

Рассмотрим механизм рассеяния электромагнитных волн на втором этапе гелеобразования. Сегменты макромолекул расположены в пространстве хаотически. При пропускании через гелеобразующий раствор линейно поляризованной электромагнитной волны основной вклад в изменение индикатриссы рассеяния вносят цепочки, ориентированные в направлении поляризации. Вкладом макромолекул, ориентированных в пространстве под другими углами, можно пренебречь. Значит, пропуская вертикально или горизонтально поляризованную волну, можно регистрировать среднеквадратичные размеры сегментов, расположенных в соответствующих направлениях между ближайшими соседними узлами гелевого каркаса. На этом основании можно делать вывод о размерах пор геля, сравнивать гели друг с другом и т. д.

На рис. 5.4.2 приведена зависимость среднеквадратичного диаметра рассеивающих частиц в застывших щавелевокислых гелях от рН (рН геля считается равной первоначальному значению). Минимальный размер рассеивающих частиц получается при рН = 7.5, максимальный — при рН = 3. Рассчитанные нами размеры пор геля (2000—3000 Å) имеют тот же порядок, что и параметры геля с радиоактивными элементами, определенные М. Блицем (от 100 до 5000 Å), и размеры

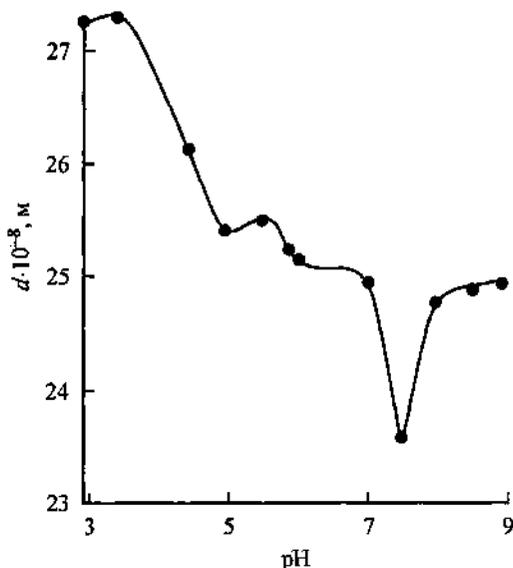


Рис. 5.4.2. Зависимость средне-квадратичного диаметра рассеивающих частиц от pH (для застывших гелей на основе щавелевой кислоты).

пор, полученные Е. Хальберштадтом с помощью электронного микроскопа (в плотных гелях от 1000 до 5000 Å, в менее плотных — от 1000 до 40 000 Å), но на порядок отличаются от размеров пор высушенного геля, определенных С. Планком гравиметрическим методом (50—160 Å) (Гениш, 1973). Зависимость размеров пор от pH геля можно объяснить изменением скорости структурообразования гелевого раствора. При гелеобразовании возникают два типа ионов-радикалов: H_3SiO_4^- и $\text{H}_3\text{SiO}_4^{2-}$, концентрация которых зависит от числа ионов H^+ (Гениш, 1973). При низких значениях pH образуются преимущественно H_3SiO_4^- , ответственные за длинноцепные сегменты полимеризации. При высоких значениях pH устойчивее ионы-радикалы $\text{H}_3\text{SiO}_4^{2-}$, которые более реакционноспособны и образуют более короткие полимерные цепочки. Длинные сегменты из-за слабой их подвижности образуют поперечные связи медленнее, чем короткие.

Поляризационный метод исследования отличается тем, что через сосуд с раствором пропускается вертикально (V) или горизонтально (H) поляризованный свет. Поворотом поляроида на входе ФЭУ выделяется вертикальная (V) или горизонтальная (H) составляющая рассеянного света. Измере-

ния проводятся при рассеянии под углом 90° . В рассеянном малыми изотропными молекулами свете независимо от состояния поляризации падающего луча содержится только компонент (V) из-за поперечности колебаний волны. Деполяризация рассеянного света состоит в появлении в нем компонента H . Она возникает или вследствие достаточно больших размеров рассеивающих частиц, или из-за оптической анизотропии этих частиц. Состояние деполяризации вещества характеризуется тремя коэффициентами Кришнана (δ):

$$\delta_v = \frac{H_v}{V_v}, \quad \delta_h = \frac{H_h}{V_h}, \quad \delta_u = \frac{H_u}{V_u} = \frac{1 + \delta_h}{1 + \delta_v^{-1}}.$$

Индексы v , h , u показывают состояние поляризации падающего света. По данным анализа состояния деполяризации рассеянного частицами света определяется тип рассеивающих частиц. Информацию о собственной анизотропии частиц содержит коэффициент δ_v . Величина δ_u обусловлена в основном размерами частиц.

На рис. 5.4.3 приведен график изменения коэффициента деполяризации δ_v от времени в процессе гелеобразования щавелевокислого геля. Значение δ_v не превышает 0.2, что указывает на слабую анизотропию рассеивающих частиц. Уменьшение коэффициента деполяризации в процессе формирования золя означает снижение количества кристаллических и возрастание числа аморфных частиц, что объясняется диссоциацией кристаллического ядра мицеллы. В момент времени T_c значение δ_v минимально. Небольшое увеличение этого параметра в следующий момент времени связано с анизотропией структуры геля в взаимно перпендикулярных направлениях. Исследования данным методом застывших гелей показывают, что компонент деполяризации δ_v в щавелевокислых гелях меняется от 0.017 при $pH = 3$ до 0.035 при $pH = 8$ (в 2 раза), в виннокислых гелях от 0.025 при $pH = 3$ до 0.299 при $pH = 6.5$ (в 12 раз). Явление анизотропии в застывших гелях можно объяснить, опираясь на исследования структуры геля Е. Хальберштадтом под электронным микроскопом. Он обнаружил, что с увеличением значения pH структура геля меняется от «отчетливо-каркасной к структуре, состоящей из свободно связанных пластинок без каких-либо признаков перемычек между ними; ячеистое строение геля становится при этом менее отчетливым» (Гениш,

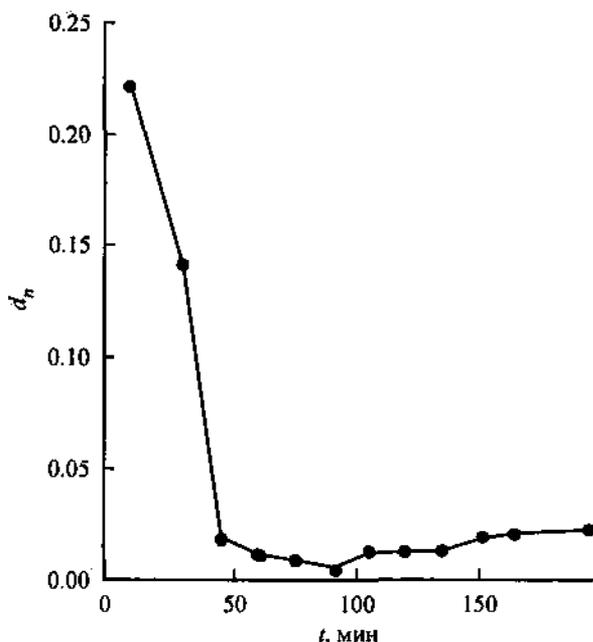


Рис. 5.4.3. Зависимость коэффициента δ_v от времени гелеобразования (для геля на основе $C_2H_2O_4$, pH = 5.96).

1973, с. 96), т. е. анизотропия рассеивающих частиц возникает из-за не идентичности структуры геля в вертикальном и горизонтальном направлениях. Наши эксперименты не только подтверждают приведенное выше высказывание, но и дают способ изучения структуры геля и контроля за его качеством.

В процессе выращивания кристаллов важное значение для исследователей экспериментаторов имеют методы обнаружения и регистрации зародышей кристаллов как можно на более ранних этапах кристаллизации. Такие кристаллизационные параметры, как масса, размер выращенных кристаллов и скорость их роста непосредственно связаны с их количеством. Информация о наличии и количестве зародившихся частиц позволяет заблаговременно регулировать это число.

На рис. 5.4.4 приведен трехмерный график изменения коэффициента деполаризации δ_v от времени t и от положения по столбу геля y . За нуль по оси OY принимается граница раздела гель—раствор. Отсчет времени начинается с момента введения второго кристаллизационного компонента в виде

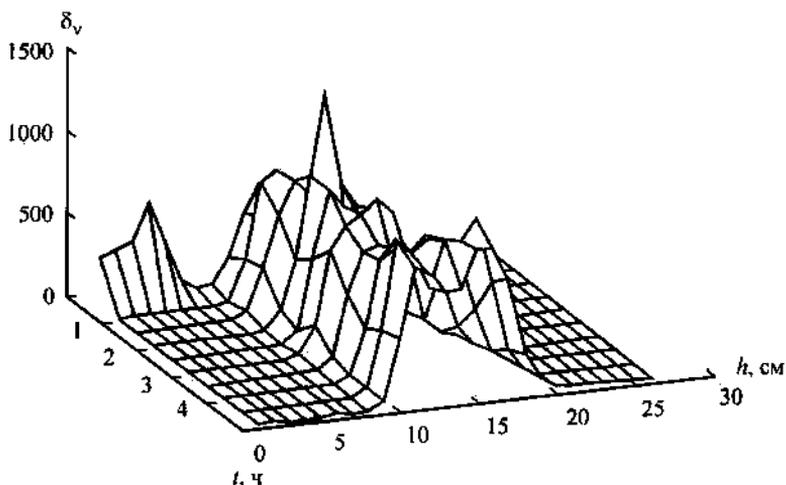


Рис. 5.4.4. Зависимость коэффициента δ_v от времени кристаллизации и положения по столбу геля.

водного раствора над гелем. В качестве объекта исследования рассматривается кристаллизация оксалатов кадмия в шавелевокислом геле ($\text{pH} = 10$). Значение δ_v в начальный момент времени не превышает 0,2, что указывает на слабую анизотропию аморфного геля во всем рассматриваемом пространстве. Резкое возрастание коэффициента деполяризации

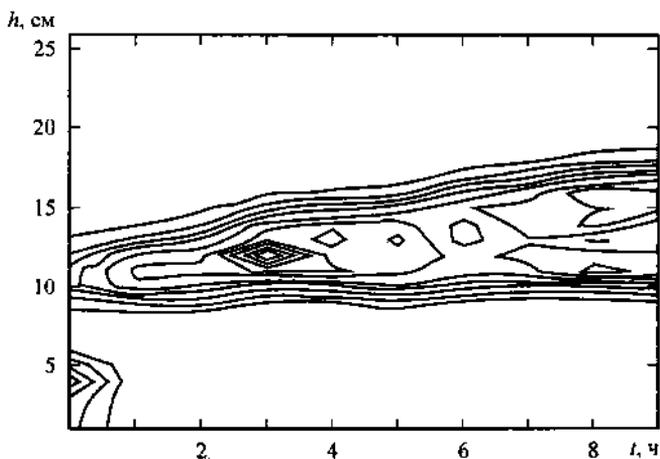


Рис. 5.4.5. Зависимость изменения изолиний δ_v от времени кристаллизации и от положения по столбу геля.

через определенный момент времени в некоторой (или в некоторых) точках пробирки связано с образованием зародышей кристаллов CdC_2O_4 , так как собственная анизотропия кристаллических частиц намного превышает анизотропию аморфных тел. Из графика видно, как со временем с увеличением размера кристаллика изменяется коэффициент деполаризации в соседних с рассматриваемым телом областях пространства. Таким образом, по изменению коэффициента деполаризации можно зафиксировать возникновение зародившейся частицы. Минимальный размер частицы, который можно определять по данной методике, порядка 100—200 мкм.

На рис. 5.4.5 этот же объект представлен в виде графика изолиний δ_v . Изменение δ_v со временем в данной точке пространства может быть связано как с возникновением новых кристаллизационных центров (двойникованием, образованием дислокаций), так и с изменением пространственной ориентации кристалла. Эти изменения позволяют контролировать качество растущих кристаллов. Таким образом, эксперименты подтверждают возможность регистрации и исследования оптическими методами — поляризационным и светорассеяния — процессов мицеллообразования, полимеризации гелей, а также зародышеобразования кристаллов на различных этапах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе приведены результаты анализа одной из актуальных проблем современного минералогического знания — установления размерных границ минерального мира, специфики объектов микро- и наноминералогии, их морфологического и структурного разнообразия. Рассмотрены проблемы и пути развития новой области минералогической науки — наноминералогии и учения об ультрадисперсном состоянии вещества.

Показано что структурный наноуровень — не просто один из уровней размерности дисперсных систем, это уровень особой структурной организации вещества, его перехода в принципиально новое качество с новыми свойствами. Именно на наноуровне в полной мере происходит переход вещества из неконденсированного в конденсированное состояние. Здесь зарождается и реализуется фундаментальная его особенность — дискретность, т. е. индивидуализация, организация в относительно автономные внутренне упорядоченные функционирующие системы — индивиды. С наноуровня исходят истоки вещественных структур и структурных функций, на нем формируются физико-химические и информационные механизмы структурообразования, индивидуализации и агрегации вещества. Здесь скрыта вечная тайна абиогенеза, образования живого из неживого, создания биологических структур на небиологическом структурном субстрате.

Особое внимание уделено процессам и механизмам образования различных форм кластерной организации вещества на наноуровне, проблемам генезиса отдельных наночастиц,

их взаимодействия, формирования разнообразных твердых (кристаллических и некристаллических) материалов на их основе, которые стали в последние годы весьма перспективными и приобрели междисциплинарный характер. Значительная роль в их решении принадлежит кватеронной концепции. Прежде всего потому, что именно в рамках этой концепции разрешаются базовые вопросы генезиса протоминеральных частиц — «минеральных эмбрионов», устанавливаются минимальные размерные границы минеральных индивидов, предсказываются их основные структурно-морфологические и химические свойства.

Под воздействием новых идей кластерной самоорганизации вещества перестраиваются современные представления об образовании и росте кристаллов, о методах выращивания кристаллов, о структуре и свойствах малых кластерных форм вещества, наноструктурированных материалах.

Развитие наноминералогии, расширение областей ее применения и использование для интерпретации форм существования и переноса вещества в минерало- и рудообразующих процессах, кристаллохимических закономерностей строения минералов, надмолекулярной организации твердых некристаллических веществ, в разработке новых технологий извлечения минералов — актуальные задачи наноминералогических исследований на ближайшую перспективу.

Серьезные проблемы возникают в связи с необходимостью изучения физико-химических и структурно-морфологических свойств отдельных наночастиц. Здесь необходимы принципиально новые подходы, подобные тем, что реализованы А. Зивейлом для изучения динамики образования небольших молекул из отдельных атомов.

Весьма важны в прикладном отношении проблемы связанные с синтезом наночастиц, изучением кристаллизации в наносистемах и получением нанокристаллических материалов. В этих материалах требуется, чтобы нанокристаллы, составляющие материал, имели заданное распределение по размерам, определенную форму, ориентацию и состав. Поскольку структурно-текстурные особенности нанокристаллических материалов программируются на стадии нанофазной кристаллизации, то необходимо разработать приемы и методы управления процессами кристаллизации, взаимодействия и агрегации наночастиц. В ближайшие годы должны быть сформулированы принципы создания новых классов

наноструктурированных материалов, в том числе на минеральной основе.

Исследовательский прорыв в минеральный наномир открывает широчайший простор для поисков и открытий. В этом мире нас ждет много неожиданного. Познание минерального наномира имеет огромное эвристичное значение не только для минералогии, но и для всего естествознания и уже в ближайшее время обогатит науку новыми фундаментальными открытиями.

ЛИТЕРАТУРА

- Авцин А. П., Жаворонков А. А., Риш М. А., Строчкова Л. С.* Микроэлементозы человека. М.: Медицина, 1991. 496 с.
- Акчурин М. Ш., Галиулин Р. В.* Кристаллохимия нанокристаллов // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тез. докл. к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН. СПб., 1999. С. 21.
- Александров П. А., Афанасьев А. М.* Диффузные пики от объемных дефектов в методе трехкристального рентгеновского спектрометра // Кристаллография. 1984. Т. 29, вып. 5. С. 1019—1021.
- Алесковский В. Б.* Химия твердых веществ. М.: Высшая школа, 1978. 256 с.
- Алесковский В. Б.* Курс химии надмолекулярных соединений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1990. 284 с.
- Алешина Л. А., Никитина Е. А., Фофанов А. Д.* Восстановление пространственного расположения атомов в шунгитах по данным дифракционного эксперимента // Тр. Междунар. симп. «Углеродсодержащие формации в геологической истории». Петрозаводск, 2000. С. 98—102.
- Алмазы Среднего Тимана / А. Б. Макеев, В. А. Дудар, В. П. Лютоев и др.* Сыктывкар: Геопринт, 1999. 80 с.
- Алмазы из эксплозивных брекчий на Среднем Урале / В. И. Силаев, И. И. Чайковский, В. И. Ракин и др.* // Углерод: минералогия, геохимия и космохимия: Матер. Междун. конф. Сыктывкар: Геопринт, 2003. С. 39—41.
- Алмазы современных россыпей в бассейне реки Макаубас (Бразилия) / В. А. Петровский, В. И. Ракин, И. Карфункель и др.* // Сыктывкарский минералогический сборник, № 33. Сыктывкар, 2003. С. 15—43. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Вып. 115).
- Андреев Н. С., Котельников В. А.* Фотоиндуцированная адсорбюми-нессценция на окиси алюминия // Кинетика и катализ. 1974. Т. 5, вып. 6. С. 1612—1613.

- Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю.* Термодинамическая устойчивость ультрадисперсной алмазной фазы // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 15. С. 135-137.
- Аполлонов В. Н., КошугД. Г.* Исследование окраски галита из сильвино-калийных месторождений // Физико-химические закономерности осадконакопления в солеродных бассейнах. М.: Наука, 1986. С. 44-53.
- Аронскинд С. Ш., Паняк С. Г.* О температурах выгорания графитов как показателе степени метаморфизма вмещающих пород // Геология метаморфических комплексов Урала. Свердловск: Свердловский горный институт. 1973. С. 92-95.
- Архангельская алмазоносная провинция (геология, петрография, геохимия и минералогия) /* Под ред. О. А. Богатинова. М.: Изд-во МГУ, 1999. 524 с.
- Асхабов А. М.* Геометрическая интерпретация предкристаллизационных кластеров «скрытой» фазы (кватаронов) // Уральский минералогический сборник. Миасс, 1999а. С. 22-26.
- Асхабов А. М.* Кватаронное обобщение теории фазовых переходов // История и философия минералогии: Матер. II Междунар. минералог. семинара. Сыктывкар, 1999б. С. 13.
- Асхабов А. М.* Кватаронный синтез теорий роста кристаллов // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Матер, конф. СПб, 1999в. С. 275-276.
- Асхабов А. М.* Кватарон-кластерный механизм роста кристаллов // Сыктывкарский минералогический сборник № 28. Сыктывкар, 1999г. С. 5-17. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Вып. 101).
- Асхабов А. М.* Кватаронная природа морфологической схожести биогенных и абиогенных наноструктур // Минералогия и жизнь: биоминеральные гомологи. Сыктывкар, 2000а. С. 12-14.
- Асхабов А. М.* Кластерный рост кристаллов: эволюция идей и новые подходы // IX Национальная конф. по росту кристаллов.: Тез. докл. М., 2000б. С. 38.
- Асхабов А. М.* Кватаронный механизм образования фуллеренов // Докл. АН. 2000в. Т. 374, № 3. С. 359-361.
- Асхабов А. М.* Кватароны как кластеры-предшественники фуллеренов // Вестник Института геологии. 2000г. № 6. С. 2-3.
- Асхабов А. М.* Новые формы структурной организации вещества на наноуровне и их роль в формировании конденсированного состояния вещества // Петрография на рубеже XXI века. Итоги и перспективы. Сыктывкар, 2000д. С. 13-14.
- Асхабов А. М.* Кватароны как строительные единицы роста кристаллов // Вестник Института геологии. 2002. № 2. С. 2-4.
- Асхабов А. М.* Механизм и условия образования полых углеродных кластеров и фуллеренов // Углерод: минералогия, геохимия и космохимия: Матер. Междунар. конф. Сыктывкар, 2003. С. 12-13.

- Асхабов Л. М., Гатиулин Р. В.* Кватаронный механизм образования и роста кристаллов // Докл. АН. 1998. Т. 363, № 4. С. 513—514.
- Асхабов А. М., Остащенко Б. А.* Кристалл-кластеритовая структура самородного золота // Вестник Института геологии. Сыктывкар: Геопринт, 1998. № 6. С. 16.
- Асхабов А. М., Рязанов М. А.* Кластеры «скрытой» фазы (кватароны) и зародышеобразование // Докл. АН. 1998. Т. 362, № 5. С. 630—633.
- Асхабов А. М., Юшкин Н. П.* Кватаронный механизм генезиса наноструктур // Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 1999а, 216 с.
- Асхабов А. М., Юшкин Н. П.* Кватаронный механизм генезиса некристаллографических форм наноструктур // Докл. АН. 1999б. Т. 368, № 1. С. 84-86.
- Афанасьев А. М., Александров П. А., Имамов Р. И.* Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев. М.: Наука, 1989. 152 с.
- Базилевская Е. С.* О механизме формирования конкреций в рудной провинции Кларион-Клиппертон // Геология океанов и морей: Тез. докл. М: ИОАН, 1984. Т. 3. С. 7-8.
- Базу'лев А. Н., Самсонов В. М., Сдобняков И. Ю.* Применение термодинамической теории возмущений к расчету межфазного натяжения малых объектов // ЖФХ. 2002. Т. 76, № И. С. 2057—2061.
- Балабонин Н. Л.* Минералы платиновых металлов как объект наноминералогии // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тез. докл. к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН. СПб., 1999. С. 21.
- Балицкий В. С.* Экспериментальное изучение процессов хрусталеобразования. М.: Недра, 1978. 143 с.
- Барсанов Г. П., Яковлева М. Е.* Минералогия поделочных и полудрагоценных разновидностей тонкозернистого кремнезема. М.: Наука, 1984. 144 с.
- Батурин Г. Н., Дубинчук В. Т.* Сульфидные минералы в железо-марганцевых конкрециях Тихого океана // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272, № 4. С. 950-953.
- Батурин Г. Н., Дубинчук В. Т.* Минералы никеля в железо-марганцевых конкрециях Тихого океана // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278, № 4. С. 958-961.
- Белянина А. Ф., Самойлович М. И., Миронов М. И.* Пленки алмаза и алмазоподобного углерода (получение, обработка и строение) М.: МАИ, 1998.
- Березов Т. Т., Коровкин Б. Ф.* Биологическая химия. М.: Медицина, 1998. 704 с.
- Берри Л., Мейсон Б., Дитрих Р.* Минералогия: Теоретические основы. Описание минералов. Диагностические таблицы. М.: Мир. 1987. С. 362-371.
- Богатиков О. А.* Неорганические частицы в природе // Вестник РАН. 2003, Т. 73, № 5. С. 426-428.

- Бойко Н. И., Хардигов А. Э.* Кремнистые породы — нетрадиционное наноминеральное сырье на Северном Кавказе // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тез. докл. к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН. СПб., 1999. С. 22.
- Болдырев А. И.* Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1982. 408 с.
- Борисов П. А.* Карельские шунгиты. Петрозаводск, 1956. 92 с.
- Боровский Е. В., Бартышев Ю. Д., Максимовский Ю. М.* и др. Терапевтическая стоматология. М.: Медицина, 1988. 340 с.
- Боровский Е. В., Леонтьев В. К.* Биология полости рта. М.: Медицина, 1991. 340 с.
- Боуэн Д. К., Таннер Б. К.* Высокора разрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография. СПб.: Наука, 2002. 274 с.
- Бржезинская М. М.* Спектроскопические свойства ультратонких углеродных нанотрубок: Автореф. канд. дис. Челябинск: Изд-во ЧГПУ, 1999. 20 с.
- Брянчанинова Н. И.* Газовые включения в породообразующих силикатах ультрабазитов Полярного Урала как характеристика флюидного режима мантии // Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона: Матер. Всерос. совещ. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 88—90.
- Буланова Г. П., Спеццус З. В.* Роль переходных металлов в генезисе природных алмазов // Самородное металлообразование в магматическом процессе. Якутск: Изд-во ЯНЦ СО АН СССР, 1991. С. 61-67.
- Булатов Ф. М., Эйриш М. В.* Гамма-резонансное исследование структурных разновидностей хризотил-асбеста // Физические методы исследования твердого тела. Свердловск: УПИ, 1982. С. 45—49.
- Буканов В. В.* Цветные камни. Гемологический словарь. СПб.: Медный всадник, 2001. 208 с.
- Булах А. Г.* Минералогия с основами кристаллографии. М.: Недра, 1989. 351с.
- Булах А. Г.* Микромир минералов: границы, объекты, явления // Записки ВМО, 1998. № 5. С. 124-134.
- Бульенков Н. А.* Биофизика. 1991. Т. 36, № 2. С. 181—242.
- Бушуев В. А.* Статистическая динамическая теория дифракции рентгеновских лучей в несовершенных кристаллах с учетом углового распределения интенсивностей // Кристаллография. 1989. Т. 34, вып. 2. С. 279-287.
- Бушуев В. А., Ингал В. Н., Беляевская Е. А.* Волновая теория рентгеновской фазоконтрастной интроскопии // Кристаллография. 1998. Т. 43, № 4. С. 586-595.
- Бушуев В. А., Петраков А. П.* Исследование влияния лазерного отжига на структуру приповерхностных слоев ионно-имплантированного кремния методом рентгеновской дифрактометрии // ФТТ. 1993. Т. 35, № 2. С. 355-364.

- Бушуев В. А., Петраков А. П.* Влияние изохронного отжига на структуру кристаллов кремния, облучённых ионами бора // Кристаллография. 1995. Т. 40, № 6. С. 1050-1055.
- Валиев Р. З.* В поисках природы нанокристаллов // Вестник Академии наук. Республика Башкортостан. 1996. Т. 1, № 3—4. С. 15—19.
- Вальтер А. А., Еременко Г. К., Квасница В. Н.* и др. Ударно-метаморфогенные минералы углерода. Киев: Наукова Думка, 1992. 172 с.
- Вдовыкин Г. П.* Углеродистое вещество метеоритов. М.: Наука, 1967. 272 с.
- Вейль Г.* Классические группы и их инварианты. М.: ИГФМЛ, 1954. 130 с.
- Вейль Т.* Классические группы и их инварианты. М.; ФМЛ, 1949. 175 с.
- Веймарн П. П.* Коллоидное состояние как общее свойство вещества // Журн. Русск. физ.-хим. общ., 1906. Т. 38.
- Ветошкина О. С.* Сидеритообразование в юрских отложениях Сысольской котловины // Сыктывкарский минералогический сборник, № 31. Сыктывкар, 2001. С. 142—154.
- Ветошкина О. С., Филиппов В. Н.* Микроструктура сидеритов конкреционного типа // Ультрадисперсное состояние минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 2000. С. 85—90.
- Вилли К, Детье В.* Биология (биологические процессы и законы). М.: Мир, 1974. 824 с.
- Винчелл А.Н., Винчелл Г.* Оптическая минералогия. М.: ИЛ., 1953. 562 с.
- Виталь Д. А., Штеренберг Л. Е.* Значение предварительного разделения марганцевых карбонатных руд по удельному весу при термическом определении их минерального состава // Литология и полезные ископаемые. 1964. № 6. С. 125—130.
- Войтеховский Ю. Л., Степенищikov Д. Г.* Фуллерены C_{80} — C_{80}^* : каталог комбинаторных типов и точечных групп симметрии. Апатиты: «К&М». 2002. 55 с.
- Войтеховский Ю. Л., Степенищikov Д. Г.* Фуллерены C_{82} — C_{82}^* : каталог комбинаторных типов и точечных групп симметрии. Апатиты: «К&М», 2003. 50 с.
- Вол А. Е., Коган И. К.* (под редакцией акад. Н. В. Агеева). Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 3: Системы золота, индия, иттербия и иттрия. М.: Наука, 1976. 814 с.
- Вотяков С. Л., Краснобаев А. А., Крохалев В. Я.* Проблемы прикладной спектроскопии минералов. Екатеринбург: Наука, 1993. 235 с.
- Вяткин Г. П., Бойтингер Е. М., Лесин Л. А.* Определение характера гибридизации валентных состояний углерода спектроскопическими методами. Челябинск: Изд-во ЧГТУ, 1996. 104 с.
- Галимов Э. А., Тугаринов А. И., Никитин А. А.* О происхождении вевеллита в гидротермальном урановом происхождении // Геохимия. 1975. № 5. С. 676-682.

- Галиулин Р. В.* Кристаллографическая геометрия. М.: Наука, 1984. 135 с.
- Гамарник М. Я.* Размерный эффект в кварце // Докл. АН УССР, 1982. № 4. С. 68.
- Гамянин Г. В., Жданов Ю. Я.* Сфероидное минералообразование — составная часть эндогенных процессов // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тез. докл. СПб., 1999. С. 219-220.
- Гаранин В. К., Кудрявцева Г. П., Марфунин А. С., Михайличенко О. А.* Включения в алмазе и алмазоносные породы. М.: Изд-во МГУ, 1991. 240 с.
- Гениш Г.* Выращивание кристаллов в гелях. М.: Мир, 1973. 112 с.
- Гептнер А. Р., Протасевич Л. Т.* Фоссилизированные нитчатые микроорганизмы в вулканогенно-осадочных отложениях Исландии // Литология и полезные ископаемые. 2000. № 3. С. 320—330.
- Гладких Н. Т., Григорьева Л. К., Дукаров С. В.* и др. Размерная и температурная зависимости поверхностного натяжения ультрадисперсных металлических частиц // Физика тв. тела. 1989. Т. 31, № 5. С. 13-22.
- Годовиков А. А., Рипинен О. И., Моторин С. Г.* Агаты. М.: Недра, 1987. 368 с.
- Голдсмит Ю. Р.* Некоторые аспекты геохимии карбонатов // Геохимические исследования. М.: ИЛ., 1961. С. 426—453.
- Головин Ю. И.* Введение в наноминералогию. М., 2003.
- Головин Ю. И.* Нанотехническая революция стартовала! // Природа. 2004. № 1. С. 25-36.
- Голубев Е. А.* Локальные надмолекулярные структуры шунгитового углерода // Углеродсодержащие формации в геологической истории: Сборник материалов Междунар. симп. Петрозаводск, 1999.
- Голубев Е. А.* Локальные надмолекулярные структуры шунгитового углерода // Труды Междунар. симпозиума «Углеродсодержащие формации в геологической истории». Петрозаводск: Изд-во Карельского НЦ РАН, 2000. С. 106—110.
- Голубев Е. А.* Надмолекулярные структуры природных рентгеноаморфных веществ: Автореф. канд. дис. Сыктывкар, 2002. 15 с.
- Голубев Е. А., Ковалева О. В., Филиппов В. Н.* Характеристика надструктурной организации природных твердых углеродистых веществ // Органическая минералогия: Матер. I Рос. совещ. СПб., 2002. С. 125-126.
- Голубев Е. А., Ковалева О. В., Филиппов В. Н.* Надструктурная организация природных твердых битумов // Углерод: минералогия, геохимия и космохимия: Матер. Междунар. конф. Сыктывкар: Геопринт, 2003. С. 102—104.
- Голубев Е. А., Филиппов В. Н., Ковалева О. В.* Исследования природных твердых битумов методами атомно-силовой и растровой электронной микроскопии в сочетании с рентгеноспектральным микроанализом // XIX Рос. конф. по электронной микроскопии: Тез. докл. Черноголовка, 2002. С. 121.

- Горшков А. И., Сивцова А. В., Балашова В. В.* Биогенный смешанослойный бузерит¹-бузерит² // Геология океанов и морей: Тез. докл. 10-й Междунар. школы морской геологии. Т. 1. Ин-т океанологии РАН. М., 1992. С. 141.
- Гончар А. Д.* и др. Самородный алюминий из фульгурита хребта Гузан (Южная Фергана) // Зап. Узбекского отд. ВМО. 1988. Вып. 41. С. 14-16.
- Григорьев Д. П.* Онтогенез минералов. Львов: Изд-во Львовского ун-та, 1961. 284 с.
- Гусев А. И., Ремпель А. А.* Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2001. 224 с.
- Демин Ф. И.* Изменение поляризационных свойств вещества в процессе гелеобразования // Структура и эволюция минерального мира: Тез. докл. Сыктывкар, 1997. С. 61—62.
- Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К.* Благородные опалы. Новосибирск: Наука, 1987. 184 с. (Тр. Института геологии и геофизики. Вып. 693).
- Денисов В. И., Маврин Б. И., Руани Ж.* и др. Резонансное и предрезонансное комбинационное рассеяние света в пленках Sb_2S_3 // ЖЭТФ. 1992. Т. 102. С. 300-312.
- Джеймс Р.* Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.: ИЛ, 1950. 567 с.
- Дубинина Г. А.* Изучение экологии железобактерий пресных водоемов // Изв. АН СССР. Сер. биол. 1976. № 46. С. 575—592.
- Дубровин Б. А., Новиков С. П., Фоменко А. Т.* Современная геометрия. М.: Наука, 1979. 760 с.
- Думанский А. В.* Учение о коллоидах. М.: Химия, 1970.
- Ершов Ю. А.* Механизмы токсического действия неорганических соединений. М.: Медицина, 1989. 272 с.
- Жабин А. Г.* О статье Г. В. Зольникова и В. К. Маршинцева: Пластинчатый кальцит из трубки «Мир» // Геология и геофизика. 1967. № 5-6. С. 141-142.
- Жданов Г. С.* Физика твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1961. 500 с.
- Жуков А. А.* Некоторые дополнительные аспекты колебательной теории плавления // ЖФХ. 1974. Т. 48, № 3. С. 562-565.
- Жуков В. С.* Ангармонические эффекты и плавление атомной цепочки // Физика тв. тела. 1990. Т. 32, № 12. С. 3626-3628.
- Зайденберг А. З., Ковалевский В. В., Рожкова Н. Н., Белоус А. Е.* Анализ распределения микроэлементов в высокоуглеродистых шунгитах // Тез. докл. XVII Рос. конф. по электронной микроскопии. Черноголовка, 1998. С. 119.
- Зайденберг А. З., Рожкова Н. Н., Ковалевский В. В., Генералов М. Е.* Использование метода РСМА в исследовании минерального вещества шунгитов // Тез. докл. Междунар. симп. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». М., 1997. С. 219-220.

- Зайденберг А. З., Ковалевский В. В., Рожкова Н. Н., Туполев А. Г.* О фуллереноподобных структурах шунгитового углерода // Журнал физической химии. 1996. Вып. 1. С. 107—110.
- Звягин Б. Б.* Кристаллохимические особенности серпентиновых минералов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1981. № 11. С. 106—117.
- Зольников Г. В., Маршинцев В. К.* Пластинчатый карбонат из трубки «Мир» // Геология и геофизика. 1965. № 1. С. 165—169.
- Зона межформационного контакта в каре оз. Грубепендиты / Я. Э. Юдович, Л. И. Ефанова, И. В. Швецова и др.* Сыктывкар: Геопринт, 1998. 97 с.
- Зубов В. И., Морохов И. Д., Третьяков Н. П.* Статистическая теория поверхностных свойств ангармонических кристаллов // Поверхность. 1990. № 3. С. 20-28.
- Зузук Ф. В., Павлишин В. И.* Ювеллит в геологических и биологических объектах // Матер. I Рос. совещ. по органической минералогии. СПб.: СПбГУ, 2002. С. 11-13.
- Иванов-Омский В. И., Лодыгин А. Б., Ястребов С. Г.* Анализ функции распределения по размерам нанокристаллов металлов в матрице гидрогенизированного аморфного углерода // Физика и техника полупроводников. 2002. Т. 36, № 7. С. 797—800.
- Ивановский А. Л.* Квантовая химия в материаловедении. Нанотабулярные формы вещества. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. 176 с.
- Казимиров А. Ю., Ковальчук М. В., Кон В. Г.* Усиление псевдопика в спектрах трехкристальной рентгеновской дифрактометрии за счет теплового диффузного рассеяния // Кристаллография. 1987. Т. 32, вып. 6. С. 1360-1364.
- Калинин Д. В., Сердобинцева В. В.* Надмолекулярная кристаллизация в процессах минералообразования // Геология и геофизика. 2000. Т. 41, № 7. С. 41-55.
- Калинин Д. В., Сердобинцева В. В.* Генезис и поисковые критерии месторождений благородного опала // Геология и геофизика. 2003.
- Камашев Д. В.* Механизм образования надмолекулярных структур на примере сферических частиц кремнезема // Матер. 10-й научной конф. «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента». Сыктывкар: Геопринт, 2001а. С. 82—84.
- Камашев Д. В.* Новые данные в синтезе монодисперсных сферических частиц кремнезема // IV Всерос. конф. «Физико-химические проблемы создания новых конструкционных материалов. Сырье, синтез, свойства». Сыктывкар, 2001б. С. 128—130.
- Камашев Д. В.* Влияние скорости осаждения сферических частиц кремнезема на надмолекулярную структуру опаловой матрицы // Вестник Института геологии. Сыктывкар: Геопринт, 2002. № 11. С. 5-8.
- Камашев Д. В.* Влияние условий синтеза аморфного кремнезема на морфологию частиц // Матер. III Междунар. минералог, семи-

- нара «Новые идеи и концепции в минералогии». Сыктывкар: Геопринт, 2002а. С. 185—186.
- Камашев Д. В.* Синтез и структура сферических частиц кремнезема // Тез. докл. X нац. конф. по росту кристаллов. М., 2002б. С. 586.
- Камашев Д. В.* Влияние условий синтеза и осаждения на морфологию и свойства надмолекулярных структур кремнезема. // Матер. VI Междунар. конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Александров, 2003а. С. 36—39.
- Камашев Д. В.* Влияние условий синтеза на морфологию и свойства надмолекулярных структур кремнезема: Автореф. канд. дис. Сыктывкар. 2003б. 15 с.
- Камашев Д. В., Асхабов А. М.* Синтез ультрадисперсных опаловых матриц с заданными размерами частиц // Вестник Института геологии. Сыктывкар: Геопринт, 2000. № 12. С. 7—9.
- Каримова О. В., Органова Н. И., Мохов Н. И., Чуканов Н. В.* Строение и состав мочевого камня // Минералогия и жизнь: биоминеральные гомологи. Сыктывкар: Геопринт, 2000. С. 95—97.
- Каткова В. И.* Мочевые камни. Сыктывкар: Изд-во Коми НЦ УрО РАН, 1996. 87 с.
- Каткова В. И., Янулова Л. А.* Особенности формирования ультрадисперсных биоминералов в гелевой среде // Ультрадисперсное состояние минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 2000. С. 132-138.
- Каткова В. И., Янулова Л. А., Филиппов В. Н.* Микроминералы и микроминеральные парагенезисы в зубной ткани человека // Сыктывкарский минералогический сборник, № 1. Сыктывкар, 2001. С. 58—66. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН).
- Киевленко Е. Я., Сенкевич Н. Н.* Геология месторождений поделочных камней. М.: Недра, 1983. 262 с.
- Ковалева О. В.* Структурная эволюция твердых углеводородов в условиях термального воздействия: Автореф. канд. дис. Сыктывкар. 2003. 15 с.
- Ковалевский А. Л.* Выделение биолитов в живых организмах как результат безбарьерно-барьерного накопления химических элементов при их избытке во внешней среде // Минералогия и жизнь. Сыктывкар, 1993. С. 44—47.
- Ковалевский А. Л.* Биогенное минералообразование в растениях // Минералогия и жизнь: биоминеральные взаимодействия. Сыктывкар, 1996. С. 37—38.
- Ковалевский В. В.* Электроннографическое исследование шунгитов: Дис. канд. физ.-мат. наук. М.: ИКАН СССР, 1986.
- Ковалевский В. В.* Структура шунгитового углерода // Журнал неорганической химии, 1994. № 39. С. 28—32.
- Ковьев Э. К., Бублик В. Т., Постолов В. Г.* Диффузное рассеяние рентгеновских лучей микродефектами в кремнии, полученном по методу Чохральского//ФТТ. 1985. Т. 27, вып. 4. С. 1246—1248.

- Коксетер Т. С., Мозер У. О. Д.* Порождающие элементы и определяющие соотношения дискретных групп. М.: Наука, 1990. 270 с.
- Колман Р. Г.* Офиолиты. М.: Мир, 1979. 261 с.
- Кольская сверхглубокая.* Исследование глубинного строения континентальной коры с помощью бурения Кольской сверхглубокой скважины / Ред. Е. Е. Козловский. М.: Недра, 1984. 490 с.
- Кольская сверхглубокая.* Научные результаты и опыт исследований. М.: МФ «Технонефтегаз», 1998. 260 с.
- Колясников Ю. А.* Этюды к загадкам наномира. Магадан: СВНЦ ДВО РАН, 1998. 25 с.
- Колясников Ю. А.* Наноминералогия воды и биосферные процессы. Магадан: СВНЦ ДВО РАН, 2000. 64 с.
- Конвей Дж., Слоэн Н.* Упаковки шаров, решетки и группы. М.: Мир, 1990, Т. 1, 2. 791 с.
- Конеев Р. И., Кушмурадов О. К., Туресебеков А. Х.* Микроминералогия — предмет, методы, применение. Ташкент: Университет, 1994. 90 с.
- Конеев Р. И., Туресебеков А. Х., Кушмурадов О. К.* Микроминералогия — от микроминералогии к наноминералогии // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тез. докладов к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН. СПб., 1999. С. 24.
- Копылова М. Г.* и др. Особенности минералов и стекол фульгуритов // Минералогический журнал. 1988. Т. 10, № 6. С. 46—56.
- Кораго А. А., Машина В. Н.* и др. О составе и структуре слюнных камней (саливолитов) // Стоматология. 1993. № 4. С. 7—12.
- Коробицин Д. В., Демиденко В. С., Нечаев И. А., Симаков В. И.* Энергия связи и поверхностная энергия нанокристаллов 3</-металлов // Изв. вузов. Физика. 2000. № 9. С. 110—111.
- Корякин А. С.* Особенности гранулометрии и морфологии мелкого золота Приполярного Урала // Тез. XIII Коми респ. молод, науч. конф. Сыктывкар, 1997. С. 66.
- Копгова О. Б.* Фотопроцессы в приповерхностной области кристаллов. Сыктывкар, 1992. 18 с. (Сер. препринтов «Науч. докл.» // Коми НЦ УрО РАН, 1992. Вып. 277).
- Копгова О. Б.* Поверхностные процессы в физических методах сепарации. Сыктывкар, 1993. 18 с. (Сер. препринтов «Науч. докл.» // КНЦ УрО РАН. Вып. 307).
- Копгова О. Б.* Адсорбофизические методы обогащения тонкодисперсного минерального сырья. СПб.: Наука, 2001.
- Коспгоянов А. И.* Модельный Re-Os-возраст платиновых минералов // Геология рудных месторождений. 1998. № 6. С. 545-550.
- Крапошин В. С.* Сборка кристалла из иерархических атомных кластеров. Декагональная симметрия // Кристаллография. 1998. Т. 43, № 6. С. 382-396.
- Красный Л. И.* Разномасштабная делимость // Вестник Российской академии наук. 2002. Т. 72, № 6, С. 515—519.

- Кривоглаз М. А.* Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в идеальных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1983. 407 с.
- Крутиков В. Ф., Булатов Ф. М.* Об интерпретации спектров ЭПР иона Fe^{3+} в хризотил-асбестах с помощью ЯГР-спектроскопии // Минералогический журнал. Киев, 1985. Т. 7, № 4. С. 78—80.
- Кудрявцев Ю. П., Быстрова Н. А., Жирова Л. В.* Влияние структуры карбина на получение алмаза // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 9. С. 2355-2357.
- Кудрявцев Ю. П., Евсюков С. Е., Гусева М. Б.* и др. Карбин — третья аллотропная форма углерода // Изв. АН. Сер. хим. 1993. № 3. С. 450-463.
- Кудрявцев Ю. П., Шумилова Т. Г., Янулова Л. А.* и др. Кристаллизация карбина // Минералогия и жизнь: Биоминеральные гомологии. Сыктывкар: Геопринт, 2000. С. 52—53.
- Кютт Р. Н.* Брэгговская дифракция рентгеновских лучей в кристаллах с дислокациями // Кристаллография. 1988. Т. 33, № 4. С. 827-830.
- Лазаренков В. Г., Иванов О. К., Скоробогатов И. Н.* Новая оценка перспектив промышленной платиноносности зональных ультрамафитовых массивов платиноносного пояса Урала // Платина России. Проблемы развития минерально-сырьевой базы платиновых металлов. М.: АО «Геоинформмарк», 1994. С. 5—17.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
- Лаптев А. Г.* О составе поверхности алмазов в связи с их флотационными свойствами // Цветные металлы. 1991. № 10. С. 63—65.
- Ле Ты Куок Тханг, Пиунихин С. А., Садов В. А.* Геометрия квазикристаллов // УМН. 1993. Т. 48, № 1. С. 41-102.
- Локальный критерий* правильности системы точек / Б.Н. Делоне, Н. П. Долбилин, М. И. Шторгин, Р. В. Галиулин // ДАН СССР. 1976. Т. 227, № 1. С. 19-21.
- Ломов А. А., Бушуев В. А., Караванский В. А.* Исследование шероховатостей поверхности и границ раздела пористого кремния высококоразрезающими рентгеновскими методами // Кристаллография. 2000. Т. 45, № 5. С. 915-920.
- Ломов А. А., Шитов И. В., Бушуев В. А., Баранов А. И.* Структурный фазовый переход в приповерхностном слое монокристаллов дейтеросульфата цезия // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55, вып. 5. С. 297-300.
- Лысюк Г. Н.* Минералогия океанических железо-марганцевых конкреций. Л.: Наука, 1991. 120 с.
- Лысюк Г. Н.* Минералогия железо-марганцевых кор выветривания Приполярного Урала и Тимана // Минералогия Урала. Т. 2. Миасс, 1998. С. 7-9.
- Лысюк Г. Н., Тихонов Н. А.* Исследование фазового состава железо-марганцевых конкреций мирового океана // Химия и физика твердого тела: Тез. докл. Л., 1983. С. 58—66.

- Лысюк Г. И., Тихонов Н. А., Стоянов В. В.* Исследование вариаций фазового состава железо-марганцевых конкреций методом рентгеноструктурного анализа // Физические методы исследования горных пород и минералов. Сыктывкар, 1987. Вып. 60. С. 61—67.
- Лютюев В. П.* Стабильные радикалы в низкожелезистом серпентине // Сыктывкарский минералогический сборник, № 26. Сыктывкар, 1997. С. 62—80. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН. Вып. 93).
- Лютюев В. П.* Изоморфизм и собственные дефекты в минералах группы серпентина. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 149 с.
- Лютюев В. П., Глухое Ю. В., Котова Е. Н.* Дефекты кристаллической структуры минералов в задачах корреляции архейских метаморфических комплексов Кольской сверхглубокой скважины. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 64 с.
- Лютюев В. П., Вотяков Л. С, Борисов Д. Р.* Спектроскопические свойства низкожелезистых серпентинов / Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов. Казань: Изд-во КГУ, 1997. С. 130-137.
- Лютюев В. П., Потапов С. С, Лысюк А. Ю.* и др. Состав и структура импактных и техногенных стекол // Минералогия техногенеза-2000. Миасс: ИМин УрО РАН, 2000. С. 68-85.
- Лютюев В. П., Юхтанов П. П.* Радиационная окраска и стабильные радикалы в серпентине // Докл. РАН. 1999. Т. 366, № 6.
- Лютюев В. П., Юхтанов П. П., Попов С. А.* и др. Природа окраски благородного серпентина Приполярного Урала // Сыктывкарский минералогический сборник, № 26. Сыктывкар, 1997. С. 51—61. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН. Вып. 93).
- Магомедов М. Н.* О вычислении температуры Дебая и параметра Грюнайзена // ЖФХ. 1987. Т. 61, № 4. С. 1003—1009.
- Магомедов М. Н.* Статистическая модель простого вещества с произвольным потенциалом межатомного взаимодействия // ЖФХ. 1988а. Т. 62, № 1. С. 58-61.
- Магомедов М. Н.* Об определении межатомного потенциала // ЖФХ. 1988б. Т. 62, № 8. С. 2103-2108.
- Магомедов М. Н.* О температуре Дебая стержневидных и пластинчатых нанокристаллов // ЖФХ. 2002а. Т. 76, № 4. С. 752—756.
- Магомедов М. Н.* О термодинамически согласованном вычислении температуры Дебая из теплофизических данных // Теплофизика высоких температур. 2002б. Т. 40, № 4. С. 586—590.
- Магомедов М. Н.* О барической фрагментации кристалла // ФТТ. 2003а. Т. 45, № 5. С. 907-909.
- Магомедов М. Н.* О температуре сверхпроводящего перехода для нанокристаллов металлов//ФТТ. 2003б. Т. 45, № 7. С. 1159—1163.
- Магматические и метаморфические комплексы пород Кольской сверхглубокой скважины /* Ред. Е. Е. Козловский. Л.: Недра, 1986. 228 с.

- Мазыкин В. В., Полюшин Э. В., Матяш И. В.* О природе спектров ЭПР в каолинитах // Геохимия. 1976. № 4. С. 634–636.
- Майорова Т. П.* Минералогия и типоморфизм золота кайнозойских россыпей севера Урала и Тимана // Руды и металлы. М.: ЦНИГРИ, 1996. С. 45–55.
- Макеев А. Б.* Минералогия альпинотипных ультрабазитов Урала. СПб.: Наука, 1992. 197 с.
- Макеев А. Б.* Перспективы платиноносности Республики Коми. Сыктывкар, 1996. 36 с. (Научные доклады / Коми научный центр УрО РАН. Вып. 375).
- Макеев А. Б.* Интервью с алмазом — новая гипотеза образования природных алмазов // Вестник Института геологии. Сыктывкар: Геопринт, 2000. № 4. С. 25–30.
- Макеев А. Б.* Пленки самородных металлов на алмазах и их генетическое значение // Сыктывкарский минералогический сборник, № 30. Сыктывкар, 2001. С. 66–92. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Вып. 107).
- Макеев А. Б., Брянчанинова Я. И., Костянов А. И.* Минералогия платиноидов из аллювия бассейна реки Печора // Золото, платина и алмазы Республики Коми и сопредельных регионов: Матер. Всерос. конф. Сыктывкар: Геопринт, 1998. С. 15–11.
- Макеев А. Б., Дудар В. А.* Минералогия алмазов Тимана. СПб.: Наука, 2001. 336 с.
- Макеев А. Б., Иванух В.* Морфология кристаллов, пленки и примазки на поверхности тиманских и бразильских алмазов // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П. Н. Чирвинского. Пермь: Изд-во Перм. ун-т, 2004. Вып. 6. С. 193–216.
- Макеев А. Б., Иванух В., Обьден С. К., Сапарин Г. В., Филиппов В. Н.* Минералогия, состав включений и катодолюминесценция карбонадо из штата Байя, Бразилия // Геология рудных месторождений. 2002. Т. 44, № 2. С. 99–115.
- Макеев А. Б., Крапля Е. А., Брянчанинова Н. И.* Платиноиды в аллювии и россыпях — ключ к поискам коренных месторождений платины в Республике Коми. Сыктывкар: Геопринт, 1996. 44 с.
- Макеев А. Б., Макеев Б. А.* Новые данные об алмазах и минералах спутниках Тимана. Сыктывкар, 2000. 32 с. (Научные доклады / Коми научный центр УрО РАН. Вып. 424).
- Макеев А. Б., Макеев Б. А., Филиппов В. Н.* и др. AgI₂ — новая природная фаза // Теоретическая, минералогическая и техническая кристаллография. Сыктывкар, 1998. С. 130–131.
- Макеев А. Б., Осовецкий Б. М., Черепанов Е. Н., Наумов В. А.* Кристалломорфология и состав минералов-спутников месторождений алмаза Рассольнинское и Волынка (Полюдов Кряж, Пермская область) // Геология рудных месторождений. 1999. Т. 41, № 6. С. 527–546.

- Макеев А. Б., Филиппов В. Н.* Металлические пленки на природных алмазах (месторождение Ичетью, Средний Тиман) // Докл. АН. 1999. Т. 368, № 6. С. 808-812.
- Малышева Т. В., Грачев В. И., Чащукин И. С.* Изучение серпентинов Урала методом мессбауэровской спектроскопии // Геохимия. 1976. № 4. С. 612-625.
- Манжор М.* Твердые тела с ближним порядком в рамках локального подхода. Львов, 1993. С. 9—93.
- Марфунин А. С., Бершов Л. В.* Реальная структура и электронно-дырочные центры в минералах // Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Л.: Наука, 1970. С. 186—206.
- Мастеров В. Ф.* Физические свойства фуллеренов // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 1. С. 92—99.
- Меден А., Шо М.* Физика и применение аморфных полупроводников. М.: Мир, 1991. 670 с.
- Мелков В. Г., Сергеева А. М.* Роль твердых углеродистых веществ в формировании эндогенного уранового оруднения. М.: Недра, 1990. 164 с.
- Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества / Н. П. Юшкин, А. М. Асхабов, О. Б. Котова и др.* Сыктывкар: Геопринт, 1999. 216 с.
- Минеева Р. М.* и др. Структурные формы железа и марганца в текти-тах и импактитах по данным ЭПР // Минералогический журнал. 1984. Т. 6, № 2. С. 30-35.
- Минералогическая характеристика* бразильских карбонадо из штатов Байя и Минас Жерайс / А. Б. Макеев, В. Н. Филиппов, С. К. Обыден и др. // Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона: Матер. Всерос. совещ. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 162-165.
- Минералогические таблицы.* Справочник / Е. И. Семенов, О. Е. Юшко-Захарова, И. Е. Максимюк и др. М.: Недра, 1981. 399 с.
- Нанотехнология* в ближайшем десятилетии / Ред. М. К. Роко, Р. С. Уильяме, П. Аливисатос. М., 2002.
- Новгородова М. И.* Что же такое фуллерены и фуллериты в мире минералов // Геохимия. 1999. № 9. С. 1000—1008.
- Новгородова М. И., Андреев С. Н., Самохин А. А.* Кавитационная модель образования минеральных микросферул в рудах гидротермального генезиса // Новые данные о минералах. Вып. 38. М.: Экост, 2000. С. 57-63.
- Новгородова М. И., Гамянин Г. Н., Жданов Ю. Я.* и др. Микросферулы самородного золота, сульфидов и сульфосолей в золотых рудах. Геохимия. 2004. № 2. С. 160—172.
- Новый* золото-палладиевый тип минерализации в Кожимском районе Приполярного Урала (Россия) / М. Б. Тарбаев, С. К. Кузнецов, Г. В. Моралев и др. // Геология рудных месторождений. 1996. Т. 38, № 1. С. 1-30.

- Олейников О. Б.* Самородное минералообразование в кимберлитовом процессе // Петролого-геохимические черты глубинной эволюции вещества кимберлитовой и базитовой магматических систем. Якутск: Изд-во ЯФ СО АН СССР, 1985. С. 51-86.
- Олейников О. Б.* Самородные металлы в породах кимберлитовых тел Якутии и их генезис // Самородное металлообразование в магматическом процессе. Якутск: Изд-во ЯНЦ СО АН СССР, 1991. С. 84-102.
- Олехнович Н. М.* Интегральные характеристики дифракции рентгеновских лучей в монокристаллах с хаотическим распределением дислокаций // Металлофизика. 1986. Т. 8, № 1. С. 48—53.
- Онищенко С. А.* Хром в золоторудных проявлениях хребта Малдынырд (Приполярный Урал) // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: новые результаты и новые перспективы: Матер. XIII геол. съезда Респ. Коми. Т. IV. Сыктывкар, 1999. С. 96—97.
- Органическое вещество* шунгитоносных пород Карелии. Ред. М. М. Филиппова, А. И. Голубева и др. Петрозаводск, 1994. 208 с.
- Осадчев Б. Я.* Гигантский кристалл кварца на Волыни // Записки ВМО. 1946. Ч. 75, вып. 3. С. 238-239.
- Осипов Ю. С.* Академия устойчива к потрясениям // Вестник Российской академии наук, 1998. Т. 68, № 8. С. 684—690.
- Осташенко Б. А.* Минералы в природных гелях базальтов Тимана // Сыктывкар, 1985. 30 с. (Серия препринтов «Научные доклады» // АН СССР, Коми филиал. Вып. 140).
- Осташенко Б. А., Усков Н. И., Тюманок А. Н.* Способ преобразования формы пластичного золота. Патент № 1727261, 1992.
- Пальчик Н. А., Столбовская В. Н.* Минералы внутри нас // Вестник РФФИ. № 4. 1998. С. 61-65.
- Парфенова Е. И., Ярилова Е. А.* Минералогические исследования в почвоведении. М.: АН СССР. 1962. 206 с.
- Пеньков В. Ф.* О надмолекулярном структурообразовании в природных твердых битумах // Докл. АН СССР. 1983. Т. 296, № 3. С. 459-463.
- Пеньков В. Ф.* Генетическая минералогия углеродистых веществ. М.: Недра, 1996. 224 с.
- Пеньков В. Ф., Дубинчук В. Т., Успенский В. А.* Надмолекулярные структуры антраксолитов // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224, № 5. С. 1156-1158.
- Пеньков В. Ф., Шевченко В. Н., Успенский В. А., Дубинчук В. Т.* Надмолекулярные структуры в керитах // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204, № 3. С. 707-710.
- Первые находки* самородных металлов Сг, Ni и α -Fe в карбонадо из алмазных масторождений Якутии / А. И. Горшков, С. В. Титков, А. В. Сивцов и др. // Геохимия. 1995. № 4. С. 588—591.

- Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я., Гудима Н. М.* Кобальт. М.: АН СССР. 1949. 175 с.
- Лесин Л. А.* Структура и свойства стекловидного углерода // Вестник ЧПГУ. Сер. 4 (Естественные науки). 1996. № 1. С. 5–56.
- Лесин Л. А.* Новая структурная модель стекловидного углерода // Вестник ЧГПУ. Сер. 4 (Естественные науки). Вып. 2, Челябинск, ЧГПУ, 1998. С. 39–43.
- Петраков А. П.* Рентгеновский метод фазового контраста и демонстрация применения его для исследования кровеносных сосудов на модельном объекте // ЖТФ. 2003. Т. 73, вып. 5. С. 84–89.
- Петров В. П.* Вулканическое стекло и цеолитообразование // Водные вулканические стекла и поствулканические минералы. М.: Наука, 1967. С. 7–25.
- Петров Ю. И.* Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
- Пилюшенко П. П.* К вопросу о генезисе агатов // Бюл. МОИП. Отд. геол., 1934. Т. 12 (2). С. 281–295.
- Пинскер З. Г.* Рентгеновская кристаллооптика. М.: Наука, 1982. 392 с.
- Платонов А. Н.* Природа окраски минералов. Киев: Наукова думка, 1976. 262 с.
- Поваренных А. С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наукова думка. 1966. С. 471–472.
- Поваренных М. Ю.* Значение понятия «поверхность» при рассмотрении основного объекта минералогии // Теория минералогии. Л.: Наука, 1988. С. 20–22.
- Поваренных М. Ю.* Фуллерены как протоминералы // Записки ВМО. 1996. № 5. С. 17–103.
- Поваренных М. Ю.* Микро- и наноминералогия. Шаги на пути к протоминералу // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тез. докладов к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН. СПб., 1999. С. 24.
- Помогайло А. Д., Розенберг А. С, Уфлянд И. Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 620 с.
- Потапов С. С, Мороз Т. Н.* Кварц в мочевой системе // Матер. I Междунар. симп. СПб., 2002. С. 187–190.
- Проблема белка* / Е. М. Попов, В. В. Демин, Е. Д. Шибанова и др. М.: Наука, 1996. 480 с.
- Проблемы нанокристаллических материалов.* Екатеринбург: УрО РАН. 2002. 578 с.
- Процесс минерализации (фосфатизации) нитчатых цианобактерий* / Л. М. Герасименко, И. В. Гончарова, Е. А. Жегалло и др. // Литология и полезные ископаемые. 1996. № 2. С. 206–208.
- Прусс Ю. В.* Проблема учета запасов «мелкого» и «тонкого» золота россыпью // Разведка и охрана недр. 1987. № 12. С. 22–23.
- Пустьльников А. М.* О происхождении синей окраски галита кембрийских соляных отложений Сибирской платформы // Литология и полезные ископаемые. 1975. № 3. С. 152–157.

- Пишбрам К.* Окраска и люминесценция минералов. М.: Иностранная литература, 1959. 458 с.
- Рагунатан М.* Дискретные подгруппы групп Ли. М.: Мир, 1977. 316 с.
- Ракин В. И.* Голографометрия кристаллообразующих сред. Л.: Наука, 1990.
- Ракин В. И.* Пространственные неоднородности в кристаллообразующей системе / Екатеринбург, УрО РАН, 2003. 370 с.
- Ракин В. И., Коданев И. В.* Численное моделирование процессов кристаллообразования в геле // Математическое моделирование. 1998. Т. 10, №4. С. 61-69.
- Ракин В. П., Коданев И. В.* Механизм формирования генерационной зональности в агатах // Сыктывкарский минералогический сборник, № 29. Сыктывкар, 2000. С. 45—60. (Тр. Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Вып. 106).
- Расстровая* электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Кн. 1. Ред. Дж. Голдштейн и др. М.: Мир, 1984. 303 с.
- Рожкова В. В.* Морфология и свойства северогиманских агатов: Дис. ... канд. геол.-минер. наук. Свердловск, 1982. 180 с.
- Рожкова Н. И., Андриевский Г. В.* Нанокolloиды шунгитового углерода. Экстракция фуллеренов водосодержащими растворителями // Минералогия и жизнь: биоминеральные гомологии. Сыктывкар: Геопринт, 2000. С. 53—55.
- Рожкова Н. И., Голубев Е. А., Сиклицкий В. И., Байдакова М. В.* Морфологические особенности шунгитового углерода в терминах фрактальной размерности, определенной методами МУРР и сканирующей зондовой микроскопии // Некристаллическое состояние твердого минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 197-199.
- Розанов А. Ю.* II Наука в России. 1999. № 6. С. 25-29.
- Румянцев В. Н.* Влияние минералообразующей среды на кинетику растворения и кристаллизации кварца в гидротермальных условиях // ЗВМО. 1993. Ч. 122, № 1. С.136.
- Рябенко Е. А., Кузнецов А. И., Шалумое Б. З.* и др. О распределении примесей между фазами при глубокой очистке тетраэтоксисилана раствором аммиака // ЖПХ. 1977. № 7. С. 1625—1627.
- Самойлович М. И., Талис А. Л., Миронов М. И.* О возможных принципах построения максимально детерминированных некристаллических алмазоподобных структур // Высокие электронные технологии в народном хозяйстве. М.: МАИ, 1997. С. 86—91.
- Самойлович М. И., Талис А. Л., Петровский В. А.* Топологические особенности некристаллических алмазоподобных структур // Матер. II Уральского совещ. «Кристаллография—98». Сыктывкар, 1998. С. 158-159.
- Самойлович М. И., Петровский В. А., Талис А. Л.* Алмазоподобные структуры нового поколения // Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 1999а. С. 155-167.

- Самойлович М. И., Талис А. Л., Петровский В. А.* Некристаллические алмазоподобные структуры // Сыктывкарский минералогический сборник, № 28. Сыктывкар, 1999б.
- Самойлович С. М.* Автореф. дис. М.: МГУ. 1999.
- Самойлович С. М., Петровский В. А., Самойлович М. И.* Высокоупорядоченные трехмерные некристаллические системы (3D-СВверх-решетки) // Вестник Института геологии. Сыктывкар, 1999. № 1. С. 4–6.
- Самородные металлы* в ореолах кимберлитовых трубок Архангельской алмазонасной провинции / А. Б. Макеев, В. К. Соболев, С. И. Кисель и др. // Докл. АН. 2002. Т. 385, № 5. С. 667—681.
- Самусиков В. П., Павлова Л. А.* Субмикроструктурные особенности кюстелита // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тез. докл. к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН. СПб., 1999. С. 25.
- Седлецкий И. Д.* Коллоидно-дисперсная минералогия. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945. 14 с.
- Сердобинцева В. В., Калинин Д. В.* Кинетика надмолекулярной кристаллизации при образовании структур благородного опала // Геология и геофизика, 2000. Т. 41, № 2. С. 188—193.
- Силаев В. И.* Гипергенно-экзогенное минерало- и рудообразование в мезо-кайнозойской истории Тимано-Североуральского региона // Геология и полезные ископаемые Западного Урала. Пермь, 2001. С. 120–122.
- Силаев В. И.* Минерально-геохимическая характеристика и генезис необычных кайнозойских конглобрекций на Полярном Урале // Литология и геохимия осадочных формаций Тимано-Уральского региона. Вып. 4. Сыктывкар, 2002. С. 68—81.
- Силаев В. И.* Железомарганцевые карбонаты Полярного Урала в связи с проблемой номенклатуры минералов ряда $MnCO_3$ — $FeCCb$ // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П. Н. Чирвинского. Вып. 5. Пермь: Пермский госуниверситет, 2003. С. 22—28.
- Силаев В. И., Котова Е. П., Ильюшенков А. Я.* Эпигенетическая кутнагоритизация доломитов как фактор карбонатного омарганцевания няньворгинской свиты D3—C\ на Полярном Урале // Геология девонской системы. Матер. Международного симпозиума. Сыктывкар: Геопринт, 2002. С. 299—301.
- Силаев В. И., Филиппов В. Н.* Микроминералы в зонах вторичного гипергенно-инфильтрационного обогащения // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тез. докл. к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН. СПб., 1999. С. 26.
- Скорое Д. М., Дашковский А. И., Маскалец В. Н., Хижный В. К.* Поверхностная энергия твердых металлических фаз. М.: Атомиздат, 1973. 172 с.

- Слодкевич В. В., Шафрановский Г. И., Кириков А. Д.* и др. Фуллерены в природе: прогноз, проблемы образования и полигенеза // Записки ВМО. 1999. Ч. 128, № 5. С. 102-111.
- Смирнов Б. М.* Кластеры с плотной упаковкой // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163, № 10. С. 29-56.
- Смирнов В. М.* Химия наноструктур. Синтез, строение, свойства. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1996. 108 с.
- Соболев Н. В.* Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974. 263 с.
- Соболев Н. В., Ефимова Э. С., Поспелова Л. Н.* Самородное железо в алмазах Якутии и его парагенезис // Геология и геофизика. 1981. № 12. С. 25-29.
- Совершенствование технологии* переработки песков и методики оценки россыпей, содержащих упорные формы золота / К. А. Брик, В. В. Мурзин, В. В. Киселева и др.: Научные доклады (препринт). Свердловск, 1989. 26 с.
- Современная кристаллография.* Т. 2. Структура кристаллов / Б. К. Вайнштейн, В. М. Фридкин, Л. М. Инденбом и др. М.: Наука, 1979. 354 с.
- Структура, состав и минералогия дунитов Гальмознанского платиноносного массива (Корякское нагорье)* / А. Б. Макеев, В. С. Полянин, Т. А. Полянина и др. // Золото, платина и алмазы Республики Коми: Матер. Всерос. конф. Сыктывкар: Геопринт, 1998. С. 111—112.
- Талис А. Л.* Тетракоординированные структуры в рамках модульного подхода // Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов: Тр. 2-й Междунар. конф. Александров, 1995. С. 117—144.
- Талис А. Л.* Построение обобщенной кристаллографии алмазоподобных структур на основе алгебраической геометрии // Тр. IV Междунар. конф. «Кристаллы, рост, свойства, реальная структура, применение». Т. 2. Александров, 1999. С. 219—275.
- Таусон В. Л., Абрамович М. Г.* Размерные дефекты в минералах // 27-й Междунар. геол. конгресс, М., 4—14авг. 1984: Тез. докл. секц. 10-11. М., 1984. С. 185-187.
- Товстоган В. М., Лукаш В. А., Созин Ю. И.* и др. Фазовый состав, субструктура и термостойкость алмазов, получаемых динамическими методами // Физика и техника высоких давлений. 1980. № 2. С. 37-40.
- Толстихин Н. И.* Криосфера и краепеги // Геология и разведка. 1982. № 3. С. 116-117.
- Трофимова Э. А., Диков Ю. П., Богачев В. И., Двойченкова Г. П.* Электрохимическая технология водоподготовки в процессах обогащения алмазосодержащих кимберлитов // Развитие новых научных направлений и технологий освоения недр земли. М., 2000. С. 116-127.

- Труфанов В. Н., Гипич Л. В., Мещанинов Ф. В.* Наноминеральные ассоциации горящих терриконов Восточного Донбасса // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тез. докл. к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН. СПб., 1999. С. 27.
- Туров В. В.* Шлиховой экспресс-метод определения содержания золота в горных породах // Научно-технические достижения и передовой опыт в области геологии и разведки недр. М., 1992. С. 41-44.
- Убеллоде А. Р., Льюис Ф. А.* Графит и его кристаллические соединения. М: Мир, 1965. 256 с.
- Ультрадисперсное состояние минерального вещества/ Н. П. Юшкин, А. М. Асхабов, М. И. Самойлович и др.* Сыктывкар: Геопринт, 2000. 232 с.
- Урусов В. С., Таусон В. Л., Акимов В. В.* Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС, 1997. 500 с.
- Успенский В. А., Радченко О. А., Глебовская Е. А.* Основы генетической классификации битумов. Л.: Недра, 1964. 266 с. (Тр. ВНИГРИ. Вып. 230).
- Фекличев В. Г.* К вопросу о «микроминералогии» // Минеральные микровключения. М.: Наука, 1965. С. 17—20.
- Ферсман А. Е.* Кристаллы-гиганты и монолиты-гиганты // Природа. 1926. № 3-4. С. 86-88.
- Ферсман А. Е.* Занимательная минералогия. Л.: Время, 1928. 318 с.
- Филимонова Л. Г.* Дисперсные частицы глубинных аэрозолей — возможная новая форма миграции металлов // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тез. докл. к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН. СПб., 1999. С. 28.
- Филиппов М. М.* Природные фуллерены: перспективы использования шунгитовых пород Карелии для их промышленного получения (обзор) // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 4. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2001. С. 91-96.
- Филиппов М. М.* Шунгитоносные породы онежской структуры. Петрозаводск. 2002. 280 с.
- Филиппов М. М., Медведев Л. В., Ромашкин А. Е.* О природе шунгитов Южной Карелии // Литология и полезные ископаемые. 1998. № 3. С. 323-332.
- Флейшер М.* Словарь минеральных видов. М.: Мир, 1990. 109 с.
- Франклин Р., Клуз А., Холмс К.* Изучение структуры и морфологии вируса табачной мозаики методом рентгеноструктурного анализа. М.: ИЛ, 1958. С. 47-63.
- Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии. (Поверхностные явления и дисперсные системы). М.: Химия, 1982. 400 с.
- Халцедоны Северо-Востока СССР / В. И. Гончаров, М. Е. Городинский, Г. Ф. Павлов и др.* М.: Наука, 1987. 191 с.

- Хамский Е. Ф.* Пересыщенные растворы. Л., 1975. 100 с.
- ХамфриДж.* Линейные алгебраические группы. М.: Наука, 1980. 400 с.
- Хомяков А. 77.* Размер индивидов и эволюция представлений об общей системе минеральных видов // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тез. докл. к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН. СПб., 1999. С. 29.
- Челищев Н. Ф.* О различной подвижности атомов в минералах при ионном обмене // Геохимия. 1986. № 3. С. 398—402.
- Чепуров А. И., Федоров И. И., Сонин В. М.* Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997. 197 с. (Тр. НИЦ ОИГГМ. Вып. 836).
- Черников А. А.* Глубинный гипергенез, минерало- и рудообразование. М.: Мин. музей РАН, 2001. 201 с.
- Чесноков Б. В.* Зависимость формы от размеров объектов // Минералы месторождений Южного и Среднего Урала. Свердловск, 1985. С. 112-115.
- Чухров Ф. В.* Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 682 с.
- Чухров Ф. В., Горшков А. И., Дриц В. А.* Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.
- Чухров Ф. В., Горшков А. И., Рудницкая Е. С, Сивцов А. В., Березовская В. В.* О вернадите // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1978. № 6. С. 5-19.
- Шафрановский Г. И.* Параморфозы кристаллического углерода- природные наносистемы // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тез. докл. к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН. СПб., 1999. С. 30.
- Шахпаронов М. И.* Введение в современную теорию растворов. М.: Высшая школа, 1976. 296 с.
- Штрунц Х.* Минералогические таблицы. М.: Госнаучтехиздат, 1962. С. 165.
- Шумилов И. Х.* Локальная аномальная минерализация рудопроявления «Чудное» (Приполярный Урал) // Геология и полезные ископаемые северо-запада и центра России: Матер. X конф. Апатиты, 1999. С. 147-152.
- Шумилов И. Х., Остащенко Б. А.* Микроминералы золотоносных руд Приполярного Урала // Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 1999. С. 64—82.
- Шумилов И. Х., Остащенко Б. А.* Микроминералогия и микрозональность локальных зон аномальной минерализации (рудопроявление «Чудное», Приполярный Урал) // Ультрадисперсное состояние минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 2000. С. 55-68.
- Шумилова Т. Г.* Минералогия скелетных алмазов из метаморфических пород. Сыктывкар: Геопринт, 1996. 49 с.

- Шумилова Т. Г.* Алмаз, графит, карбин, фуллерен и другие модификации углерода. Екатеринбург: Наука, 2002а. 88 с.
- Шумилова Т. Г.* Карбиноподобный углерод и его псевдоморфозы в зоне экологизации (шумихинский комплекс, Средний Урал) // Докл. АН, 2002б. Т. 383, № 2. С. 248-250.
- Шумилова Т. Г.* Минералогия самородного углерода: Автореф. докт. дис. СПГГИ (ТУ). СПб., 2003. 39 с.
- Шумилова Т. Г., Букалов С. С., Лейтес Л. А.* Применение спектроскопии комбинационного рассеяния для исследований углеродистого вещества в породах черносланцевого типа // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тез. докл. к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН. СПб., 1999. С. 31.
- Шунгиты* Карелии и пути их комплексного использования. Ред. В. А. Соколов и Ю. К. Калинин. Петрозаводск: Карелия, 1975. 240 с.
- Эскин В. Е.* Рассеяние света растворами полимеров. М., 1973. 350 с.
- Юдин И. А., Коломенский В. Д.* Минералогия метеоритов. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1987. 200 с.
- Юшкин Н. П.* Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. Сыктывкар, 1971. (Сер. «Научные доклады». Вып. 1. Коми филиал АН СССР).
- Юшкин Н. П.* Зарождение при участии организмов // В кн.: Д. П. Григорьев, А. Г. Жабин. Онтогенез минералов. Индивиды. М.: Наука, 1975. С. 41-45.
- Юшкин Н. П.* Опыт среднемасштабной минералогии. Л.: Наука, 1980. 376 с.
- Юшкин Н. П.* Мир биоминералов и проблемы биоминералогии // Минер, сб. Львов, минер, общ-ва. 1991. № 1. С. 5—13.
- Юшкин Н. П.* Глобулярная надмолекулярная структура шунгитов: данные растровой туннельной микроскопии // Докл. АН. Геология. 1994. Т. 337, № 6. С. 800-803.
- Юшкин Н. П.* Биоминеральные воздействия: от биоминералогии до витаминералогии // Минералогический сборник, № 26. Сыктывкар, 1997. С. 5—30. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ РАН. Вып. 93).
- Юшкин Н. П.* Биоминеральные гомологии // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тезисы докладов к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН. СПб., 1999а. С. 5.
- Юшкин Н. П.* Минералогическая интервенция в микромир: от микроминералогии к наноминералогии // Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 1999б. С. 11-13.
- Юшкин Н. П.* Наноминералогия: Объекты, функции, перспективы. // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тез. докладов к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН. СПб., 1999в. С. 20.

- Юшкин Н. П.* Биоминеральные гомологии // Сыктывкарский минералогический сборник, № 29. Сыктывкар, 2000. С. 5—27.
- Юшкин Н. П.* Механизмы фибрации в кристаллах и битумах // Сыктывкарский минералогический сборник, № 31. Сыктывкар, 2001. С. 46—57. (Тр. Ин-та геологии Коми РЦ УрО РАН. Вып. 109).
- Юшкин Н. П.* Биоминеральные взаимодействия: 42-е чтение им. В. И. Вернадского. М.: Наука, 2002. 60 с.
- Юшкин Н. П.* Структура и проблемы биоминералов. Программы фундаментальных исследований Российской академии наук. Отчетная серия, № 18. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 20 с.
- Юшкин Н. П., Асхабов А. М., Котова О. Б.* и др. Адсорбофизические поля тонкодисперсных минеральных систем // Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 1999. С. 33—41.
- Юшкин Н. П., Гордиенко В. В., Ковалева О. В.* и др. Твердые углеводороды с самородными металлами из пегматита Гласбергем, Швеция // Записки ВМО. 2000. № 5. С. 1-12.
- Юшкин Н. П., Павлишин В. И., Асхабов А. М.* Ультрадисперсное состояние минерального вещества и проблемы наноминералогии // Минералогический журнал. 2003. Т. 25, № 4. С. 7—31.
- Яковлев О. И., Диков Ю. П., Герасимов М. В.* Проблемы окисления и восстановления в ударном процессе // Геохимия. 1992. № 12. С. 1359-1369.
- Яночкина З. А., Букина Т. Ф.* Электронно-микроскопические исследования горючих сланцев Волжского бассейна // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тез. докл. к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН. СПб., 1999. С. 31.
- Akers K., Fu K. J., Zhang P., Moskovits M.* Order-disorder transition in polycrystalline C₆₀ films // Science. 1993. Vol. 259. P. 1152-1154.
- Allegre C /., LuckJ.-M.* Osmium isotopes as petrogenetic and geological tracers // Earth. Planet. Sci. Lett. 1980. Vol. 48. P. 148-154.
- Allen A. T.* et al. Athermal concentration gradient in supersaturated solutions of sucrose // Nature Phys. Sci. 1972. Vol. 235, N 54. P. 36—37.
- Applin K. R.* The diffusion of dissolved silica in dilute aqueous solution // Geochim. Cosmochim. Acta. 1987. Vol. 51. P. 2147—2151.
- Asker E. G., Winy all M. E.* Method of preparing loosely aggregated 200—500 millimicron silica. US Patent. N4049.781. 1977.
- BanfiedJ. F., Nawotsky A.,* Edid. Nanoparticles and the Environment // Mineral. Soc. of America. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Vol. 44. 2001. 349 p.
- Birringen R., Gleiter Y.* Encyclopedia of materials science and engineering. Ed. Cahan R. W.. Oxford: Pergamon Press, 1988. Vol.1. P. 339.

- Bjorklund M., Ciftcioglu N., Kjander E. O.* Extraordinary survival of nanobacteria under extreme conditions // SPIE. 1998. Vol. 3441. P. 123—129.
- Bottomley L. A.* Scanning probe microscopy // *Anal. Chem.* 1998. Vol. 70. P. 425-475.
- Bovey F. A.* Macromolecules in the solid state: morphology // *Macromolecules* / Ed. by F. A. Bovey, F. H. Winslow. New York: Academic Press, 1979. P. 317-337.
- Buffat P. A., Borel J. P.* Size effect of the melting temperature of gold particles. // *Phys. Rev. A.* 13. 1976. P. 2287-2298.
- Burchardt I.* Zu einigen Fragen der Genese von «Vulkanit-Achaten» // *Z. Geol. Wiss.* 1986. Vol. 14. P. 459-471.
- Buseck P. R., Tshipursky S. I., Hettich R.* Fullerenes from the geological environment // *Science.* 1992. Vol. 257. P. 215—217.
- Caruso F., Caruso R. A., Mohwald H.* Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating // *Science.* 1999. Vol. 282. P. 1111-1114.
- Castner T. Jr., Newell G. S., Holton W. C., Slinher C. P.* Note on the paramagnetic resonance of iron in glass // *J. Chem. Phys.* 1960. Vol. 23, N 3. P. 668-673.
- Cerreta M. K., Berglund K. A.* The structure of aqueous solution of some dihydrogen orthophosphates by Raman spectroscopy // *J. Cryst. Growth.* 1987. Vol. 84, N 4. P. 557.
- Chrzan D., Dutta P. II* *J. Appl. Phys.* 1986. Vol. 59. P. 1504.
- Cittioglu N., Bjorklund M., Kajander E. O.* Stone formation and calcification by nanobacteria in human body // SPIE. 1998. Vol. 3441. P. 105—111.
- Clemens B. M., Gay J. G. II* *Phys. Rev. B.* 1987. Vol. 35, N 17. P. 9337.
- Coxeter H. S. M.* *Regular Polytopes.* Dower. New York, 1973. 321 p.
- Crerar D. A., Axtmann E. V., Axtmann R. C.* Growth and ripening of silica polymers in aqueous solutions // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1981. Vol. 45. P. 1259-1266.
- Cuesta A., Dhamelincourt P., Laureyns J. et al.* Raman microprobe studies on carbon materials // *Carbon.* 1994. Vol. 32, N 8. P. 1523—1532.
- Daly T. K., Buseck P. P., Williams P. et al.* Fullerenes from a fulgurite // *Science.* 1993. Vol. 259. P. 1599-1601.
- Davydov V. Y., Golubev V. G., Kartenko N. F. et al.* Fabrication and structural studies of opal-III nitride nanocomposites // *Nanotechnology.* 2000. N 11. P. 291-294.
- Dederichs P. H.* Dynamical scattering theory for crystals with point defects // *Phys. Stat. Sol.* 1967. Vol. 23, N 1. P. 377-386.
- Dederichs P. H.* Effect of defect clustering on anomalous Jf-ray transmission // *Phys. Rev. B.* 1970. Vol. 1, N 4. P. 1306-1317.
- Dederichs P. H.* Diffuse scattering from defect clusters near Bragg reflections // *Phys. Rev. B.* 1971. Vol. 4, N 4. P. 1041-1050.
- Dederichs P. H.* The theory of diffuse X-ray scattering and application to the study of point defects and their clusters // *J. Phys. F.* 1973. Vol. 3, N 2. P. 471-496.

- Devouard B., Posfai M., Xin Hua et al.* Magnetite from magnetotactic bacteria: Size distributions and twinning // *Amer. Miner.* 1998. Vol. 83, N 11-12. P. 1387-1398.
- Dickie J. P., Haller M. N., Yen T. F.* Electron microscopic investigations on the nature of petroleum asphaltics // *J. Colloid Interface Sciences.* 1969. Vol. 29. P. 475-484.
- Dove P. M., Rimstidt J. D.* Silica-water interactions // *Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Material Applications* / Eds P. J. Heaney, C. T. Prewitt, G. V. Gibbs // *Rew. Miner.* Vol. 29. Washington, MSA, 1994. 259-308.
- Drexler E. K., Peterson C. H., Perganit G.* Unbounding the future: The nanotechnology revolution. N. Y., 1993.
- Dunlap R. A., Eelman D. A., Mac Kay G. R.* A Mossbauer effect investigation of correlated hyperfine parameters in natural glasses (tectites) // *J. Non-Cryst. Solids.* 1998. Vol. 223. P. 141-146.
- Eldridge M. D., Madden P. A., Frenkel D.* The stability of the AB13 crystal in a binary hard sphere system // *Molecular Physics.* 1993. Vol. 79, N 1. P. 105-120.
- Exposition «Cristeux geants»* // *Monde et Miner.* 1983. N 55. P. 27—29.
- Fallick A. E., Jocelyn J., Donnelly T. et al.* Origin of agates in volcanic rocks from Scotland // *Nature.* 1985. Vol. 313. P. 672-674.
- Feder J.* *Fractals.* New York: Plenum Press, 1988. 258 p.
- Fischer W.* Zum Problem der Achatgenese // *N. Jb. Min. Abh.* 1954. Bd 86. H. 3. P. 367—392.
- Florke O. W., Kohler-Herbertz B., Longer K., Tonges I.* Water in microcrystalline quartz of volcanic origin: Agates // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* 1982. Vol. 80, N 4. P. 324-333.
- Fron del C.* The size of crystals // *Amer. Miner.* 1935. Vol. 20. P. 469—473.
- Fron del C.* Systematic compositional zoning in the quartz fibres of agates // *Amer. Miner.* 1985. Vol. 70. P. 975-979.
- Fujii Y., Ohnishi T., Ishihara T. et al.* // *J. Phys. Soc. Jap.* 1986. Vol. 55, N 1. P. 251.
- Gaskin A. J., Darragh P. J.* Opaline materials and method of preparation. US Patent. N 3497.367. 1970.
- Giorgio S., Urban J.* Structure of 1 nm Silver Clusters // *J. Phys. F: Metal Phys.* 1988. Vol. 18, N 8. P. L147-L152.
- Golubev Ye. A., Kovaleva O. V., Philippov V. N.* The Characteristic of the Superstructural Organizations of Natural Solid Bitumens with AFM // *Microscopy & Microanalysis.* 2003. Vol. 9. (Suppl. 3). P. 306—307.
- Griscom D. L.* Ferromagnetic resonance of precipitates phases in natural glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 1984. Vol. 67. P. 81-118.
- Gromov A., Lebedkin S., Hull W. E.* Isomers of the Dimeric Fullerenes C₂₀O₂ // *J. Phys. Chem. A.* 1998. Vol. 102. P. 4997-5005.
- Harada K., Nishida S.* Biochronology of some Pacific ferromanganese nodules and their growth mechanism // *La genese de nodules de manganese.* CNRS, 1979. P. 211—216.

- Harder H.* Agates — formation as a multicomponent colloid chemical precipitation at low temperatures // *Neues Jahrb Miner. Monatsh.* 1993. H. 1. P. 31-48.
- Heaney P. J.* A proposed mechanism for the growth of chalcedony // *Contributions Miner. and Petrol.* 1993. Vol. 115, N 1. P. 66—74.
- Heaney P. J., Davis A. M.* Observation and Origin of Self-Organized Textures in Agates // *Science.* 1995. Vol. 269. P. 1562—1565.
- Heibey P. A., Fisher J. E., McGhie A. R.* et al. // *Nature.* 1985. 318. P. 162—164.
- Heinz B.* Carbon frameworks as scaffolding for self-assembly to bioorganic structures // *SPIE.* 1999. Vol. 3755, N 96. 1204 p.
- Hirai H., Kondo K.* Changes in structure and electronic state from C₆₀ fullerene to amorphous diamond // *Phys. Rev. B.* 1995. Vol. 51, N 21. P. 15 555-15 558.
- Hisako Hirai, Satoru Kukino, Ken-Ichi Kondo.* Predominant parameters in the shock-induced transition from graphite to diamond // *J. Appl. Phys.* 1995. Vol. 78 (5). P. 3052-3059.
- Hochella M. F.* Nanoscience and technology: the next revolution in Earth sciences // *Earth and Planetary Science Letters.* 2002. N 203. P. 593-605.
- Holten T., Jamtveit B., Meakin P.* Self-affine fractal geometry of agate // *Europ. J. Miner.* 1998. Vol. 10, N 1. P. 149-153.
- Holý V., Kubena J., Ploog K.* II *Phys. Stat. Sol.* 1990. Vol. 162. P. 347.
- Holý V., Kubena J., Ohlidal I., Ploog K.* II Superlattices and microstructures. 1992. Vol. 12, N 1. P. 25.
- Holý V., Kubena J., Hoogenhof W. W., Vavra I.* II *Appl. Phys. A.* 1995. Vol. 60. P. 93.
- Holý V., Pietsch U., Baumbach T.* High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers. Springer. 1999. 258 p.
- Hubert H., Devouard B., Laurence A. J.* et al. Icosahedral packing of Bn icosahedra in boron suboxid (B₆O) // *Nature.* 1998. Vol. 391. P. 376—379.
- Hydrous Phyllosilicates* (exclusive of micas) // *Rev. Miner.* 1988. Vol. 19. 725 p.
- Iida A.* Applications of X-ray triple crystal diffractometry to studies on the diffusion-induced defects in silicon crystals // *Phys. Stat. Sol.* 1979. Vol. 54, N 2. P. 701-706.
- Iida A., Kohra K.* Separate measurements of dynamical and kinematical X-ray diffraction from silicon crystals with a triple crystal diffractometer // *Phys. Stat. Sol.* 1979. Vol. 51, N 2. P. 533—542.
- Her R. K.* Effect of adsorbed alumina on the solubility of amorphous silica in water // *J. Colloid Interface Science.* 1973. Vol. 43. P. 399—408.
- Ingerson E.* Giant amygdales in andesite from Texas // *Amer. Miner.* 1953. Vol. 38. P. 1057-1064.
- Ismat Shan S., Walls D. J., Waite M. M.* et al. Plasma assisted conversion of carbon fibers to diamond // *Appl. Phys. Lett.* 1995. Vol. 67, N 22. P. 3355-3357.

- Kajander E. O., Bjorkiund M., Cijtcioгла N.* Mineralization by nanobacteria // SPIE. 1998. Vol. 3441. P. 86-94.
- Kastner M.* Length-slow chalcidony: the end of the new testament // EOS Trans Amer. Geophys Union. 1980. Vol. 61. P. 399.
- Kastner M., Keene J. B., Gieskes J. M.* Diagenesis of siliceous oozes, I. Chemical controls on the rate of opal-A to opal-CT transformation. An experimental study // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1977. Vol.41, N8. P. 1041-1059.
- Keith H. D., Padden F. J.* Spherulitic crystallization from the melt. I. Fractionation and impurity segregation and their influence on crystalline morphology // J. Applied Physics. 1964. Vol. 35. P. 1270—1285.
- Kelires P. C.* Energetics and stability of diamond-like amorphous carbon // Physical review letters, American Physical Soc. 1992. Vol. 68, N 12. P. 1854-1857.
- Kohler B., Singer A., Staffers P.* Biogenetic nontronite from marine smoker chimnes// Clays and Clay Minerals. 1994. Vol. 42, N 6. P. 689—701.
- Kornblit L., Ignatiev A.* The Surface Free Energy of Crystalline Solids // Physica A. 1987. Vol. 141A, N 2&3. P. 466-474.
- Koruqa D., HameroffS., Withers J.* et al. Fullerene C₆₀. Amsterdam: Elsevier, 1993. 381 p.
- Kovalevski V. V., Buseck P. R., Cowley J. M.* Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: an X-x&y and TEM study // Carbon. 2001. Vol. 39. P. 243-256.
- Kraetschmer W.* et al. // Nature. 1990. Vol. 347. P. 354—357.
- Kroto H. W.* et al. C₆₀ Buckminsterfullerene // Nature. 1985. Vol.318. P. 162.
- Kumikov V. K., Khokonov Kh. B.* On the Measurement of Surface Free Energy and Surface Tension of Solid Metals // J. Appl. Phys. 1983. Vol. 54, N 3. P. 1346-1350.
- Landmesser M.* Structural characteristics of agates and their genetic significance // N. Jahrb. Miner. Abh. 1988. Vol. 159, N 3. P. 223-235.
- L'enigme des cristaux geants* // Sci et avenir. 1983. N 434. P. 40—45.
- L'Heureux /.* Oscillatory zoning in crystal growth: A constitutional undercooling mechanism // Phys. Rev. 1993. E 48. Iss. 6. P. 4460—4469.
- Liesegang R. E.* Die Achate. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1915. 122 p.
- Liu Xinbo, Lu Xiaozhen, Yao De, Xu Dongyu.* Determination on crystalline size and lattice distortion of manganese minerals in oceanic manganese nodules//Acta Petrolog. et Miner. 1997. Vol. 16. P. 251—254.
- Loeber L., Sutton O., Morel J., Valetton J. M., Muller G.* New direct observation of asphalt and asphalt binders by SEM and AFM // J. Microscopy. 1996. Vol. 182. P. 32-39.
- Lund E. H.* Chalcidony and quartz crystals in silicified coral // Amer. Miner. 1960. N 45. P. 1304-1307.
- Makeyev A. B., Kostoyanov A. /., Bryanchaninova N, I.* Rhenium-osmium age of PGM from the alluvium of the north Urals and Timans, Russia//Abstracts. EUG-10. Strasbourg, 1999. P. 487.

- Maruyama K., Inoue T., Yamatomo M. et al.* Effects of microwave power and bias voltage on deposition of amorphous hydrogenated carbon films using electron cyclotron resonance plasma chemical vapour deposition // *J. Mat. Sci. Lett.* 1994. Vol. 3. P. 1793-1796.
- Medina J. A., Sanchidrian J. R., Delatte.* Silica in urinary calculi // *Urolithiasis. Clinical and Basic Research.* New York; London: Plenum, 1981. P. 23-27.
- Mellini M.* The crystal structure of lizardite IT: hydrogen bonds and polytypism // *Amer. Miner.* 1982. Vol. 67. P. 587-598.
- Microbial mats in Japan // Microbial mineralization / Ed. K. Tazaki.* Kanazawa University, Kakuma Kanazawa, Japan, 1997. 92 p.
- Mosseri M. H., Sadoc J. F.* Order and disorder in amorphous, tetrahedrally coordinated semiconductors A curved-space description // *Phil. Mag. B.* 1982. Vol. 45, N 5. P. 467-483.
- Mosseri R., Vincenzo D. P. Di, Sadoc T. F., Brodsky M. H.* Polytrope model and structural properties of amorphous semiconductors // *Phys. Rev. B.* 1985. N 6. P. 3974-4000.
- Mosseri R., Sadoc J. F. J.* Polytopes and projection method: an approach to complex structures // *J. Physique. C-3.* 1986. Vol. 47, N 7. P. 281-297.
- Mullin J. W., Zacek S.* The precipitation of potassium aluminum sulphate from aqueous solution // *J. Cryst. Growth.* 1981. Vol. 53, N 3. P. 515-518.
- Nacken R.* Über die Nachbildung von Chalcedon-Mandeln // *Natur und Vork.* 1948. N 78. P. 2—8.
- Neerincck D., Locquet J.-P., Stockman L. et al. // Physica Scripta.* 1989. Vol. 39, N 3. P. 346.
- Nesterets Ya. I., Punegov V. I. // Acta Cryst. A.* A56, 540 2000.
- Oehler J. H.* Hydrothermal crystallization of Silica Gel // *Geolog. Soc. Amer., Bull.* 1976. Vol. 87, N 10. P. 1143-1152.
- O'Hartley D. S., Dyar M. D.* The composition of lizardite IT and the formation of magnetite in serpentinites // *Amer. Miner.* 1993. Vol. 78. P. 391-404.
- Ortoleva P.* From nonlinear waves to spiral and speckle patterns: nonequilibrium phenomena in geological and biological systems // *Physica D.* 1984. Vol. 12. P. 305-320.
- Ortoleva P.* Role of attachment kinetic feedback in oscillatory zoning of crystal grown from melts // *Earth Sci. Rev.* 1990. Vol. 29. P. 3-8.
- Ott U.* Interstellar grains in meteorites // *Nature.* 1993. Vol. 364.
- Palache C.* The largest crystals // *Amer. Miner.* 1923. Vol. 17. P. 342—363.
- Parker D. K., Wurzp., Chatterjee K. et al.* High-Yield synthesis, separation, and mass-spectrometric characterization of fullerenes C₆₀ to C₂₆₆ // *J. Amer. Chem. Soc.* 1991. Vol. 113. P. 7499-7503.
- Pawlikowski M.* Mineralizacja organizmu człowieka żyjącego (mineralogia człowieka) // *Prase Miner.* 1988. N 79. 873 p.

- Poggi S. H., Skinner H. C. W., Ague J. /., Carter D.* Using scanning electron microscopy to study mineral deposits in breast tissues // *Amer. Miner.* 1998. Vol.83. P. 1122-1126.
- Polk D. E. J.* Structural model for amorphous silicon and germanium // *Non-Cryst. Solids.* 1971. Vol. 5. P. 365-376.
- Punegov V. I.* // *Phys. Stat. Sol.* 1993. Vol. 136. P. 9.
- Punegov V. I., Petrakov A. P., Tichonov N. A.* X-x&y diffraction on laser disturbed near-surface crystal layers // *Phys. Stat. Sol.* 1990. Vol. 122, N 2. P. 449-458.
- Regis E., Chinsky M.* Nano: The emerging science of nanotechnology. 1996.
- Reiss H., Frish H.L., Hefland E., Lebowitz J. L.* Aspects of the statistical thermodynamics of real fluids // *J. Chem Phys.* 1960. Vol. 32, N 1. P. 119—124.
- Siegmann H. C.* Spin-Polarized Electrons in Solid State Physics//*Advances in Electronics and Electron Physics.* Orlando: Academic, 1984. Vol. 62. P. 1-99.
- Reis O. M.* Einzelheiten uber Bau und Entstehung von Enhydros, Kazitachat und Achat. II. Teil // *Geognostische Jahresh.* 1918/19. N 31/32. P. 1-2.
- Rickwood P. C.* The largest crystals//*Amer. Miner.* 1981. Vol. 66, N 9—10. P. 885-907.
- Rolff Paulo A. M. A.* Crystals gigantes de quartzos // *Rev. Esc. Minas.* 1975. Vol. 32, N 4. P. 21-23.
- Rozenson T., Bauminger E. R., Heller-Kallai L.* Mossbauer spectra of iron in 1 : 1 phyllosilicates. //*Amer. Miner.* 1979. Vol. 64, N 7/8. P. 893-901.
- Rozhkova N. N., Zaidenberg A. Z., Golubev A. I.* Distribution of trace elements in the carbon-rich shungite rocks of Karelia // *Challenges to Chemical Geology. Refereed papers from MAEGS-10, Prague, Czech Geological Survey, 1998.* P. 137—144.
- Rudd R. E., Briggs G. A. D., Sutton A. P.* et al. Equilibrium Model of Bimodal Distributions of Epitaxial Island Growth // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 90, N 14. P. 146101(1-4).
- Sounders J. A.* Oxygen-isotope zonation of agates from Karoo volcanics of the Skeleton Coast, Namibia: discussion // *Amer. Miner.* 1990. Vol. 75. P. 1205-1206.
- Schmitz J., Peters J., Trebin H.-R.* An icosahedral quasicrystalline for amorphous semiconductor // *Z. Phys. Bd* 1996. Vol. 100. P. 57-62.
- Sevenhans W., Gijss M., Bruynseraede Y.* et al. // *Phys. Rev. Bd* 1986. Vol. 34, N 8. P. 5955.
- Sharrock P.* Chrysotile asbestos fibres from Quebec: electron magnetic resonance identification // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1982. Vol.46. P. 1311-1315.
- Siegmann H. C.* Spin-Polarized Electrons in Solid State Physics //*Advances in Electronics and Electron Physics.* Orlando: Academic, 1984. Vol. 62. P. 1-99.

- Spires T. R., Brown hi. Jr.* High resolution TEM observations of single-walled carbon nanotubes // Department of Botany, The University of Texas at Austin, Austin, Tx. 1996. 78713.
- Stober W., Fink A., Bohn E.* Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *J. Colloid and Interface Sci.* 1968. Vol. 26. P. 62-69.
- Stoink G., Blaauw C., White C. G., Leiper W.* Mossbauer characteristics of UICC standard reference asbestos samples // *Can. Miner.* 1980. Vol. 18. P. 285-290.
- Strom R. N., Upchurch S. B., Rozenweig A.* Paragenesis of «box-work geodes» Tampa Bay, Florida // *Sedimentary Geology.* 1981. Vol. 30, N 4. P. 275-289.
- Sunagawa I., Ohta E.* Mechanisms of formation of chalcedony // The science reports of the Tohoku University, 3rd Series. 1976. Vol. 13. P. 131-146.
- Superdeep* deamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil / F. V. Kaminsky, O. D. Zakharchenko, R. Davies et al. // *Contrib. Miner. Petrol.*, 2001. Vol. 140, N 6. P. 734-753.
- Tabuchi M., Takahashi R., Araki M.* et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2000. P. 159—160, 250.
- Tazaki K.* Biomineralization of layer silicates and hydrated Fe/Mn oxides in microbial mats: an electron microscopical study // *Clays and Clay Miner.* 1977. Vol. 45, N 2. P. 203-212.
- Tazaki K., Fyfe W.* Purple amethyst: Coloration by photonic carbon nano-structures. *Water and Soil Environments (Microorganisms play an important role)* Kanazawa. 2003. P. 205—216.
- Turkdogan E. T.* *Physical Chemistry of High Temperature Technology.* N. Y.: Acad. Press, 1980. 344 p.
- Vainshtein M., Kudryashova E., Suzina N.* et al. Formation of bacterial nanocells // *SPIE.* Vol. 3441. P. 95-104.
- Viti C., Mellini M.* Contrasting chemical compositions in associated lizardite and chrysotile in veins from Elba, Italy // *Eur. J. Miner.* 1997. Vol. 9. P. 585-596.
- Wang Y., Merino E.* Self organizational origin of agates: Banding, fiber twisting, composition, and dynamic crystallization model // *Geochem. et Cosmochim. Acta.* 1990. Vol. 54, N 6. P. 1627-1638.
- Watson B., Barteau M. A.* Imaging in petroleum asphaltenes by scanning tunneling microscopy // *Ind. Eng. Chemistry Researches.* 1994. Vol. 33. P. 2358-2363.
- White J. F., Corwin J. F.* Synthesis and origin of chalcedony // *Amer. Miner.* 1961. Vol.46, N 1, 2. P. 112-119.
- Wiks F. J., O'Hanky D. S.* Serpentine minerals: structures and petrology // *Hydrous Phyllosilicates. Rev. Miner.* 1988. Vol. 19. P. 92—167.
- Wilkins S. W., Gureyev T. E., Gao D.* et al. Phase-contrast imaging using polychromatic hard X-rays // *Nature.* 1996. Vol. 384. P. 335—338.
- Williams L. A., Crerar D. A.* Silica diagenesis II: General mechanisms // *J. Sedimentary Petrology.* 1985. Vol. 55, N 3. P. 312—321.

- Yoon R., Luttrell G. H.* Method for separating fine particles by selective hydrophobic coagulation. Patent USA, MKM B03B1/04, N 5161694, Nov. 10. 1992.
- Yushkin N. P.* Natural polymer crystals of hydrocarbons as models of pre-biological organisms // *J. Cryst. Growth.* 1996. Vol. 167, N 1. P. 237-247.
- Yushkin N. P.* Hydrocarbon crystallization of life // *Earth Science Frontiers.* 1999. Vol.6, N 1. P. 71-78.
- Zajac G. W., Sethi N. K., Joseph J. T.* Maya petroleum asphaltene imaging by STM // *Amer. Chemistry Soc. Div. Fuel.* 1997. Vol. 42, N 2. P. 423-426.
- Zewail A. N.* Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Band // *J. Phys. Chem.* 2000. Vol. 4, N 1.
- Zhao X., Ando Y.* Raman spectra and X-ray Diffraction Patterns of Carbon nanotubes prepared by Hydrogen Arc discharge // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 37. P. 4846-4849.

КОЛЛЕКТИВ АВТОРОВ



Н. П. ЮШКИН
академик РАН



А. М. АСХАБОВ
чл.-кор. РАН



В. И. РАКИН
д. г.-м.н.



Ю. В. ГЛУХОВ
к. г.-м. н.



Е. А. ГОЛУБЕВ
к. г.-м. н.



Ф. И. ДЕМИН
к. г.-м. н.



С. И. ИСАЕНКО
к. г.-м. н.



Д. В. КАМАСHEB
к. г.-м. н.



В. И. КАТКОВА
К. Г.-М. Н.



О. В. КОВАЛЕВА
К. Г.-М. Н.



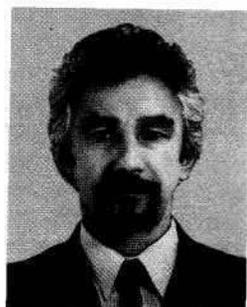
О. Б. КОТОВА
Д. Г.-М. Н.



А. Ю. ЛЫСЮК



Г. Н. ЛЫСЮК
К. Г.-М. Н.



В. П. ЛЮТОВ
К. Г.-М. Н.



М. Н. МАГОМЕДОВ
К. Г.-М. Н.



Т. П. МАЙОРОВА
К. Г.-М. Н.



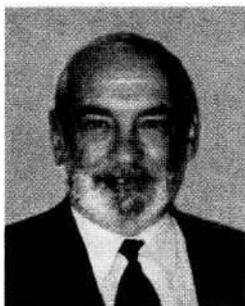
А. Б. МАКЕЕВ
д. г.-м. н.



Б. А. МАКЕЕВ



Я. И. НЕСТЕРЕЦ
к. ф.-м. н.



Б. А. ОСТАЩЕНКО
д. г.-м. н.



А. П. ПЕТРАКОВ
к. ф.-м. н.



В. А. ПЕТРОВСКИЙ
д. г.-м. н.



В. И. ПУНЕГОВ
д. ф.-м. н.



М. И. САМОЙЛОВИЧ
д. ф.-м. н.



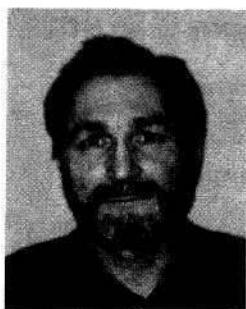
В. И. СИЛАЕВ
К. Г.-М. Н.



А. Л. ТАЛИС
К. Ф.-М. Н.



О. В. УДОРАТИНА
К. Г.-М. Н.



В. Н. ФИЛИППОВ



И. Х. ШУМИЛОВ
К. Г.-М. Н.



Т. Г. ШУМИЛОВА
Д. Г.-М. Н.