

На правах рукописи



Голубев Евгений Александрович

**Микро- и наноструктуры
твёрдого минерального рентгеноаморфного вещества**

Специальность 25.00.05 – «Минералогия, кристаллография»

**Автореферат диссертации на соискание
ученой степени доктора геолого-минералогических наук**

Сыктывкар 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН

Научный консультант: доктор геолого-минералогических наук,
академик РАН Юшкин Николай Павлович

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук,
профессор Бродская Римма Львовна,

доктор геолого-минералогических наук
Ковалевский Владимир Викторович,

доктор геолого-минералогических наук,
Юдович Яков Эльевич.

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный
университет, г. Санкт-Петербург

Защита состоится 7 апреля 2010 года в 10 часов в ауд. 218 на заседании
Диссертационного совета Д 004.008.01 в Учреждении Российской академии
наук Институте геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН
по адресу: г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54.

*С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Коми научного
центра Уральского отделения Российской академии наук.*

Автореферат разослан 5 февраля 2010 года.

Отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим
направлять по адресу: 167982, ГСП-2, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54.
Факс: 8(8212)245346; e-mail: rakin@geo.komisc.ru

И.о. Ученого секретаря
Диссертационного совета Д 004.008.01,
доктор геолого-минералогических наук,



В. И. Ракин

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В литосфере наряду с кристаллическими минеральными веществами распространены твердые образования, структура которых традиционными рентгенодифракционными методами не выявляется. Они встречаются прежде всего среди тонкодисперсных продуктов седиментогенеза, в материале кор выветривания, веществе метеоритов, вулканических выбросах. Значительна роль таких веществ в формировании руд гидротермальных месторождений. Наиболее употребляемым для их обозначения является термин минералоиды. К ним относят твердые битумы, ископаемые смолы, стекла, метамиктные минералы, метаколлоиды.

Строение рентгеноаморфных твердых тел, в том числе и геологического происхождения, остается предметом дискуссий. В структурном отношении минералоиды остаются одними из наименее изученных объектов минералогии прежде всего из-за отсутствия дальнего порядка в расположении атомов. Помимо атомно-молекулярного уровня, характеризующего геометрическое распределение атомов и молекул, связанных ковалентными связями, в минералоидах выделяют надмолекулярный. В его рамках описываются такие структурные образования, размеры которых значительно превосходят размеры молекул, а во взаимодействии их составных элементов участвуют и слабые связи. Если для атомно-молекулярной структуры минералоидов есть множество моделей, с удовлетворительной степенью приближения описывающих локальные конфигурации атомов, и экспериментальных методов, интерпретация данных которых позволяет верифицировать ту или иную модель, то относительно надмолекулярной, как правило, существуют лишь приблизительные представления о типах и формах элементов микронного и (реже) субмикронного размеров.

Для внутреннего строения надмолекулярных частиц в минералоидах редко имеются удовлетворительные модели, как например модель В. В. Ковалевского фуллереноподобных глобул высших антраксолитов шунгитовых пород Карелии. Практически не анализировались закономерности взаимного расположения надмолекулярных элементов, за исключением классических периодических структур, например, благородных опалов. Такое положение связано прежде всего с тем, что размеры анализируемых частиц лежат в оптическом диапазоне, что практически исключает применение традиционных дифракционных исследований в силу непрозрачности большинства минералоидов. Для таких веществ наиболее информативными являются методы визуализации микро- наноструктур, например, электронная микроскопия. При этом известно, что наноразмерное строение, с одной стороны, влияет на физико-химические свойства веществ (в частности, на каталитическую и адсорбционную активность, механические свойства), а с другой – является зависимым от термодинамических параметров среды формирования. Такие структуры представляют интерес и при изучении процессов кристал-

лизации. Сегодня, изучение минералов на наноразмерном уровне формирует новое научное направление – наноминералогии. В связи с появлением принципиально новых высокоразрешающих методов микроскопии назрела необходимость ревизии имеющихся данных о микро- наноразмерных структурах в некристаллических природных веществах. Указанные факторы делают исследования в области микро-наноструктурной организации минералоидов актуальными, позволяющими внести вклад не только в решение фундаментальной проблемы строения природных некристаллических веществ, но и в разработку новых направлений их практического использования.

Цель настоящей работы заключается в раскрытии микро- наноразмерного строения рентгеноаморфных твердых тел геологической природы, различающихся по составу и генезису, а также анализ факторов и механизмов такого структурообразования на примере органических и неорганических метаколлоидных минералоидов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Выявление и характеристика микро- и наноразмерных структур природных рентгеноаморфных веществ современными высокоразрешающими методами (электронной, туннельной и атомно-силовой микроскопией) в сочетании с малоугловым рентгеновским рассеянием, ИК-спектроскопией, рентгенодифракционным и рентгеноспектральным анализами.

2. Определение закономерностей взаимного расположения микро- наноразмерных структурных элементов и оценка масштабов выявленной упорядоченности.

3. Реконструирование для исследуемых минеральных веществ процессов образования и оценка их термодинамических параметров, сопоставление последних с геологическими оценками условий формирования вмещающих пород. Выход на технологии лабораторного воспроизведения аналогичных нанодисперсных систем и выделение их индивидуализированных элементов.

Фактический материал. При выполнении работы использовались образцы высших антраксолитов, тонкодисперсного золота и битумов, собранные автором в 1997–1998, 2006, 2008 г. г. в ходе полевых работ в Карелии, Ухтинском р-не Республики Коми и на Приполярном Урале. Использованы коллекции Геологического музея им. А. А. Чернова ИГ Коми НЦ УрО РАН, а также образцы, предоставленные Н. П. Юшкиным, Б. А. Остащенко, О. В. Ковалевой, Д. В. Камашевым (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар), А. В. Волошиным (Геологический институт Кольского НЦ РАН, Апатиты), С. Г. Глебашевым (ЦНИИ ГЕОЛНЕРУД, Казань), М. А. Богдасаровым (Брестский университет, Брест), В. О. Ильченко (ВНИГ-РИ, СПб).

Основными методами в данной работе являлись туннельная и атомно-силовая микроскопия, дополняющие результаты этих исследований структурные и вещественные данные получены с помощью растровой элек-

тронной микроскопии, рентгеноспектрального анализа с энергодисперсионным и волновым детекторами, рентгеновской дифрактометрии и малоуглового рентгеновского рассеяния, ИК-спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса.

Защищаемые положения:

1. Для природных твердых битумов типично многоуровневое надмолекулярное строение, определяемое степенью преобразования молекулярного состава исходного органического вещества под действием различных факторов, прежде всего термического. Для слабо- и среднепреобразованных битумов характерны субмикронные волокнистые и глобулярные частицы. Их размеры и форма определяются соотношением масел и смол как дисперсионной среды и асфальтенов как дисперсной фазы вещества битумов. В наиболее высокопреобразованных битумах – высших антраксолитах, надмолекулярная структура сформирована глобулами, как правило, нанометровых размеров, которые определяются степенью прогрева органического вещества.

2. В неорганических минералоидах, за исключением стекол, преобладает особое структурное состояние, выражающееся в наличии микро- наноразмерного глобулярного строения. Часто оно обусловлено агрегацией первичных частиц. Наноразмерная дисперсность и глобулярная форма частиц наряду с отсутствием либо крайне слабой их кристалличностью обуславливают физико-химические особенности таких веществ. Дополнительным фактором, влияющим на их свойства, является степень упорядоченности взаимного расположения глобулярных частиц.

3. Глобулярная структура в некристаллических природных твердых телах, как в органических, так и в неорганических, характеризуется как минимум двумя видами порядка: а) ближним; б) средним либо дальним. Средний порядок обусловлен агрегацией частиц и характеризуется способом их агрегирования (например, в скопления, цепочки), и размером агрегата, т. е. количеством частиц в нем. Дальний порядок может быть определен при равномерном расположении частиц в существенно больших по отношению к их размерам областях.

4. Вязкие ископаемые смолы (сукциниты и румэниты), в отличие от хрупких (геданитов, ретинитов), имеют надмолекулярную структуру, сложенную наноразмерными элементами, прежде всего волокнами и глобулами. Последние особенно характерны для вязких смол балтийской провинции. Надмолекулярная структура с большой степенью вероятности обуславливает практически значимое свойство ископаемых смол – вязкость, делающую их пригодными к обработке в поделочных целях.

Научная новизна данной работы заключается в том, что впервые:

– обосновано преобладание в минералоидах особого структурного состояния, общего для различных по химическому составу и происхождению веществ, и выражающегося в наличии микро- наноразмерного строения;

– сформирован комплекс статистических методов, достаточный для выявления закономерностей во взаимном расположении частиц, слагающих минералоиды, и оценке масштабов такого упорядочения в рамках структурной концепции ближнего, среднего и дальнего порядка;

– для органических и неорганических минералоидов, сложенных микро- наноразмерными глобулами, выявлены различные виды упорядочения их взаимного расположения, на основании чего исследованные вещества были отнесены либо к упорядоченным, либо к частично упорядоченным на надмолекулярном уровне;

– раскрыто и детально описано субмикро- наноразмерное строение природных твердых битумов термально-метаморфического ряда карбонизации, вязких типов ископаемых смол, некоторых неорганических метакolloидов;

– показано, что высокая степень термического преобразования природных битумов приводит к формированию наноразмерной глобулярной структуры, служащей отличительным признаком подвергшихся такому преобразованию веществ – высших антраксолитов в сравнении с другими группами твердых битумов;

– на базе модели В. В. Ковалевского строения углеродных глобул предложена многоуровневая модель строения высших антраксолитов шунгитовых пород Карелии;

– определена закономерность влияния температурного фактора на размеры надмолекулярных частиц в высших антраксолитах.

Практическое значение полученных результатов определяется прежде всего перспективностью наноструктурированных материалов для использования в различных технологических процессах. Нанодисперсные системы все шире используются в качестве адсорбентов, катализаторов, наполнителей в композициях и т. д., между тем как практическое применение их природных аналогов сдерживается недостаточной структурной изученностью. Результаты изучения наноразмерных структур и механизмов их упорядочения могут быть использованы для оптимизации получения и использования как природных, так и синтезированных на их основе наноматериалов. Например, всё больший интерес вызывает применение получаемых на базе благородных опалов “коллоидных (фотонных) кристаллов” в качестве оптических фильтров, материалов с фотонной шириной запрещенной зоны. Данные по глобулярному строению тонкодисперсного золота месторождения Чудное, Приполярный Урал, важны для разработки методов обогащения и извлечения мелкоглобулярного и рассеянного золота. Показана значимость глобулярного строения для практического применения на примере высшего антраксолита из месторождения Бақырчик.

Личный вклад автора. Автор диссертации является основным исполнителем экспериментальных исследований, анализа полученных данных и

проведенных теоретических расчетов и обобщений. Автором выбраны объекты, адаптированы методы высокоразрешающей зондовой микроскопии для изучения наноразмерного структурирования в геологических объектах. Постановка задач и обсуждение результатов проведены автором как самостоятельно, так и совместно с научным консультантом и соавторами научных публикаций. Соавторов по публикациям, принимавших участие во всем цикле работ, нет.

Апробация работы. Основные результаты, представленные в данной работе, опубликованы в трех монографиях, из которых одна индивидуальная, двадцати статьях, из которых девять в ведущих журналах, либо входящих в перечень ВАК, либо включенных в систему цитирования Web of Science, а также в сборниках научных трудов и материалах конференций. Результаты исследований докладывались автором на Международной конференции “Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов” (Казань, 1997); Международном симпозиуме “Углеродсодержащие формации в геологической истории” (Петрозаводск, 1998); Международных минералогических конгрессах (Торонто, Канада, 1998, Эдинбург, Великобритания, 2002); II Уральском кристаллографическом совещании (Сыктывкар, 1998); Российских симпозиумах по растровой электронной микроскопии (Черноголовка, 1999, 2001, 2002); Всероссийских рабочих совещаниях по зондовой микроскопии (Н. Новгород, 1997, 2000); Международных конференциях “Кинетика и механизмы кристаллизации” (Иваново, 2000, 2004); Международном минералогическом семинаре “Некристаллическое состояние твердого минерального вещества” (Сыктывкар, 2001); Европейских кристаллографических совещаниях (Краков, Польша, 2001, Флоренция, Италия, 2005, Лёвен, Бельгия, 2006, Марракеш, Марокко, 2007), Российских совещаниях по органической минералогии (Санкт-Петербург, 2002, Петрозаводск, 2005, Сыктывкар, 2009), Международной конференции “Углерод: минералогия, геохимия, космохимия” (Сыктывкар, 2003), Международном семинаре “Кварц, кремнезем”. (Сыктывкар, 2004), Международных конференциях по микроскопии (Давос, Швейцария, 2005, Аахен, Германия, 2008), Международном совещании “Теория, история, философия и практика минералогии” (Сыктывкар, 2006), а также на заседаниях Минералогического семинара Института геологии Коми НЦ УрО РАН.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав и заключения, содержит 350 страниц печатного текста, 122 рисунка, 9 таблиц. Список литературы включает 456 наименований.

Автор выражает свою глубокую благодарность и признательность за поддержку работы своему научному консультанту академику РАН Н. П. Юшкину. Автор выражает свою признательность за методические консультации, ряд чрезвычайно ценных и полезных замечаний и правок сотрудникам Института геологии Коми НЦ УрО РАН д.г.-м.н. В. И. Ракину, д.г.-

м.н. Ю. А. Ткачеву, д.г.-м.н. В. И. Силаеву, к.г.-м.н. Г. Н. Лысюк, проведение отдельных анализов и техническую помощь В. А. Радаеву, М. Ф. Самотолковой, В. Н. Филиппову, к.г.-м.н. Л. А. Януловой, к.г.-м.н. Ю. С. Симаковой, м.н.с. Б. А. Макееву.

ГЛАВА 1. ПРИРОДНЫЕ РЕНТГЕНАМОΡФНЫЕ ВЕЩЕСТВА: ТИПЫ, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ

В главе представлен обзор основных типов природных рентгеноаморфных веществ, представлений об их структуре и особенностях её изучения, обсуждается место таких веществ в систематике минеральных видов.

Приведен обзор результатов структурных исследований основных типов природных некристаллических веществ для атомно-молекулярного и надмолекулярного уровней. Критерием отнесения вещества к некристаллическим служит рентгеноаморфность, препятствующая их включению в минералогическую систематику (Бокий, 1974, Булах, 1977, Юшкин, 1977). Строению природных стекол посвящено огромное количество работ (например, Дорфман и др., 1976, Hawthorne, 1992, Анфилогов, Быков, 1994, Harkless et al., 1996, Ho et al., 1998, Cervinka, 1998, Zotov, 2003, Henderson, 2005, Wilke et al., 2008, Neuville et al., 2008), изучалось их нанокристаллитное строение (Larson et al., 1996, Heide et al., 2003). К метакolloидам относят рентгеноаморфные оксидные, алюмосиликатные, сульфатные, фосфатные, сульфидные, гидроксидные соединения (Чухров, 1955, Лебедев, 1965, Ефремов, 1971, Юшкин, Назарова, 1982, Иевлев, 1986, Юшкин, 2000). Из них наиболее популярным объектом исследования является кремнезем, особенно благородные опалы, часто интерпретируемые как “надмолекулярные (фотонные) кристаллы” (Pense, 1964 Jones, Segnit, 1971, Плюснина, 1983, Денискина, 1987, Smith, 1998, Восель, Калинин, 1999, Сердобинцева, Калинин, 2000, Pieva et al., 2007). Молекулярному и надмолекулярному строению природных твердых битумов посвящены работы (Dickie et al, 1969, Пеньков и др., 1972, Suzuki et al., 1975, 1982, Пеньков, 1983, 1996, Клубов, 1983, Watton et al., 1984, Deryppe and Moreaux, 1985, Snares et al., 1986, Лобзова, Зиборова, 1988, Юшкин, 1990, 1995, 2000, Мелков, Сергеева, 1990, 1995; Yushkin, 1996, Королев, 1998, Ковалева, 2006, Дымков и др., 2007). Результаты изучения структуры высокопреобразованных битумов – антраксолитов, представлены в работах (Пеньков и др., 1975, Глебашев и др., 1989, Vuseck et al., 1992, 2002, Королев, 1996, Дымков и др., 2007). Наиболее полные представления имеются о структуре высших антраксолитов Карелии (часто именуемых шунгитами), которая описывается на основе пакетов плоских либо изогнутых графеновых сеток с межплоскостным расстоянием 0.34–0.36 нм (Ковалевский 1986, 1994; Алешина и др., 1995, 2000.), формирующих фуллереноподобные образования (Ковалевский 1986, Юшкин, 1994, Зайденберг и др., 1996, Kovalevski et al., 2001, Филиппов, 2002). Минералогическим исследованиям ископаемых смол

посвящено множество работ, к основным из них относятся (Савкевич, 1970, Катинас, 1971, Юшкин, 1973, Трофимов, 1974, Сребродольский, 1980, Kosmowska-Ceranowicz, 1985, Богдасаров, 2005). Для смол в качестве диагностических методов часто применяются дифференциальный термический анализ, ИК спектроскопия и ЯМР (Beck et al., 1965, Alekseeva, Samarina, 1968, Savkevich, 1981, Beck, 1986, Grimalt et al., 1988, Anderson et al., 1992, 2006, Czechowski et al., 1996, Golloch et al., 1998, Vavra, 2002). Микротекстурные особенности ископаемых смол изучались методами оптической и электронной микроскопии (Савкевич, 1970, Юшкин, 1973, Юшкин, Сергеева, 1974, Сребродольский, 1980, Мелитицкий, 1992, Gold et al., 1999, Богдасаров, 2005, Merkevičius et al., 2007). Строение метамиктных минералов описано в работах (Беляева, 1971, Balan et al., 2005).

Анализ литературы показывает, что, несмотря на многолетние исследования, предлагаемые решения вопроса о строении природных некристаллических твердых тел, в особенности на надмолекулярном уровне, далеки от полноты и содержат много дискуссионных моментов. В наибольшей степени это касается органических минералоидов. В частности, для различных групп твердых битумов данные по типам и размерам элементов надмолекулярных структур противоречивы, особенно для средне- и слабопреобразованных битумов, а для ископаемых смол такая информация практически отсутствует. Это определяется как объективной сложностью таких веществ, так и ограниченностью возможностей структурно-диагностических методов.

Новые перспективы в познании строения минералоидов связаны с переходом на субмикронные и нанометровые диапазоны визуализации структурных элементов. Стабильные результаты в этой области демонстрируют методы сканирующей зондовой микроскопии, прежде всего атомно-силовая микроскопия (АСМ).

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ.

В данной главе описываются методы, которые использовались при изучении строения минералоидов, а также примененные статистические методики обработки результатов. Особое внимание уделяется методам сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) и анализу их специфических особенностей при исследовании объектов минералогии.

Выбор образцов для исследования определялся максимально широким охватом различных вещественно-генетических типов природных рентгеноаморфных веществ. Среди неорганических минералоидов отбор образцов шел по уровням сложности их химического состава. Изучены простые по составу вещества (тонкодисперсное золото), оксиды (благородные и обыкновенные опалы, железоксидные пигменты) и сложные (фосфаты иттрия). Из органических минералоидов нами исследованы все типы твердых битумов – от

сложных углеводородных веществ (асфальтитов, низших и высших керитов), до практически моноуглеродных – высших антраксолитов. Среди последних отбирались образцы, формировавшиеся в различающихся по РТ-параметрам условиях геологической среды. Изучены основные типы ископаемых смол – сукциниты, румэниты, ретиниты, геданиты из всех крупных смолоносных провинций Северной Евразии.

Электронно-микроскопические исследования и рентгеноспектральный микрозондовый анализ проводились в Институте геологии (аналитик В. Н. Филиппов) с помощью РЭМ JSM 6400, “Jeol” и спектрометра “Link ISIS”. Съемки и анализ кривых малоуглового рентгеновского рассеяния проводились М. В. Байдаковой и В. И. Сиклицким (Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, С.-Петербург), рентгенометрия опалов, янтарей и других образцов – Л. А. Януловой и Б. А. Макеевым (Институт геологии, Сыктывкар). Диагностика групповой принадлежности образцов твердых битумов и определение типов ископаемых смол осуществлялись О. В. Ковалевой на основании данных ИК-спектрометрии (Ковалева, 2006, Голубев, Ковалева, 2008, Богдасаров и др., 2008а, б), полученных на ИК-Фурье спектрометре Инфралюм ФТ-801.

Изучение надмолекулярного строения проводилось автором лично с использованием туннельного и атомно-силового микроскопов ARIS3500 “Burleigh” (США). Ряд образцов изучен на АСМ NTEGRA, NT-MDT (Зеленоград, Россия) и Multimode, Veeco (США). Методы туннельной и атомно-силовой микроскопии в минералогии применяются в основном для изучения частиц глинистых минералов и природных гелей (монтмориллонитов) в естественной среде (Lindgreen et al., 1991, Garnaes et al., 1992, Sharp et al., 1992, Nagy, Blum, 1994, Zbik, Smart, 1998, Bickmore et al., 1999, 2001, 2007, Aldushin et al., 2004, Yokoyama et al., 2005, Selvam et al., 2006, Kudoh et al., 2006), наблюдения за поверхностями растущих кристаллов (Hillner et al., 1992, 1993, Bosbach, Rammensee, 1994, Рашкович и др., 2000) и растворением поверхности минералов (Dove, Hochella, 1993, Dove, Platt, 1996, Peskeway et al., 2003), изучения строения различных минеральных образований (Gaber, Brandow, 1993, Юшкин, 1994, Голубев, 2000, 2001, Golubev, 2003, Голубев, 2006, 2007, Golubev et al., 2008), в том числе с молекулярным разрешением (Zheng et al., 1988, Hochella et al., 1989, Hartman et al., 1990, Sharp et al., 1990, Weisenhorn et al., 1990, Drake, Hellmann, 1991, Eggleston, Hochella, 1992, Wicks et al., 1992, 1998, Rachlin et al., 1992, Stipp et al., 1994, Rakovan et al., 1999, Becker et al., 2001, 2003, Bokern et al., 2002, Eggleston et al., 2003, Ferrage et al., 2006). Обосновывается исключительная информативность СЗМ при изучении химически-однородных наноструктурированных минеральных веществ, прежде всего органических, и метастабильных объектов минералогии в их естественных средах. СЗМ позволяет проводить детальное изучение дисперсного строения в размерном диапазоне от первых до сотен наномет-

ров, который заполняет своеобразную нишу между возможностями сканирующей электронной микроскопии, выявляющей такое строение вплоть до субмикронного уровня, и просвечивающей, работающей на уровне атомарных решеток и межфазных границ. Подробно проанализированы особенности изображений поверхности в СЗМ, подготовки минералогических образцов для зондовой микроскопии, а также ее методическая специфика при исследовании надмолекулярных структур.

ГЛАВА 3. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ РЕНТГЕНОАМОРФНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Данная глава посвящена результатам изучения микро- наноразмерного строения неорганических рентгеноаморфных веществ.

В первом разделе приводятся результаты АСМ-изучения надмолекулярных структур опалов. Месторождения благородных опалов детально описаны в зарубежной и отечественной литературе (например, Денискина, 1987). По генезису они делятся на гипергенные, связанные с древними корами выветривания и эндогенные, образующиеся в вулканогенных породах в результате низкотемпературной гидротермальной поствулканической деятельности. Нами исследовались образцы гипергенных благородных опалов из Австралии и гидротермальных из месторождения Радужное, Россия. Австралийские благородные опалы – самый известный пример регулярной организации монодисперсных сферических частиц размерами 150–500 нм (Pense, 1964, Greer, 1969, Jones, Segnit, 1971, Денискина, 1987), которая может рассматриваться в качестве эталона упорядоченности (Ефремов, 1971, Калинин, Сердобинцева, 2000). Месторождение Радужное находится в Приморском крае (Тишкина, 2006). В приморских опалах обнаружены, помимо сферических, также дискообразные, конусообразные, угловатые частицы величиной от 180 до 500 нм (Высоцкий и др., 2008). Такие формы связаны со значительным количеством нанокристаллов кристобалита.

Классическая глобулярная структура благородного опала представлена на изображениях искусственной опалоподобной матрицы. Данный образец получен без пропитки цементирующим составом, благодаря чему отчетливо наблюдаются регулярно упакованные монодисперсные глобулы (рис. 1).

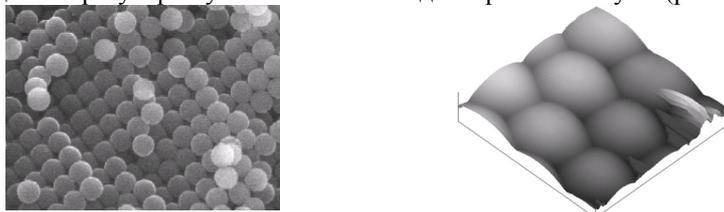


Рис. 1. Искусственная опалоподобная структура (РЭМ, изображение предоставлено Д. В. Камашевым) и ее АСМ-изображение (область сканирования 2×2 мкм²).

Наши результаты атомно-силовой микроскопии благородных опалов (Голубев, 1997, 2006) совпадают с известной информацией о его глобулярном строении (рис. 2). Упорядоченные группировки глобул наблюдаются лишь в пределах блоков (рис. 2, в), между которыми могут находиться как менее упорядоченные скопления частиц, так и участки, заполненные цементирующим аморфным кремнеземом, который нивелирует глобулярную структуру. Последнее в большей степени свойственно австралийскому опалу. Характерной чертой надмолекулярной структуры приморских опалов является неочевидность упорядоченного расположения частиц (рис. 2, б). В отличие от работы (Высоцкий и др., 2008) значительного разнообразия их форм нами не обнаружено. Частицы имеют округлую неизометричную либо изометричную полиэдрическую форму. Наблюдаемые нами остроугольные формы частиц мы связываем с артефактами изображения при свертке форм зонда АСМ и частицы, существенно проявляющейся при определенных соотношениях их радиусов (Griffith, Grigg, 1993, Бухараев, 1997).

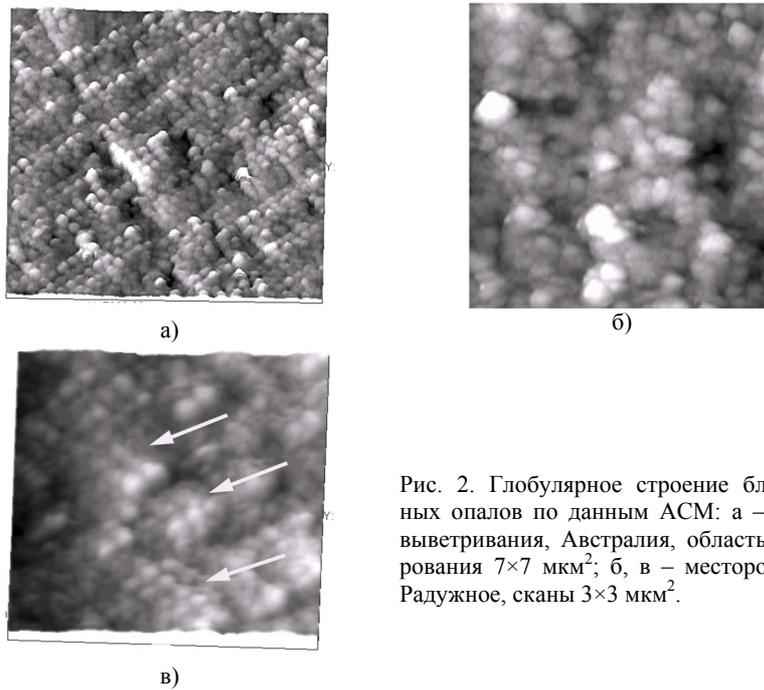


Рис. 2. Глобулярное строение благородных опалов по данным АСМ: а – из кор выветривания, Австралия, область сканирования 7×7 мкм²; б, в – месторождения Радужное, сканы 3×3 мкм².

Представляет интерес оценка распределения опаловых частиц по размерам. Как для австралийских, так и для приморских эти распределения имеют нормальный (гауссов) вид. В образце австралийского опала средний

диаметр глобул составляет 260 нм, среднеквадратичное отклонение 20 нм. Величина частиц приморского опала 205 нм, распределение по размерам существенно шире, чем у австралийского опала, со среднеквадратичным отклонением 25 нм.

Присутствие в приморском опале значительного количества частиц с угловатыми формами, которые можно интерпретировать как нанокристаллы кристобалита, вероятнее всего обусловлено влиянием температурного фактора (Shimohira, Tomiyo, 1976, Плюснина, 1977, Камашев, 2007). Экспериментально показано, что такие частицы кремнезема образуются в условиях пониженных температур, что не противоречит имеющимся в литературе геологическим данным (Денискина, 1987, Тишкина, 2007).

Обыкновенный опал исследован на примере образцов из месторождения Кальдес-де-Малавелла, Испания. Результаты ИК-спектроскопии и рентгенодифракционного анализа свидетельствуют о наличии в исследуемых образцах фазы неупорядоченного α -кристобалита при преобладании аморфного кремнезема. По данным АСМ образец в целом имеет глобулярную структуру (Голубев, 1997, 2006). Округлые частицы присутствуют фрагментарно, чаще наблюдаются вытянутые и заостренные треугольные формы (рис. 3). Последнее может быть результатом вышеупомянутой свертки. Средний размер частиц 210 нм, распределение по размерам уже логнормальное, а разброс размеров 52 %.

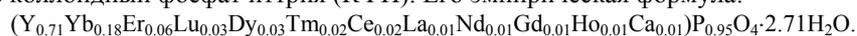


Поскольку средние размеры глобул в опалах могут варьироваться в пределах нескольких сотен нанометров, полученные в нашей работе значения являются частными для данных образцов. Как более информативный результат можно рассматривать виды распределений по размерам и величины среднеквадратичных отклонений, а также морфологические особенности частиц.

Рис. 3. Глобулярное строение обыкновенного опала, размер скана 2.5×2.5 мкм².

Во втором разделе описывается комплексное изучение высоководного фосфата иттрия, обнаруженного в амазонитовых пегматитах Кольского полуострова в ассоциации с ксенотимом (YPO_4) и черчитом ($YPO_4 \cdot 2H_2O$). Черчит является поздним минералом и покрывает ранние непосредственно или через промежуточную однородную зону колломорфного строения. Последняя является высоководным фосфатом иттрия. Ранее вещество описывалось как

“рентгеноаморфный фосфат иттрия” либо “аморфный гидроксенотим” (Волошин, Пахомовский, 1986). В ходе проводимых с участием автора исследований (Голубев, 1998, Волошин и др., 2000) за веществом закрепилось название коллоидный фосфат иттрия (КФИ). Его эмпирическая формула:



Принципиальная формула: $(Y, Yb)(PO_4) \cdot 3H_2O$.

Судя по ИК-спектрам, коллоидный фосфат иттрия обладает определённой молекулярной структурой (Волошин и др., 2000). ИК-спектры ксенотима, черчита и КФИ в области колебаний $(PO_4)^{3-}$ довольно близки. Наиболее сильное отличие фаз проявляется в положении полосы $\nu_2(PO_4)$: 1030 см^{-1} – для ксенотима, 1020 см^{-1} – для черчита и 1008 см^{-1} – для КФИ.

Изучение надмолекулярного строения КФИ с помощью РЭМ оказалось невозможным, поверхность образцов растрескивалась, видимо, по причине удаления связанной воды. АСМ-изображения имеют типичный для твердых тел глобулярного строения вид (рис. 4). Наблюдаются участки как с разрозненной, так и сплошной глобулярной структурой, а также зерна полиэдрической формы. Возможно, частично КФИ сложен нанокристаллами ксенотима, макроскопически имеющими тетрагонально-дипирамидальную форму. В пределах агрегатов глобулярные частицы, как правило, приплюснуты, а на границах скоплений их выходящие на поверхность формы округлены. После прогрева при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ преобладают укрупненные частицы полиэдрической формы. По данным рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии внутреннее строение глобул можно описать на основе ксенотимоподобного структурного мотива. При прокаливании идет упорядочение внутренней структуры глобул и происходит рост либо взаимно ориентированное сращивание нанокристаллов ксенотима.

Условия формирования КФИ были оценены как по литературным данным (Бондарь, 1983, Nikichi, 1996), так и в экспериментах по кристаллизации ксенотима (Зайнуллин и др., 1998), в ходе которых получена аналогичная по составу и глобулярному строению рентгеноаморфная фаза. Эти условия – температура не выше $100 \text{ }^\circ\text{C}$ при pH от 3 до 5. Вероятно, колебания pH обуславливают попеременное образование КФИ и черчита.

Третий раздел посвящен результатам изучения наноструктуры тонкодисперсного золота из рудопроявления Чудное, Приполярный Урал. Определение структурных параметров на микрофокусной рентгеновской установке с большим временем экспозиции показало, что данное золото является в целом рентгеноаморфным, и доля кристаллического вещества в нем незначительна (Осташенко и др., 1999). Нами в золотинах выявлена глобулярная структура (рис. 5). Она представлена сферическими или эллипсоидальными частицами средним размером 90 нм , образующими сплошную массу. Упаковка частиц плотная, есть глобулярные цепочки.

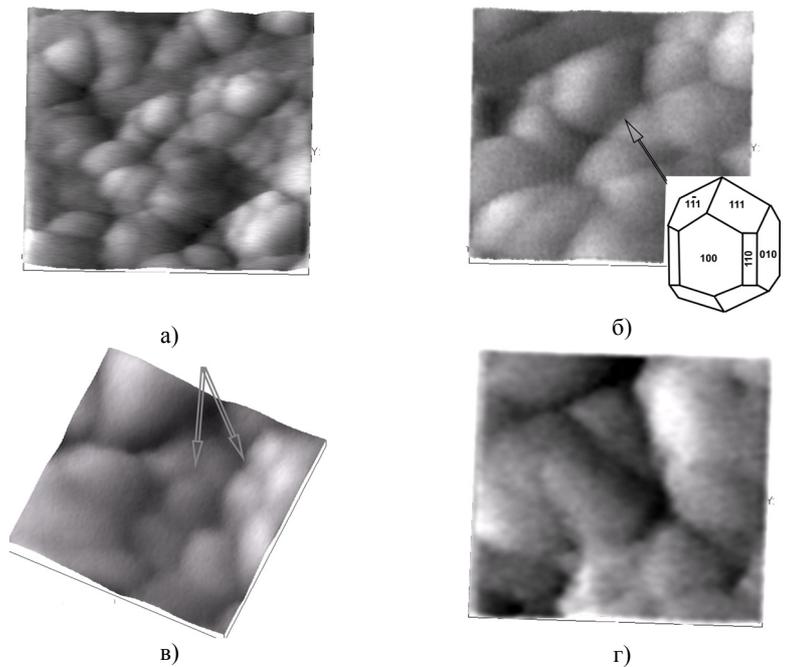


Рис. 4. Строение КФИ: а – глобулярная структура, скан $700 \times 700 \text{ nm}^2$; б – угловатые частицы, скан $350 \times 350 \text{ nm}^2$, на врезке – габитус кристалла ксенотима; в – фрагмент плотнейшей упаковки глобул, скан $350 \times 350 \text{ nm}^2$; г – частицы после прокаливании при $500 \text{ }^\circ\text{C}$, скан $350 \times 350 \text{ nm}^2$.

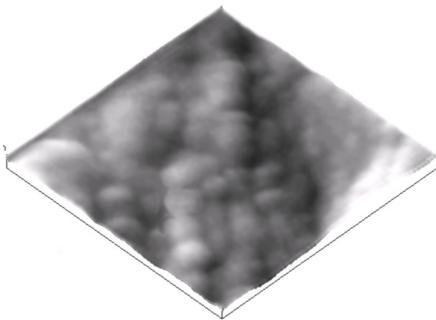


Рис. 5. Глобулярная морфоструктура тонкодисперсного золота из рудопроявления Чудное, скан $700 \times 700 \text{ nm}^2$.

В четвертом разделе приводятся результаты АСМ-изучения коричневых и желтых железистых охристых руд в ходе их совместных комплексных исследований (Лютюев и др., 2009). Такого рода рентгеноаморфные геологические объекты распространены в осадочных породах и корах выветривания. Образцы отобраны А. В. Кочергиным в ходе детального геологического доизучения эталонных месторождений Зигазино-Комаровского железорудного района Южного Урала (Кочергин, 2008). Мёссбауэровская спектроскопия и

рентгеновская дифракция показали, что изучаемые вещества представлены ультрадиспергированным гётитом или гидрогётитом с крайне низкой степенью кристалличности (Лютоев и др., 2008).

С помощью АСМ определено (рис. 6), что для коричневых и тёмнокоричневых пигментных охр преобладающая форма частиц – округлая с угловатыми фрагментами и приплюснутые эллипсоиды. Последние однородны по размерам, величина одиночных частиц варьирует в пределах 300–400 нм. Так как изучались осажденные на подложку частицы, оценка размеров проводилась с учетом эффекта уширения (Keller, 1991). Среди глобул вариация размеров шире, от 200 до 500 нм, среднее значение составляет 370 нм. Степень агрегирования частиц в коричневых и темнокоричневых охрах незначительна. Для желтых охр характерны округлые частицы сферической и эллипсоидальной форм, размеры которых большей частью лежат в пределах 100–200 нм. Нередки частицы величиной до 50 нм. Среди частиц размерами свыше 300 нм преобладают уже фрагментарно или полностью угловатые формы. Большая часть индивидов железистых оксигидроксидов в желтых охрах образует прочные агрегации. Их форма варьирует от вытянутой сигаровидной до комковатой, размеры свыше нескольких микрон.

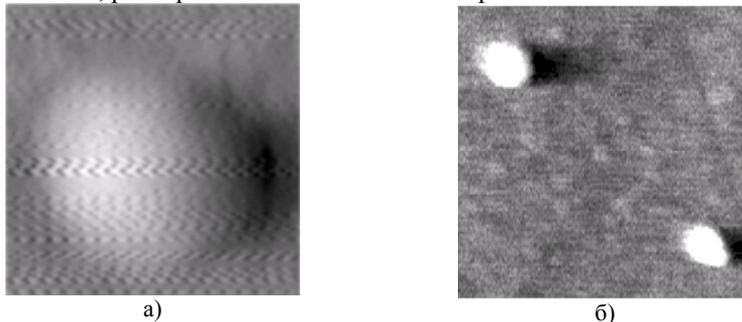


Рис. 6. Типичная морфология частиц оксигидроксидов железа в коричневых (а), скан $450 \times 450 \text{ нм}^2$, и желтых (б), скан $1.5 \times 1.5 \text{ мкм}^2$, охрах.

Глава 4. ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕНТГЕНОАМОРФНЫЕ ВЕЩЕСТВА

В этой главе приводятся результаты детальных исследований надмолекулярного строения в органических минералоидах – твердых битумах и ископаемых смолах.

В первом разделе представлены результаты изучения слабо- и средне-преобразованных битумов – асфальтитов, низших и высших керитов Нижнеомринского (Бадьельского), Ижемского, Войского, Ярегского, Волынского месторождений и проявлений, а также среднего антраксолита с верховьев р. Лена. Значительная часть образцов изучалась совместно с О. В. Ковалевой (Голубев и др., 2002, Голубев, Ковалева, 2003, 2005, Golubev et al., 2008). Изученные битумы являются частью ряда карбонизации, построенного по

мере роста доли графитоподобной углеродной составляющей в веществе и соответственно уменьшения содержания масел, смол и асфальтенов: нефти-мальты-асфальты-асфальтиты-кериты-антраксолиты (Успенский и др., 1964, Пеньков, 1996). В этом ряду, начиная с асфальтитов, основную роль в преобразовании вещества играет термический прогрев, действие которого обусловлено разнообразными геологическими факторами: метаморфизмом, вулканической деятельностью, гидротермальными процессами.

В асфальтитах выделено две основные разновидности строения (Golubev et al., 2008, Голубев, Ковалева, 2008). Это однонаправленные либо переплетающиеся волокна средним диаметром 500 нм в первом случае и 300 нм во втором (рис. 7). В контактом режиме АСМ поверхность асфальтитов повреждается зондом, что характерно для веществ со значительной долей пластичных компонент, в данном случае, масел и смол. В низших керитах наблюдается разрозненная волокнистая структура. Диаметр волокон около 200 нм, длина первые микрометры. В высших керитах обнаружены как волокна, так и глобулярные частицы, их размеры 70–90 нм. Наблюдаются и более сложные формы наночастиц.

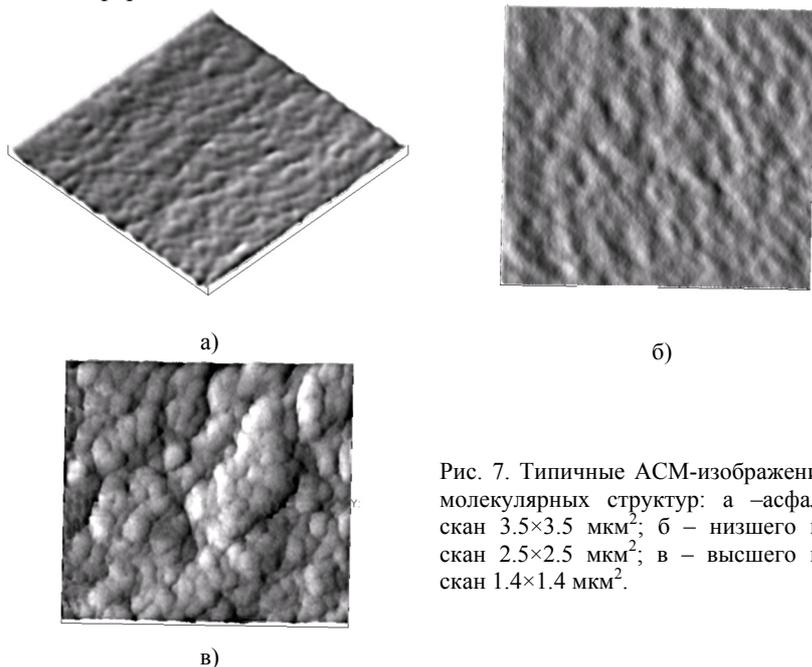


Рис. 7. Типичные АСМ-изображения надмолекулярных структур: а –асфальтита, скан 3.5×3.5 мкм²; б – низшего керита, скан 2.5×2.5 мкм²; в – высшего керита, скан 1.4×1.4 мкм².

В таб. 1 сведены результаты статистической обработки измерений размеров надмолекулярных частиц твердых битумов, суммарные для указанных групп, охарактеризованные величинами математического ожидания (МО) по

длине (a) и ширине (b) и среднеквадратичным отклонением (СКО) для лог-нормальных распределений. Детально форму частиц можно охарактеризовать графическими отношениями длины к ширине (рис. 8). Здесь области, отвечающие глобулярной и волокнистой структурам, обозначены “a” и “b” соответственно. Из графика видно, что у низших керитов и асфальтитов распределения довольно равномерны, доминируют частоты встречаемости волокнистых форм. Глобулярно-волокнистый характер надмолекулярной структуры высших керитов проявляется в наличии, помимо равномерного участка кривой в волокнистой области, максимума в области значений распределения для частиц глобулярной формы. Средний размер глобул в высших керитах, вычисленный при вычитании из анализируемой выборки надмолекулярных частиц, соотношение длины к ширине которых превышает 2,5, составляет 120 нм.

Таблица 1.

Метрические характеристики надмолекулярных частиц твердых битумов.

Образец	Параметр	МО	СКО
Асфальтиты, структура I	<i>a</i>	3.20	0.48
	<i>b</i>	2.45	0.10
Асфальтиты, структура II	<i>a</i>	3.30	0.50
	<i>b</i>	2.65	0.12
Низшие кериты	<i>a</i>	2.63	0.46
	<i>b</i>	2.27	0.20
Высшие кериты	<i>a</i>	2.35	0.31
	<i>b</i>	1.93	0.12

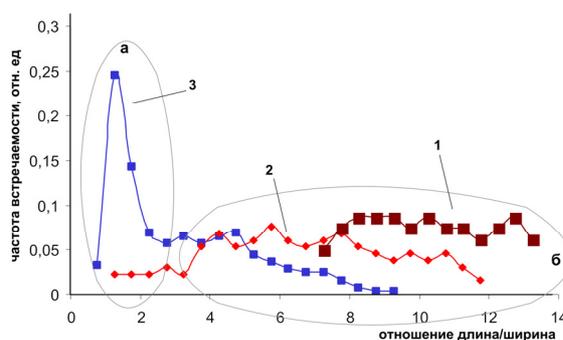


Рис. 8. График распределения по величине отношения длины к ширине для надмолекулярных частиц: 1 – асфальтитов; 2 – низших керитов; 3 – высших керитов.

Среди представителей класса среднепреобразованных антраксолитов нами методом АСМ исследовался интересный, возможно, уникальный по

надмолекулярному строению образец среднего (?) антракосолита из аллювиальных отложений в бассейне р. Кендей, впадающей в р. Лена. Преимущественно образец имеет волокнистую либо лентовидную надмолекулярную структуру. В работе (Дымков и др., 2007) ленты проинтерпретированы как срезы плавно изогнутых пластин. Однако ряд АСМ-изображений (рис. 9) указывает на наличие и волокнистого строения с диаметром волокон 30 нм. На отдельных участках волокна сплетаются в глобулы величиной 1–2 мкм, причем волокна могут принадлежать одновременно двум глобулам. В данном веществе реализуется надструктурная иерархия.

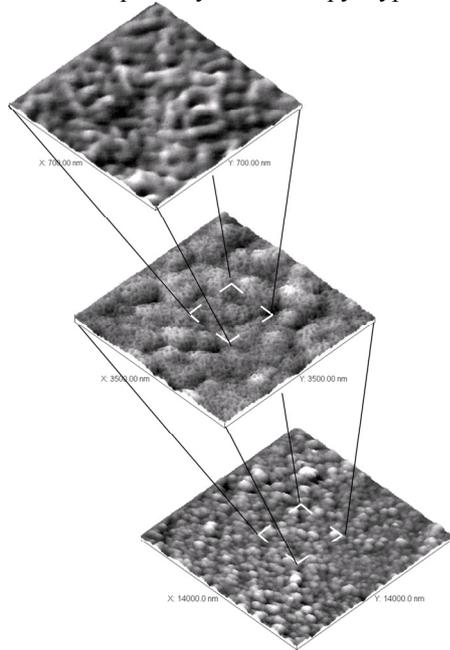


Рис. 9. Многоуровневая глобулярно-волокнистая структура среднего антракосолита.

АСМ-изображения поверхности сколов показывают глобулярную структуру антракосолитов из месторождений Загогино, Максово, Нигозеро и Шуньга (рис. 10). При сопоставлении наших данных с результатами работ В. В. Ковалевского, выдвинувшего фуллереноподобную модель шунгитовых глобул на основании наблюдения на ПЭМ-снимках изогнутых углеродных слоев, местами замкнутых, можно с большой степенью вероятности утверждать, что основу строения высших антракосолитов шунгитовых пород Карелии составляют трехмерные глобулы, состоящие из полностью или частично

Второй раздел посвящен результатам изучения надмолекулярных структур высших антракосолитов, отличающихся по условиям образования, прежде всего их РТ-параметрам. Высшие антракосолиты — это крайний предел изменения вещества в семействе природных битумов (Филиппов и др., 2006). Наиболее детально в работе изучено строение высших антракосолитов шунгитовых пород Карелии, имеющих значительный разброс в РТ-параметрах формирования шунгитового вещества на разных месторождениях (температуры оцениваются для Максово-Загогинской залежи в 500, Чеболакши – 350-400, Шуньги – 350, Нигозера 300-330 °С). Геология шунгитовых месторождений описана в работах (Органическое вещество..., 1994, Филиппов, 2002, Melezhik et al., 2004).

Результаты измерений размеров частиц методами МУРР (Рожкова и др., 2005) приведены в таб. 2.

замкнутых углеродных оболочек. Распределения глобул по размерам лог-нормальные.

Выявленные разнообразные способы агрегации глобул – линейные и разветвленные цепочечные структуры, в разной степени обособленные скопления – типичны для агрегатов частиц в коллоидных системах (Ефремов, 1971). Эффект ориентированной агрегации в них обусловлен, как правило, влиянием внешних полей. Взаимодействие индуцированного и собственного дипольных моментов частиц с внешним полем приводит к их стремлению приобрести наиболее выгодную в энергетическом плане ориентацию вдоль линий напряженности поля.

Таблица 2.

Структурные параметры кластеров высших антраксолитов Карелии.

Место отбора образцов	Размер кластера*, нм
<i>Шуньга</i>	3.2
	>6.3;
<i>Максово</i>	3.9-4.5
	>7.4;
<i>Чеболакша</i>	>5.3
	–
<i>Нигозеро</i>	3.9-6.3
	–

* Для всех образцов размер минимального структурного элемента 0.51 нм.

Особый интерес представляет выявление в высшем антраксолите из месторождения Максово двух резко отличных по характеру агрегации глобулярных структур: цепочечной ориентационно-упорядоченной и плотноупакованной глобулярной массы. Показано, что это можно связать с различием в вещественном составе. В жиле антраксолита обнаружены микрожилки (рис. 11), отличающиеся по составу от основной массы присутствием Si (0.5–1%).

Для проверки предположения о возможности механического выделения единичной глобулы либо устойчивого глобулярного агрегата в Институте геологии Карельского НЦ РАН Н. Н. Рожковой ультразвуковой обработкой с последующей фильтрацией и центрифугированием получены водные дисперсии шунгитового вещества (Рожкова, 2007). Форма и размеры частиц этих дисперсий по данным АСМ близки величинам глобул высших антраксолитов (Голубев и др., 2007).

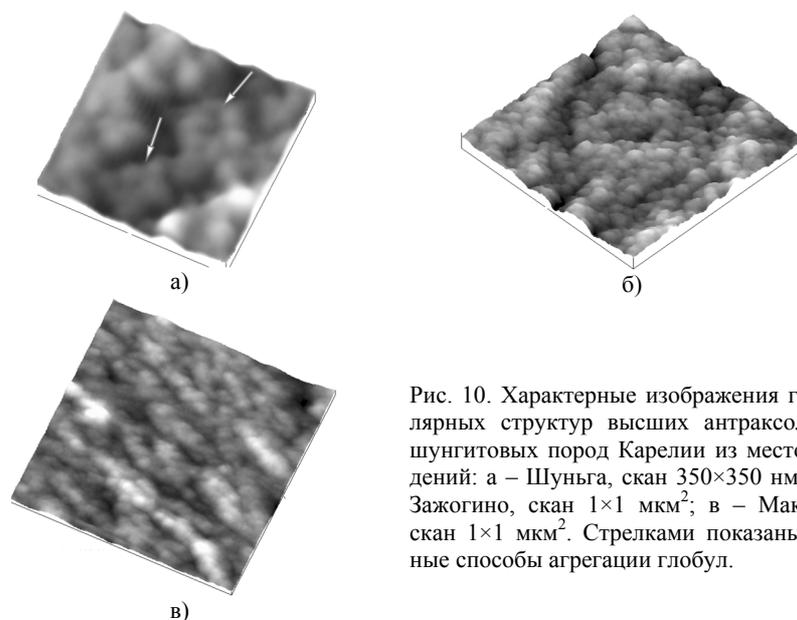


Рис. 10. Характерные изображения глобулярных структур высших антраксолитов шунгитовых пород Карелии из месторождений: а – Шуньга, скан $350 \times 350 \text{ нм}^2$; б – Зажогоино, скан $1 \times 1 \text{ мкм}^2$; в – Максово, скан $1 \times 1 \text{ мкм}^2$. Стрелками показаны разные способы агрегации глобул.

В районе золотосульфидного месторождения Бакырчик (Восточный Казахстан) обнаружено углеродистое вещество, по результатам термического, рентгеновского анализов и электронографии схожего с высшими антраксолитами Карелии (Глебашев, 1992). Процессы, характеризующие стадию формирования высокоуглеродистых пород на месторождении Бакырчик протекали при температурах $330\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$. Как с помощью РЭМ, так и, с большей детальностью, с помощью АСМ выявлены глобулярное и блочное строение антраксолита (Голубев и др., 2005). Преимущественно вещество имеет глобулярное строение (рис. 12а), размеры частиц 90 нм . Угловатые фрагменты формы частиц, скорее всего, вызваны деформацией на контактах.

Еще одним объектом исследования служили высшие антраксолиты, отобранные в районе Безьянского рудного узла, относящегося к Пайхойско-Новоземельской складчатой области. Изучены вкрапленности и мелкогнездовые выделения антраксолитов в девонских доломитолитах и известняках за пределами рудных месторождений; выделения в кварц-карбонатных жилах на рудопроявлении Перья и крупногнездовые выделения на Павловском месторождении. Температуры образования руд варьируют в пределах $250\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$ (Ильченко, 2004). Из результатов их АСМ-изучения обращают на себя внимание следующие. В образце из рудопроявления Перья наблюдается закономерность в расположении глобул размером 190 нм , выражающаяся в образовании параллельных цепочек (рис. 12б). Среди наибольших частиц в антраксолите из Павловского месторождения (размером около 400 нм) встре-

чаются уже трапециэдридные и тетраэдридные формы (рис. 12в). Размеры частиц в новоземельских антраксолитах обратно пропорциональны степени естественной метаморфизации, определенной В. П. Лютоевым по результатам ЭПР-исследований (Силаев и др., 2006). Распределения частиц по размерам для всех изученных в работе антраксолитов логнормальные, оценка производилась по критерию χ^2 .

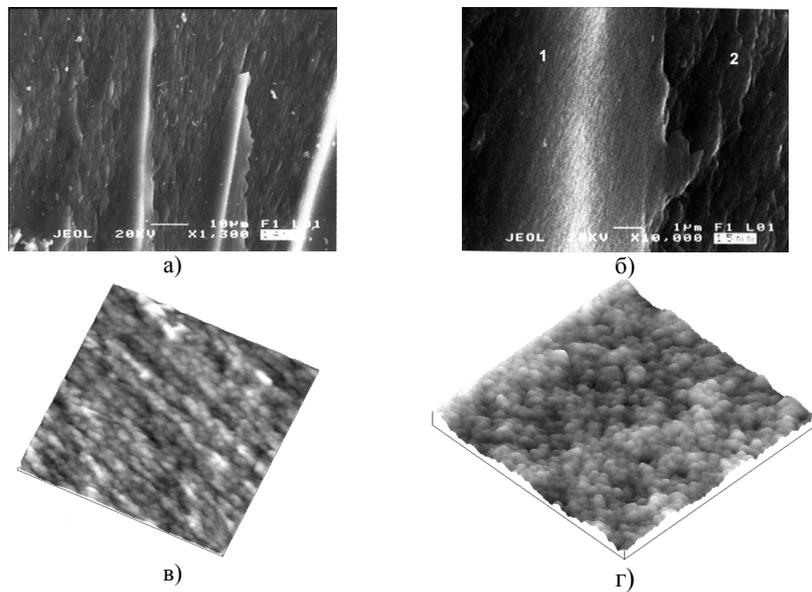


Рис. 11. Микротекстуры высшего антраксолита из Максово (а), сочетание кремнийсодержащих (1) и бескремниевых (2) участков (б); глобулярные структуры участка 1 (в), скан 2.5×2.5 мкм²; и участка 2 (г), скан 1.4×1.4 мкм².

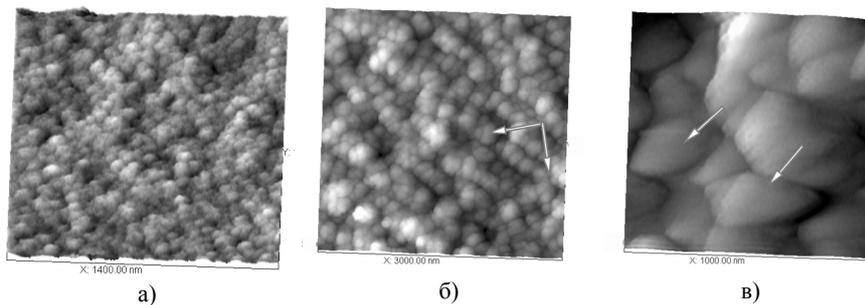


Рис. 12. Наноструктуры антраксолитов из месторождения Бакырчик (а), рудопроявления Перья (б) и из Павловского месторождения (в).

В последнем разделе данной главы изложены результаты изучения надмолекулярного строения ископаемых смол. Приведены описания их генезиса, основанные на работе (Трофимов, 1974). Охарактеризованы смолоносные провинции. Наиболее крупной и изученной является Балтийско-Днепровская, охватывающая прибалтийские регионы, юго-запад Белоруссии и правобережную Украину. Арктическая провинция охватывает всю Российскую Арктику и Лено-Виллойскую зону. К Дальневосточной смолоносной провинции относятся Приморский край, остров Сахалин, восточное побережье Камчатки и бассейн реки Анадырь. В Европе находки ископаемых смол известны во многих странах (Богдасаров, 2005).

К настоящему времени общепризнанная классификация ископаемых смол не сформирована, в прикладном аспекте их делят на две группы: а) вязкие (тугоплавкие), к которым относятся сукцинит, румэнит, синетит; б) хрупкие, к которым часто применяют собирательный термин “ретиниты”. Такое разделение основано на определении числа хрупкости, описываемого нагрузкой (в граммах), при которой на образце появляется первая видимая трещина разрыва. Для вязких смол числа хрупкости свыше 200 г, тогда как у хрупких они не превышают 100 г.

Только для вязких ископаемых смол – сукцинитов и румэнита – нам удалось получить изображения надмолекулярных структур (Голубев, Богдасаров, 2007). Их элементы имеют разнообразные формы, размеры десятки и первые сотни нанометров, различную степень обособленности – от явно обособленных глобул в балтийских сукцинитах (рис. 13) до слабооформленных частиц в сукцините, отобранном около Витебска. У хрупких смол (геданитов и ретинитов) достоверные признаки надмолекулярного строения выявить не удалось (рис. 13в). Природа надмолекулярного структурирования ископаемых смол заключается в ассоциации органических макромолекул, стабилизированной при фоссилизации.

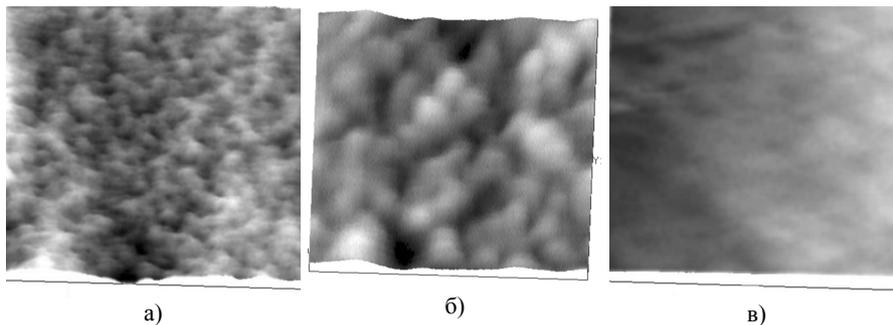


Рис. 13. АСМ-изображения поверхностей: а – румэнита, пос.Найба, скан $2 \times 2 \text{ мкм}^2$; о. Сахалин; б – сукцинита, Калининградская обл., скан $800 \times 800 \text{ нм}^2$; в – ретинита, Малый Хинган, скан $1.3 \times 1.3 \text{ мкм}^2$.

Из результатов статистической обработки измерений размеров надмолекулярных частиц (рис. 14) видно, что образцы балтийской провинции отличаются наиболее изометричной их формой. Более детально её можно охарактеризовать путем графического представления отношения длины к ширине, как это было сделано ранее для битумов (рис. 15). Во всех образцах доля глобулярных частиц составляет от 30 до 70 % от их общего числа. Исключение составляет гедано-сукцинит из Клесово, Украина, где глобулярная компонента не выделяется на фоне волокнистой. В области “б” значителен вклад сукцинитов из Антополя, Биттерфильда, Витебска, румэнита из Найбы, надмолекулярное строение которых можно описать как волокнисто-глобулярное.

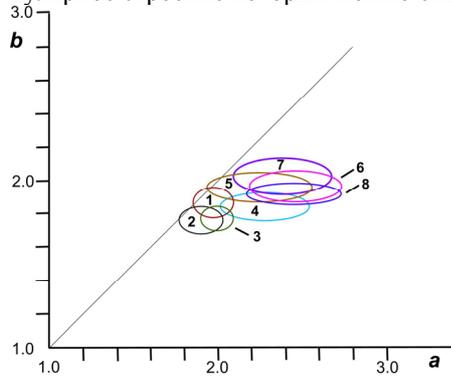


Рис. 14. Диаграмма формы надмолекулярных частиц сукцинитов в логарифмическом масштабе из проявлений: 1 – Хлапово; 2 – Нивецк; 3 – Янтарный; 4 – Антополь; 5 – Биттерфильд; 6 – Найба (румэнит); 7 – Витебск; 8 – Клесово. Выделенные области построены для логнормальных распределений размеров частиц – длины (а) и ширины (b) – по значениям математического ожидания и среднеквадратичного отклонения.

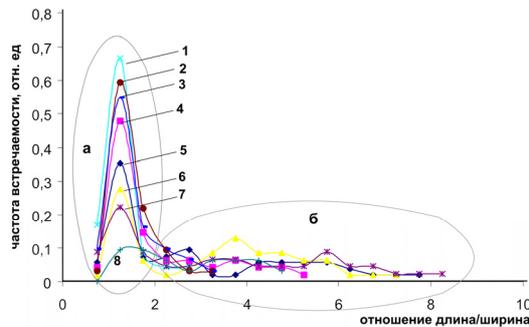


Рис. 15. График отношений длины к ширине для надмолекулярных частиц в ископаемых смолах: 1 – Хлапово; 2 – Нивецк; 3 – Янтарный; 4 – Антополь; 5 – Биттерфильд; 6 – Найба; 7 – Витебск; 8 – Клесово.

Поскольку надмолекулярная структура оказывает существенное влияние на физико-химические свойства полимеров, такие диагностические свойства ископаемых смол, как вязкость и хрупкость, могут быть объяснены с позиций наших результатов. Надмолекулярная структура обеспечивает большую вязкость сукцинитам и румэнитам, тогда как ретиниты и геданиты оказываются значительно более хрупкими. Далее перечисляются вероятные механизмы воздействия частиц на свойства полимеров. Например, вязжущее

действие субмикронных надмолекулярных частиц связывается с изменением условий перенапряжения на краях трещин, с релаксацией напряжений и перераспределением их на большее число центров формирования микротрещин, что приводит к росту разрушающего напряжения (Бартенев, 1983). Для дальнейшего развития трещины на контакте с препятствием в виде частичек требуется повышение напряжения. Полимеры из плотно упакованных макромолекул без сгущений в виде надмолекулярных частиц отличаются пониженной способностью к деформации, повышенными хрупкостью и упругостью, приближаясь по своим свойствам к стеклам (Ростиашвили и др., 1987). С надмолекулярным структурированием может быть связана и более высокая температура текучести сукцинитов и румэнитов (350–450 °С) по сравнению с ретинитами (170–330 °С).

ГЛАВА 5. СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ НАДМОЛЕКУЛЯРНОГО СТРУКТУРИРОВАНИЯ

Глава содержит результаты статистического анализа взаимного расположения частиц, слагающих изученные минералоиды.

Первый раздел описывает результаты применения Фурье-анализа к АСМ-изображениям надмолекулярных структур для выявления периодической упорядоченности. Фурье-образы, получаемые с помощью стандартного Фурье-преобразования, вполне заменяют традиционные дифракционные картины для субмикронных частиц (Применение методов Фурье-оптики, 1988, Чалых и др., 2000). В качестве эталона упорядоченности рассматриваем глобулярную структуру благородных опалов. Распределение интенсивностей в их Фурье-образах соответствует классической дифракционной картине кристалла (рис. 16). Для остальных минералоидов Фурье-образы представляют собой практически симметричные круги либо кольца, что говорит о неперiodическом расположении формирующих Фурье-образ элементов. В ряде случаев (для максовского антраксолита и керитов) наблюдается асимметрия Фурье-образов как следствие статистической ориентации в надмолекулярной структуре.

Наиболее очевидным объяснением отсутствия периодичности могут быть геометрические соображения – логнормальность распределения частиц по размерам со значительным разбросом, более 30%. Полидисперсная система образует строго периодическую решетку, если разброс размеров частиц не превышает 12.5% (Eldridge et al, 1993, Сердобинцева, Калинин, 2000).

Во втором и третьем разделах описываются методика определения способа распределения частиц (равномерного, случайного либо группового) методом *n*-симметричных точек, разработанный нами в рамках указанного метода способ определения размеров групп, т. е. количества частиц в них в

случае группового распределения, и результаты изучения закономерностей в распределении глобулярных частиц в минералоидах.

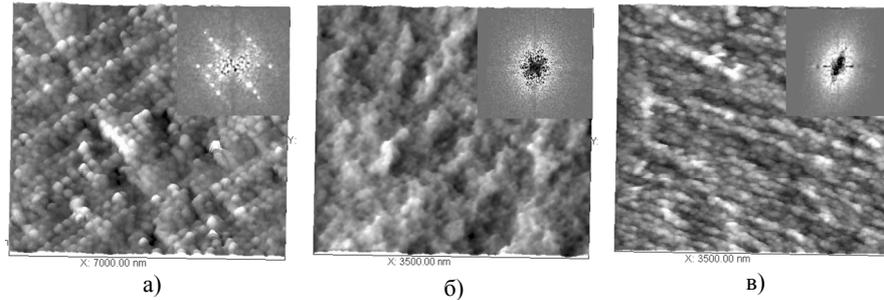


Рис. 16. Типичные Фурье-образы (на врезках) картин надмолекулярного строения: а – благородного опала, Австралия; б, в – высших антраксолитов Карелии (из месторождений Загоино и Максово соответственно).

Теоретические основы данного метода были описаны в работах (Clark, 1956, Миллер, Кан, 1965), а используемые в нем математические понятия и определения были уточнены Ю. А. Ткачевым (устное сообщение). Метод позволяет выявлять наличие тенденций к отталкиванию точек, т. е. их равномерному распределению, и группированию, т. е. агрегированию (рис. 17). В литературе не был описан лишь способ определения размера групп. Анализ модельных систем, содержащих группы точек заданного размера (по две, три, четыре и т. д.) показал, что размеры групп можно определить по расположению пиков (рис. 18). При добавлении в модельные системы случайно расположенных точек формы кривых сглаживаются и приближаются к кривой случайного распределения, однако и на таком фоне группы продолжают выделяться.

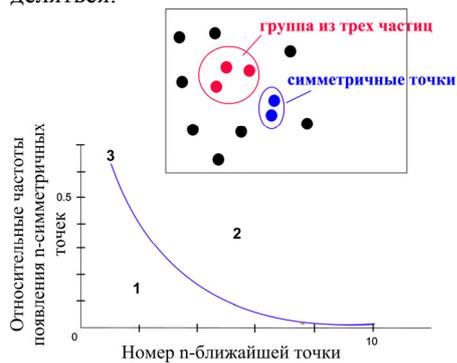


Рис. 17. Схема определения методом n-симметричных точек способа распределения частиц. 1, 2 – области параметров равномерного (1) и группового (2) распределений; 3 – кривая параметров случайного (пуассоновского) распределения.

Типичные диаграммы приведены на рис. 19. Ни одна из диаграмм, полученных для глобулярных структур минералоидов, не соответствует слу-

чайному расположению частиц. Выявлены вещества как с равномерным распределением частиц, так и с групповым. Для последних определены наиболее часто встречающиеся размеры агрегатов.

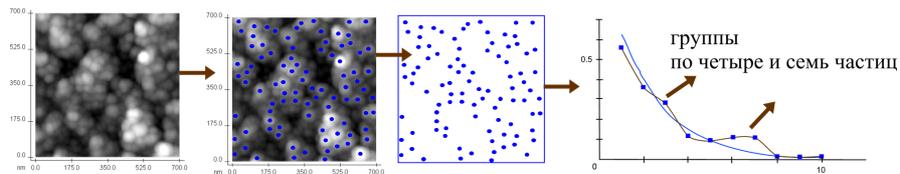


Рис. 18. Схема оцифровывания положений частиц и определения типа их распределения.

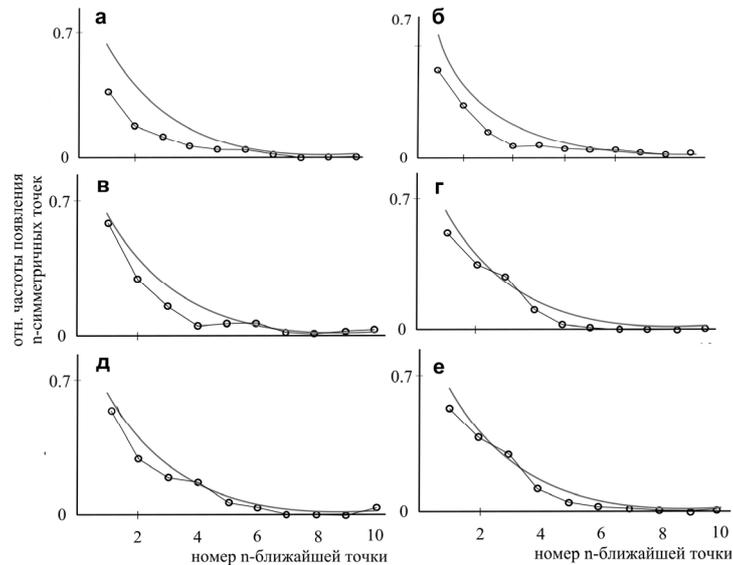


Рис. 19. Примеры графиков частот появления n -симметричных точек, характеризующих глобулярное строение австралийского (а) и приморского (б) благородных опалов, испанского обыкновенного опала (в), высших антраколитов Карелии из месторождений Шуньга (г) и Загоино (д), коллоидного фосфата иттрия (е).

В четвертом разделе приводятся оценки упорядоченности глобулярного строения с помощью параметра порядка d , обратное которому значение часто используется для характеристики упорядоченности систем коллоидных частиц (Карпов и др., 2009). Среди изученных минералоидов наиболее высокое значение параметра порядка показывают благородные опалы. Даже обыкновенный опал превосходит по его величине практически все проанали-

зированные образцы, за исключением образца высшего антраксолита из месторождения Максово с плотным типом упаковки.

Для описания промежуточных между идеально упорядоченными и неупорядоченными (случайными) структурами в физике твердого тела используется термин “частично упорядоченные среды”. Проведенный анализ дает основание разделить надмолекулярные структуры на упорядоченные – с равномерным распределением частиц, и частично упорядоченные – с групповым распределением (таб. 3). Минералоиды с равномерным распределением частиц можно отнести к “надмолекулярным кристаллам”.

Таблица 3.

Оценка упорядоченности глобулярной структуры в минералоидах.		
Образец	Тип упорядочения	Размеры групп (число частиц)
Высший антраксолит, месторождение Максово, Карелия	Надмолекулярный кристалл	–
Высший антраксолит, месторождение Загогино, Карелия	Группирование	5–7
Высший антраксолит, месторождение Нигозеро, Карелия	Группирование	3
Высший антраксолит, месторождение Шуньга, Карелия	Группирование	4
Высший антраксолит, месторожд. Бакырчик, Казахстан	Группирование	5
Высший антраксолит, рудопроявл. Перья, Новая Земля	Надмолекулярный кристалл	–
Высший антраксолит, месторожд. Павлово, Новая Земля	Группирование	4
Высший антраксолит из доломитов, Новая Земля	Надмолекулярный кристалл	–
Высший антраксолит из известняков, Новая Земля	Группирование	8
Благородный опал из кор выветривания, Австралия	Надмолекулярный кристалл	–
Благородный опал гидротермальный, Приморск. край	Надмолекулярный кристалл	–
Обыкновенный опал, Испания	Группирование	7
Коллоидный фосфат иттрия, Кольский п-ов	Группирование	4

В пятом разделе проанализирована выявленная в работе упорядоченность надмолекулярного строения минералоидов на фоне подходов к оценке подобного явления в физико-химии частиц коллоидной степени дисперсности (Синельников и др., 1995, Калинин и др., 1998, Восель, Калинин, 1999, Сердобинцева, Калинин, 2000, Ishikawa et al., 2002 Eastham et al., 2002). Показано, что обнаруженные нами локальные области с закономерно расположенными микро- и наноразмерными частицами в рентгеноаморфных объектах минералогии можно рассматривать как стабилизированные элементы начальной стадии формирования надмолекулярно-упорядоченных веществ. Для ряда образцов, таких, как благородные опалы, высшие антракосолиты из рудопоявления Перья, Новая Земля и месторождения Максово, Карелия, такое упорядочение практически достигло уже стадии, на которой формируется масштабно-упорядоченная надмолекулярная структура. Такой подход позволяет обнаружить, помимо подобия состава изохимических минералов и минералоидов, подобие механизмов структурных преобразований в них. Отличия в последнем случае проявляются прежде всего в разных уровнях структурной организации. У минералов она происходит на атомно-молекулярном, у минералоидов – на надмолекулярном, с соответствующими особенностями для каждого из этих уровней.

ГЛАВА 6. МИКРО- НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ В ПРИРОДНЫХ РЕНТГЕНОАМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВАХ

В данной главе обобщены результаты изучения надмолекулярных структур для неорганических и органических минералоидов, проанализирована проблема минералоидных индивидов.

В первом разделе обобщаются результаты изучения субмикро- наноструктурированных неорганических минералоидов. Для них надмолекулярный уровень организации минерального вещества может рассматриваться как своеобразная промежуточная стадия на пути от аморфного (исходного) вещества к кристаллическому (конечному). Однако конденсация вещества на этой стадии делает его отличным по свойствам как от аморфного, так и от кристаллического. Некоторые надмолекулярные структурные единицы могут рассматриваться как практически завершённые устойчивые элементы строения, препятствующие дальнейшему структурированию вещества.

Второй раздел посвящен обобщающей характеристике строения твердых битумов и анализу механизмов и факторов такого структурообразования. Исходя из результатов проведенного исследования и анализа литературных данных, наблюдаемые субмикро- наноразмерные структуры в асфальтитах и керитах интерпретируются как надмолекулы, сложенные асфальтовыми ассоциатами (рис. 20). Входящие в состав битумов смолы и масла являются вмещающей надмолекулы средой. Форма надмолекулярных элементов определяется агрегированием исходных асфальтоновых частиц в смолисто-

масляной среде в различных физико-химических условиях, приводящих к формированию разнообразных агрегатов. Размеры первичных асфальтеновых частиц в нефти по данным малоуглового рентгеновского рассеяния оцениваются в первые нанометры (Yen, Chilingarian 1994, Storm, Sheu, 1995, Loh et al., 1999). Далее, при агрегации этих частиц под действием Ван-дер-Ваальсовых сил формируются частицы разнообразной формы и размеров. При этом, чем выше содержание смол как дисперсионной среды, тем больше возможностей у асфальтенов создавать крупные надмолекулярные частицы. Высшие кериты являются уже компактно структурированными на надмолекулярном уровне веществами, где разнообразие типов структурных элементов отражает разнообразие молекулярного состава – асфальтеновые ассоциаты при значительном содержании графеновых структурных элементов. Асфальтеновые агрегаты в лабораторном эксперименте, как правило, образуют частицы сферической формы (Loeber et al., 1996, 1998, Salou et al., 1998, Ese et al., 1998, 2000). Однако в геологических условиях возможны различные воздействия на процессы агрегации, способствующие появлению разнообразия форм и размеров надмолекул, что и наблюдается в природных твердых битумах (Голубев и др., 2002, Голубев, Ковалева, 2003, 2005, 2007, Golubev et al., 2008).

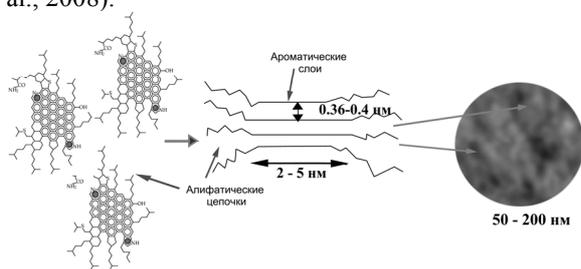


Рис. 20. Схема надмолекулярного структурирования слабо- и среднепреобразованных природных твердых битумов.

Высшие антраксолиты имеют наноразмерную глобулярную структуру, которая может рассматриваться как один из их диагностических признаков при сравнении с другими группами твердых битумов (Голубев, 2009). Сопоставление результатов статистических измерений размеров частиц в антраксолитах с литературными данными по температурам формирования антраксолитосодержащих пород, а также сравнительная оценка методами ИК-спектроскопии и ЭПР степени естественной метаморфизации, связанной с термическим фактором, показали закономерное влияние температуры формирования пород на размеры частиц (рис. 21). Меньшие размеры глобул характерны для антраксолитов, подвергавшихся в ходе преобразований воздействию более высокой температуры. Проанализированы различные механизмы формирования углеродных наночастиц в природных условиях, которые на сегодняшний день остаются объектом дискуссий. Затравками для роста

многослойных углеродных частиц могут выступать фуллерены с дефектами оболочки (Березкин, 1999, 2001), дефекты упаковки гексагонального графита, связанные с базальной плоскостью графита (Новгородова, 1999), рассматривается “капельная” модель (Лозовик, Попов, 1997, Томилин, 2001), указывается на роль большой насыщенности углеродным веществом исходных коллоидных сред (Слодкевич и др., 1999). Среди основных факторов наноструктурирования можно выделить карбонизацию исходного углеводородного вещества до практически элементарного углерода, построенного графеновыми сетками. Присутствие S, Cl, P, F, разрушающих молекулярные связи в углеводородах, способствует дроблению графеновых сеток на фрагменты и соответственно формированию глобулярных частиц.

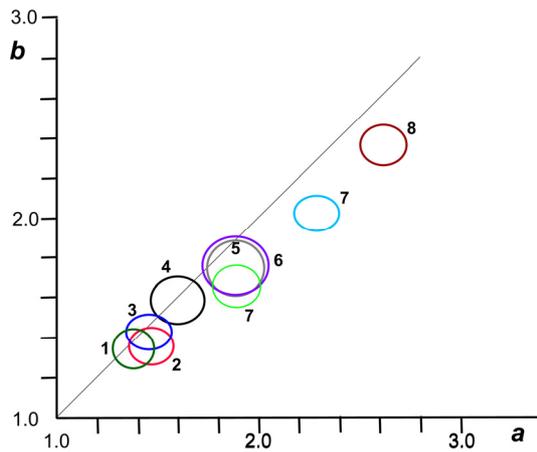


Рис. 21. Диаграмма формы надмолекулярных частиц высших антраксолитов в логарифмическом масштабе из месторождений и проявлений: 1 – Зажогоно, Карелия; 2 – Максово, Карелия; 3 – Шуньга, Карелия; 4 – Нигозеро, Карелия; 5 – из доломитов, Новая Земля; 6 – из известняков, Новая Земля; 7 – Бакырчик, Казахстан; 8 – Перья, Новая Земля; 9 – Павлово, Новая Земля. Выделенные области построены для логнормальных распределений размеров частиц – длины (а) и ширины (b) – по значениям математического ожидания и среднеквадратичного отклонения.

Шунгитовое вещество в структурном отношении представляет собой многоуровневую систему, элементы которой имеют характеристические размеры в доли и единицы нанометров, а предельно устойчивым элементом являются глобулы либо их агрегаты, строение которых описывается моделью В. В. Ковалевского (рис. 22).

В третьем разделе проанализировано соответствие микро- и наноразмерных элементов строения минералоидов гипотетическому понятию минералоидного индивида. Данное понятие рассматривалось с учетом основных признаков минерального индивида (Григорьев, 1972, Григорьев, Жабин, 1975, Юшкин, 1977). В рамках обозначенного подхода форму структурообразующей единицы некристаллического твердого тела – надмолекулы – можно рассматривать как форму индивида и говорить например, о глобулах как о полноценных индивидах минералоидов, например, благородного опала. Ос-

новными признаками минерального индивида являются: а) телесность, т. е. стремление к определенной форме; б) кристаллическое строение; в) наличие фазовой границы, т. е. поверхности (Григорьев, Жабин, 1975, Юшкин, 1977).

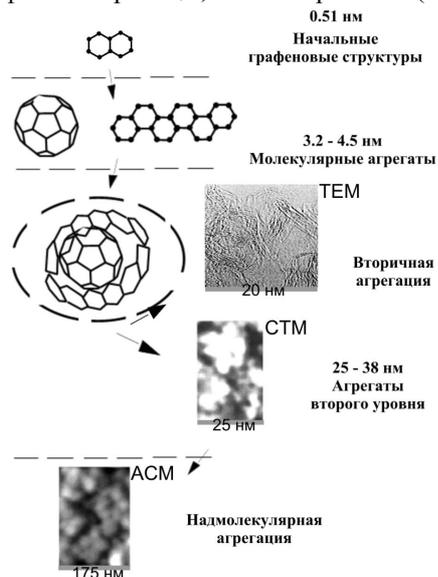


Рис. 22. Схематичное изображение агрегации структурных элементов шунгитового вещества (ТЕМ-изображение из работы: Kovalevski et al., 2001).

Рассматривая последовательно указанные признаки для минералоидов, можно отметить, что развивающиеся подходы к пониманию проблемы соотношения порядка–беспорядка вводят понятие сложноупорядоченных систем в рамках, например, нелинейной динамики. В качестве стремления к определенной форме может рассматриваться тенденция к образованию глобулярных или волокнистых частиц, часто задающаяся еще на начальной стадии структурообразования (Асхабов, 2000). Выделение фазовой границы представляется одним из наиболее проблемных моментов. Выявленные наноразмерные образования, хотя нередко имеют и структурную индивидуальность по отношению к дисперсионной среде, часто не ограничиваются от этой среды либо друг от друга четкими поверхностями раздела в их классическом виде, в отличие, например, от кристаллитов.

Существуют и значительные сложности с экспериментальным синтезом таких индивидов, частично имеющие объективный характер. Например, многие надмолекулярные элементы выделяются в виде агрегатов, причем весьма вероятно, что только в них они могут сохранять свою “индивидуальность”. Хотя, у благородного опала довольно четко выявляются при микроскопических исследованиях и синтезируются в лабораторных условиях формирующие его надмолекулярную структуру сферические частицы. Синтез углеродных наночастиц, структурно-подобных природным, в частности, луковичным, приобретает уже промышленные масштабы. Очевидно, что уточнение научных представлений в рассматриваемой области требует дальнейших как экспериментальных исследований, так и методических разработок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование микро- и наноразмерного строения природных рентгеноаморфных веществ различного химического состава и генезиса.

1. Для решения поставленных в работе задач методы сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии адаптированы к изучению строения полифазных природных некристаллических веществ путем определения оптимальных способов подготовки поверхности исследуемых объектов, выбора параметров сканирования, способов контроля состава минеральных фаз на исследуемой поверхности образцов. Указанные методы показывают высокую информативность своего применения для детального наблюдения субмикронного и нанометрового строения природных рентгеноаморфных веществ, существенно дополняя и корректируя в указанном масштабном диапазоне данные других высокоразрешающих методов, например, электронной микроскопии. Наиболее эффективно проводить зондово-микроскопическое исследование однородных по химическому составу поверхностей с нанометрическими особенностями рельефа.

2. Результаты атомно-силовой микроскопии образцов австралийского и приморского благородного опала совпадают с известной информацией о его субмикроразмерном глобулярном строении, полученной ранее методами электронной микроскопии. Показано, что глобулярное строение благородных опалов имеет блочный характер, плотнейшая упаковка глобул встречается участками, между которыми могут находиться как менее упорядоченные скопления глобул, так и участки, заполненные цементирующим аморфным кремнеземом. Полученные при изучении обыкновенного опала (Испания) данные свидетельствуют о том, что в нем наряду с фазой аморфного кремнезема, которая на надмолекулярном уровне морфологически представлена преимущественно глобулами неизометричной, реже правильной сферической формы, размерами от 200 до 400 нм, дополнительно присутствует α -кристобалитовая фаза. Частицы α -кристобалита имеют угловатые очертания и размеры от 200 нм до первых микрон. Участки глобулярной структуры обыкновенного опала показывают в целом плотную, но нерегулярную упаковку глобул.

Виды распределений по размерам у глобул опалов и величины среднеквадратичных отклонений, морфологические особенности частиц, наряду с результатами анализа упорядоченности их расположения позволяют на основе изучения надмолекулярной структуры сделать выводы о различиях в условиях образования опалов, находящие подтверждение в литературных источниках по геологическим обстановкам опалообразования в указанных регионах.

С помощью атомно-силовой микроскопии раскрыта глобулярная структура высоководного фосфата иттрия с Кольского п-ова. По данным рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, термографии внутреннее строение глобул можно представить как разупорядоченную совокупность нанокристаллитов с ксенотимоподобной структурой и аморфных областей. Методами микроскопии показано, что в межглобулярном пространстве коллоидного

фосфата иттрия присутствуют индивидуализированные нанокристаллы ксенотима, и, вероятно, именно они дают незначительный когерентный вклад в целом диффузную рентгеновскую картину вещества. Установлено, что глобулы формируют плотные агрегаты, определены характерные размеры агрегатов. Показано изменение морфологии глобул при прокаливании, свидетельствующее о наличии зародышей кристаллического строения в самих глобулах. Можно отметить и методическое значение того, что применение атомно-силовой микроскопии позволило выявить надмолекулярное строение в неорганическом метастабильном веществе, исследование которого традиционными методами электронной микроскопии оказалось малоинформативно.

Тонкодисперсное золото рудопоявления Чудное, Приполярный Урал, имеет глобулярное строение. Глобулы величиной около 90 нм слагают большую по объему часть золотин и нередко имеют протяженную регулярную упаковку.

Определены наноразмерные особенности вещества природных железоксидных пигментов из месторождений Зигазино-Комаровского железорудного района Южного Урала. Показано совокупное влияние нанометровой дисперсности и морфологии индивидов наряду с низкой степенью их кристалличности на физико-химические особенности пигментных руд.

3. Показано, что с помощью АСМ можно выявлять надмолекулярное строение слабо- и среднепреобразованных битумов без специальных способов приготовления образца или поверхности. Полученные изображения позволили впервые визуализировать в битумах ряда карбонизации – асфальтите, низшем и высшем керитах, а также в среднем антраксолите волокнистую и волокнисто-глобулярную субмикронную и нанометровую структуры. Ее элементы сформированы преимущественно молекулами асфальтенов и графеновыми ассоциатами.

Детально изучена глобулярная структура карельских высших антраксолитов из месторождений Загогино, Максово, Нигозеро, Шуньга и Чеболакша. Для их глобулярного строения характерно отсутствие регулярности, однако выделяются структурные мотивы, обусловленные группированием глобул в агрегаты. В основном это в разной степени протяженности цепочечные структуры (линейные и разветвленные), а также сложноформенные скопления и, реже, локальные упорядоченные структуры. Такие способы агрегации частиц типичны для веществ коллоидной природы. Распределения глобул по размерам для всех образцов логнормальные. Надмолекулярная организация в высших антраксолитах разных месторождений имеет отличительные черты, определяющиеся различиями в условиях формирования.

Шунгитовое вещество в структурном отношении можно рассматривать как многоуровневую систему, элементы которой имеют характеристические размеры в доли и единицы нанометров, а предельно устойчивым элементом являются глобулы. Выделенные уровни структурирования могут служить

своеобразными реперами, позволяющими проследить процесс структурообразования в шунгитовом веществе.

Показано, что, несмотря на сходство строения на атомно-молекулярном уровне, образцы высших антраксолитов Карелии и Восточного Казахстана имеют некоторые наноструктурные отличия. Основное из них – карельские более однородны в плане надмолекулярной структуры, чем казахстанские. Гетерогенность надмолекулярной структуры казахстанских антраксолитов обусловлена графитизированными областями на фоне преобладающих глобул величиной около 80 нм.

Высшие антраксолиты Новой Земли имеют глобулярную структуру, величина глобул прямо коррелирует с термодинамическими параметрами геологической среды формирования, уменьшаясь от 400 до 80 нм по мере увеличения степени метаморфизма органического вещества.

С помощью атомно-силовой микроскопии визуализировано наноразмерное надмолекулярное строение вязких разностей ископаемых смол. Сукциниты (янтари) балтийской провинции преимущественно сложены рыхлыми скоплениями плотно агрегированных глобулярных частиц, их средние размеры от 50 до 120 нм. Преобладающая форма частиц в сукцинитах из других янтареносных провинций не определяется, морфологически они представляют собой ряд форм, меняющихся от эллипсоидальных глобул до укороченных волокон. Надмолекулярные частицы не формируют однородную массу, они ассоциированы в различные скопления. В областях, где доминируют флюидальные текстуры, надмолекулярные частицы собраны в цепочки, часто переплетающиеся и разветвляющиеся. В областях без директивного направления ориентации скопления имеют разнообразные формы величиной в сотни нанометров. В подвергшихся термальному метаморфизму вязких смолах (румэнитах) преобладает волокнистое строение в сочетании с глобулярным. В хрупких ископаемых смолах (геданитах и ретинитах) признаки наноразмерного строения различными методами высокоразрешающей микроскопии не обнаружены.

Характер надмолекулярной структуры ископаемых смол зависит в первую очередь от термодинамических особенностей фоссилизации живицы и последующих ее превращений, и возможно, от состава исходных смол, отражающего особенности смолопроизводящей растительности. Некоторые важные физические свойства ископаемых смол, такие, как вязкость и хрупкость, могут быть объяснены влиянием надмолекулярного структурирования.

4. Анализ картин надмолекулярного строения исследуемых веществ, проведенный с помощью Фурье-преобразования, в целом не выявил дальнего порядка (периодичности). Исключение составили образцы благородных опалов, где Фурье-образы имеют черты дифракционных картин от кристаллов. При этом, в высших антраксолитах из месторождения Максово и рудопроявления Перья, низших и высших керитах всех изученных месторождений вы-

явлены статистически выделенные направления ориентации глобулярных цепочек либо волокон, что свидетельствует о наличии ориентационной упорядоченности в агрегатах их надмолекулярных частиц.

В работе представлен модифицированный статистический метод *n*-симметричных точек, с помощью которого можно проверить степень случайности взаимного расположения частиц в системе, установить такие тенденции структурирования, как группирование (агрегацию) либо отталкивание (упорядочение), в том числе выявляя их и на фоне значительной доли случайно расположенных частиц. При обнаружении группирования можно дополнительно выделить преобладающие группы и определить число входящих в них точек.

По данным статистического анализа указанным методом выявленных в работе глобулярных структур можно с большой долей вероятности утверждать, что взаимное расположение, по крайней мере в рамках десяти-двенадцати ближайших глобул-соседей, не является случайным. Для распределения частиц выявляется статистическая тенденция к группированию, причем первичные скопления состоят, как правило, из трех-пяти частиц. При этом, для всех образцов тенденция к группированию проявляется на фоне в разной степени разупорядоченного окружения, что видно на графиках частот появления *n*-симметричных точек. Не выявлено тенденции к группированию только у благородных опалов Австралии и Приморья, высших антраксолитов из Максковского месторождения и рудопроявления Перья. Эти вещества по своим структурным особенностям могут быть проинтерпретированы как надмолекулярные кристаллы, в строении которых превалирует тенденция к равномерному распределению частиц.

Проведенный статистический анализ дал основание разделить изученные вещества на вещества с упорядоченными и частично упорядоченными надмолекулярными структурами.

5. Надмолекулярный уровень организации минерального вещества может рассматриваться как своеобразная промежуточная стадия на пути от аморфного (исходного) вещества к кристаллическому (конечному). Однако конденсация вещества на этой стадии делает его отличным по свойствам как от аморфного, так и от кристаллического. Размерные характеристики надмолекулярного уровня соответствуют в основном субмикронно-нанометровой области. Некоторые надмолекулярные структурные единицы могут рассматриваться как практически завершенные устойчивые элементы строения, препятствующие дальнейшему структурированию вещества.

Минералы и минералоиды можно рассматривать как подобные в структурном отношении вещества в силу их сходства по признаку регулярности расположения в пространстве слагающих их элементов. Различия проявляются в основном в разных уровнях организации – у минералов это атомно-молекулярный, у минералоидов к атомно-молекулярному добавляется над-

молекулярный, с соответствующими особенностями для каждого из этих уровней.

Рассмотрение вопроса соответствия микро- и нанометровых элементов строения минералоидов понятию минералоидного индивида позволяет в качестве минералоидных индивидов (либо “квазииндивидов” (Баженова, 2002)) определить глобулярные (сфероидальные и эллипсоидальные, иногда полые) и фибриллярные (волокнистые, трубчатые, нитевидные) образования. Диапазон размеров минералоидных индивидов, как правило, лежит в пределах от единиц до сотен нанометров. Очевидно, что уточнение научных представлений в рассматриваемой области требует дальнейших исследований как в экспериментальной области, так и в методическом направлении.

Список работ по теме диссертации

1. Голубев Е. А. Надмолекулярные структуры природных рентгеноаморфных веществ. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН. 2006. 155 с.
2. Голубев Е. А., Ковалева О. В. Надмолекулярная микро- и наноструктурная упорядоченность в твердых углеродистых веществах / Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества (отв. ред. Н. П. Юшкин, А. М. Асхабов, В. И. Ракин), СПб: Наука. 2005. С. 232–246.
3. Голубев Е. А., Филиппов В. Н. Микроминеральные фазы в высокоуглеродистых шунгитах Карелии / Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества (отв. ред. Н. П. Юшкин, А. М. Асхабов, В. И. Ракин), СПб: Наука. 2005. с. 337–353.
4. Голубев Е. А., Ковалева О. В. Структурная трансформация твердых углеводородов в природе / Происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров (ред. Н. П. Юшкин, В. И. Ракин, О. В. Ковалева). Сыктывкар: Ин-т геологии Коми НЦ УрО РАН, 2007б. С. 117–132.
5. Волошин А. В., Сорохтина Н. В., Бахчисарайцев А. Ю., Пахомовский Я. А., Чуканов Н. В., Юшкин Н. П., Асхабов А. М., Голубев Е. А. Новая природная коллоидная форма фосфата иттрия в амазонитовых рандпегматитах Кольского полуострова // Записки ВМО. 2000. Т. 129. № 6. С. 118–127.
6. Петраков А. П., Голубев Е. А. Рентгеновская рефлектометрия фуллеренсодержащих углеродных пленок // Поверхность. 2000. № 9. С. 15–17.
7. Голубев Е. А. Процессы надмолекулярного наноструктурирования в природных некристаллических веществах по данным сканирующей зондовой микроскопии // Микросистемная техника, 2001. № 3. С. 30–32.
8. Филиппов М. М., Черевко Н. К., Голубев Е. А. Высшие антракосолиты // Записки РМО, 2006. Т. 135. № 6 С. 55–62.
9. Golubev Ye. A. Scanning Probe Microscopy in Researches of Micro- and Nanostructure in Noncrystalline Geomaterials // Microscopy & Microanalysis, 2003. Vol. 9 (S. 3). P. 304–305.

10. 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 (S. 3). P. 306–307.
11. Golubev Ye. A. Supermolecular nanostructurization in natural colloids: scanning probe microscopy data // *Journal of Crystal Growth*, 2005. V. 275. Issues 1–2. P. e2357–e2360.
12. Голубев Е. А., Рожкова Н.Н., Филиппов В.Н. АСМ-исследование агрегатов углеродных наночастиц из водных коллоидных растворов шунгитов и фуллеренов // *Поверхность*, 2007. № 10. С. 47–52.
13. Голубев Е. А., Богдасаров М. А. Электронная и атомно-силовая микроскопия ископаемых смол Северной Евразии // *Вестник Брестского университета, Серия естественных наук*. 2007. № 2 (вып. 29). С. 108–115.
14. Golubev Ye. A., Kovaleva O. V., Yushkin N. P. Observations and morphological analysis of supermolecular structure of natural bitumens by atomic force microscopy // *Fuel*. 2008. V. 87. N. 1. P. 32–38.
15. Богдасаров М. А., Бушнев Д. А., Голубев Е. А., Ковалева О. В., Шанина С. Н. Янтарь и янтареподобные ископаемые смолы Евразии. Ч. 1. Инфракрасная спектроскопия, дифференциальный термический анализ // *Известия Высших учебных заведений. Геология и разведка*. 2008. № 4. С. 23–30.
16. Богдасаров М. А., Бушнев Д. А., Голубев Е. А., Ковалева О. В., Шанина С. Н. Янтарь и янтареподобные ископаемые смолы Евразии. Ч.2. Хромато-масс-спектроскопия, аминокислотный анализ, атомно-силовая микроскопия // *Известия Высших учебных заведений. Геология и разведка*. 2008. № 5. С. 27–32.
17. Ковалева О. В., Голубев Е. А. Преобразование молекулярной и надмолекулярной структуры озокеритов при термальном воздействии // *Записки РМО*. 2008. Т. 137. № 5. С. 87–98.
18. Голубев Е. А. Глобулярное строение высших антраксолитов по данным сканирующей зондовой микроскопии // *Доклады Академии Наук*. 2009. Т. 425. № 4. С. 519–521.
19. Лютоев В. П., Кочергин А. В., Лысюк А. Ю., Силаев В. И., Голубев Е. А., Суетин В. П. Фазовый состав и структурное состояние природных железооксидных пигментов // *Доклады Академии Наук*. 2009. Т. 425. № 3. С. 372–377.
20. Силаев В. И., Ильченко В. О., Лютоев В. П., Филиппов В. Н., Голубев Е. А., Ковалева О. В. Аутигенная псевдоминерализация в антраксолите / *Проблемы геологии и минералогии (отв. ред. Н. П. Юшкин)*. Сыктывкар: Геопринт. 2006. С. 283–314.
21. Рожкова Н. Н., Голубев Е. А., Сиклицкий В. И., Байдакова М. В. Структурная организация фуллереноподобного шунгитового углерода / *Сб. науч. трудов “Фуллерены и фуллереноподобные структуры”*, Минск: Изд-во НАН Беларуси. 2005. С. 100–107.

22. Shumilova T. G., Akai J., Golubev Ye. A. Electron microscopy investigations of glassy-like carbon / *Electron Crystallography. Novel Approaches for Structure Determination of Nanosized Materials* (eds. T. E. Weirich et al.). Springer. 2006. P. 523–526.
23. Голубев Е. А., Ковалева О. В., Шанина С. Н. Состав, химическая структура и надмолекулярное строение ископаемых смол / *Минералы и минералообразование* (отв. ред. Н. П. Юшкин). Сыктывкар: ИГ КНЦ УрО РАН. 2008. С. 240–258.
24. Голубев Е. А., Глебашев С. Г., Игнатьев С. В., Филиппов В. Н. Надмолекулярное строение антракосолита месторождения Бакырчик, Восточный Казахстан // *Вестник ИГ КНЦ УрО РАН*, № 4. 2006. С. 4–7.
25. Голубев Е.А. Использование зондовой микроскопии при изучении поверхности шунгита // *Матер. Междун. конфер. “Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов”*. Казань, 1997. С. 74.
26. Зайнуллин Г.Г., Асхабов А.М., Филиппов В.Н., Голубев Е.А. Строение и генезис кватеритовой фазы ксенотима в гелевой среде // *Теоретическая, минералогическая и техническая кристаллография*. Сыктывкар: Геопринт, 1998. С. 91–92.
27. Голубев Е.А. Локальные надмолекулярные структуры шунгитового углерода // *Труды междун. симп. “Углеродсодержащие формации в геологической истории”*. Петрозаводск: Изд-во Карельского НЦ РАН, 2000. С. 106–110.
28. Голубев Е.А. Надмолекулярное структурирование в природных некристаллических веществах по данным сканирующей зондовой микроскопии // *Матер. совещания “Зондовая микроскопия–2000”*. Н.Новгород, 2000. С.97–101.
29. Голубев Е.А. Сканирующая зондовая микроскопия в изучении субмикронаноструктуры природных некристаллических твердых тел // *Матер. Междун. минералог. семинара “Некристаллическое состояние твердого минерального вещества”*. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С.48–51.
30. Голубев Е.А. Элементы надмолекулярной структуры в характеристике минералоидов // *Матер. III Междун. минералог. семинара “Новые идеи и концепции в минералогии”*. Сыктывкар: Геопринт, 2002. С.112–113
31. Голубев Е.А., Ковалева О.В., Филиппов В.Н. Надструктурная организация природных твердых битумов // *Углерод: минералогия, геохимия и космохимия: Матер. Междун. конфер.* Сыктывкар: Геопринт, 2003. С.102–104
32. Голубев Е.А. Проблема минералоидных индивидов на примере твердых битумов // *Углерод: минералогия, геохимия и космохимия: Матер. Междун. конфер.* Сыктывкар: Геопринт, 2003. С.104–105
33. Голубев Е.А., Филиппов В.Н. Влияние кремнезема на надмолекулярную структуру высшего антракосолита месторождения Максово, Карелия // *Кварц, кремнезем: Матер. Междун. сем.* Сыктывкар: Геопринт, 2004. С.249–251.

34. Голубев Е.А., Ковалева О.В. Надмолекулярные структуры как один из диагностических признаков природных твердых битумов // Органическая минералогия: Матер. II Российского совещ. Петрозаводск: Изд-во Карельского НЦ, 2005. С. 14–16.
35. Голубев Е.А. Сканирующая зондовая микроскопия в исследовании наноструктурированных минеральных веществ // Матер. VII Междун. конфер. «Новые идеи в науках о Земле», Москва, 2005, с. 257–258.
36. Голубев Е.А., Шанина С.Н., Филиппов В.Н. Новые данные по генезису высшего антраксолита месторождения Бакырчик, Восточный Казахстан // Минералогия и жизнь: Матер. Междун. семинара. Сыктывкар: Геопринт. 2007 С. 41–42.