

JEOL 20KV X49.999 15.0um FILE 19

**МИКРО- И НАНОДИСПЕРСНЫЕ
СТРУКТУРЫ
МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА**

JEOL 20KV X49.999 15.0um FILE 19

Российская академия наук
Уральское отделение
Коми научный центр
Институт геологии

Сыктывкарский государственный университет

МИКРО- И НАНОДИСПЕРСНЫЕ СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

Ответственные редакторы:

*Академик **Н.П.Юшкин**,*

*Доктор геолого-минералогических наук **В.И.Ракин***

Сыктывкар, 1999

Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества.
Сыктывкар: Геопринт, 1999.- 212 с.

Монография посвящена актуальным проблемам современной минералогии – диагностике и генезису микро- и нанодисперсных структур минерального вещества. Рассмотрены методологические и технические аспекты исследования таких структур. В монографии формулированы общая концепция нано- и микроминералогии, ряд новых теоретических гипотез о строении минерального вещества на наноуровне и моделей минералообразования. Приведены конкретные результаты изучения микроминералов и минеральных ассоциаций.

Книга предназначена для широкого круга исследователей естественно-научного профиля, специалистов в области наук о Земле.

Рис. 120, табл. 12. Библиогр. 224 назв.

Авторы

*Н.П.Юшкин, А.М.Асхабов, О.Б.Котова, А.Б.Макеев, Б.А.Макеев,
Т.Г.Шумилова, Л.А.Янулова, С.С.Букалов, Б.А.Остащенко, И.Х.Шумилов,
Т.П.Майорова, В.И.Силаев, В.Н.Филиппов, Г.Н.Лысюк, В.И.Каткова,
В.И.Ракин, И.В.Коданев, В.П.Лютеев, В.А.Петровский, С.А.Трошев,
А.С.Мальцев, Е.А.Голубев, М.И.Самойлович, А.Л.Талис, Г.Н.Каблис,
В.И.Пунегов, А.П.Петраков, В.А.Бушуев, Ю.В.Глухов,
С.И.Исаенко, Ф.И.Демин*

Рецензенты

д.г.-м.н. Ю.Л.Войтеховский, профессор, д.г.-м.н. Л.В.Махлаев

ПРЕДИСЛОВИЕ

В своем вступительном слове на Годичном общем собрании Российской академии наук в марте 1998 г. Президент РАН Ю.С.Осипов в качестве одного из важнейших достижений российской науки назвал наноминералогию.

“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 электронномикроскопической 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.

Предлагаемая книга представляет собой опыт экспромтной монографии, написанной и изданной менее чем за месяц с целью создания своего рода идейного плацдарма для новых поисков, которые наиболее широко развернутся, наверное, в начале нового века и нового тысячелетия. В монографии сделана попытка показать и осмыслить некоторые полученные авторским коллективом результаты, организовать их в определенную систему, отражающую структуру и поля охвата микро-

и наноминералогии, определиться с задачами и направлениями дальнейших исследований.

За рамками монографии остались многие интересные материалы, разработки, открытия, особенно относящиеся к природным ультрадисперсным объектам, наноструктурам минеральных индивидов, к технологическим проблемам переработки ультрадисперсных руд, к наноминералогии алмазов, золота, титановых минералов, к бионаноминералогии. Они изложены в других журнальных и монографических публикациях.

Не только обобщение полученных данных и создание общей концепции наноминералогии было задачей работы над этой книгой, 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 разработке проблем нанодисперсного состояния твердого вещества. Эти проблемы станут одним из исследовательских приоритетов в наших будущих 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 являются надежными факторами организации и развития междисциплинарных исследований микро- и наносостояния твердого вещества в русле единой исследовательской программы.

Монография подготовлена и издана, в основном, за счет средств проекта “Микро- и нанокристаллические структуры минерального вещества” (код ГРНТИ 38.39.15), Минобразования РФ (грант №97-0-7.2-116) и средств Института геологии Коми научного центра УрО РАН при поддержке ФЦП “Интеграция” (проект К0610) и РФФИ (проекты №№ 96-15-98506, 98-03-33197а, 99-05-65582, 99-05-64957, 99-05-64883).

Выражаем благодарность Л.А.Гараниной и Н.А.Боринцевой за помощь в подготовке рукописи к печати.

Глава 1

МИКРО- И НАНОДИСПЕРСНЫЕ СОСТОЯНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

1.1. 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 позволяют рассматривать эти два организационных мира как гомологичные (Юшкин, 1997, 1999).

По самым приближенным оценкам минералогический мир литосферы Земли представлен $0.n - n \cdot 10^{31}$ индивидов, принадлежащих 3.7 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 (Lio Xinbo et al., 1997), среди продуктов распада изоморфных минеральных систем и в ряде других объектов (рис. 1.1.1). Примером их могут служить обнаруженные А.Б.Макеевым с помощью туннельного электронного микроскопа изоморфные гексагональные нанокристаллы самородного

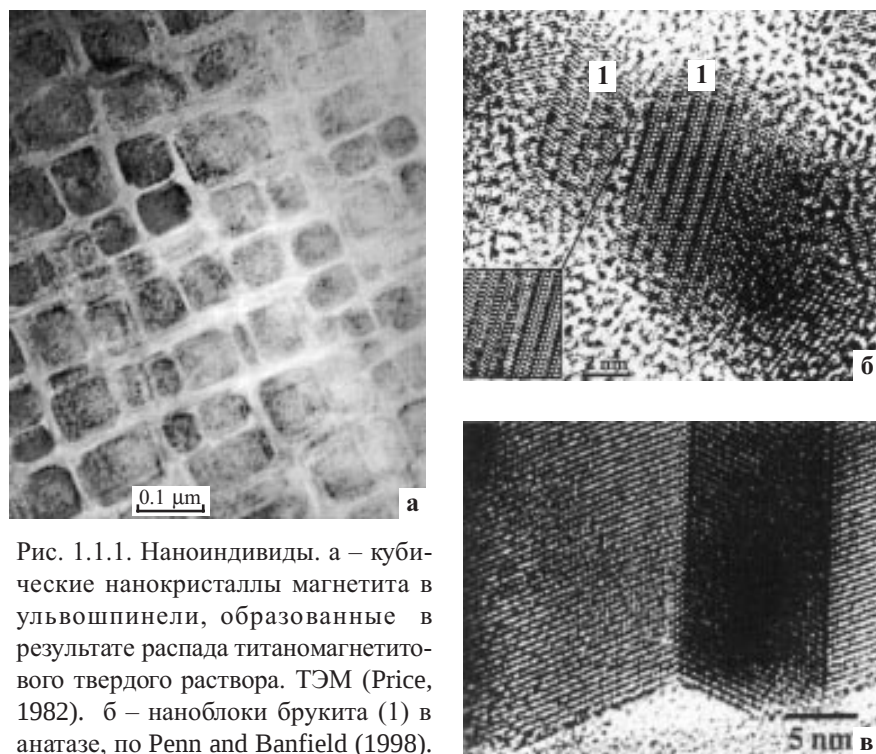


Рис. 1.1.1. Наноиндивиды. а – кубические нанокристаллы магнетита в ульвошпинели, образованные в результате распада титаномагнетитового твердого раствора. ТЭМ (Price, 1982). б – наноблоки брукита (1) в анатазе, по Penn and Banfield (1998). в – нанодвойники анатаза, по Penn and Banfield (1999).

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. 1.1.2). Они являются объектом коллекционирования, хотя собирание, 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 Илья Денефа (Exposition..., 1983), которая включает



Рис. 1.1.2. Полностью ограненный кристалл кварца “Великан” весом 1.5 т из хрусталеносного гнезда на Приполярном Урале в фойе Института геологии Коми научного центра УрО РАН.

78 образцов минералов, в основном кварца, аметиста, 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 Смитсонианском 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 Куллин-ан 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. 1.1.3).

Вероятно, предельный размер монокристаллических минеральных индивидов находится где-то в первых десятках метров. Самым крупным

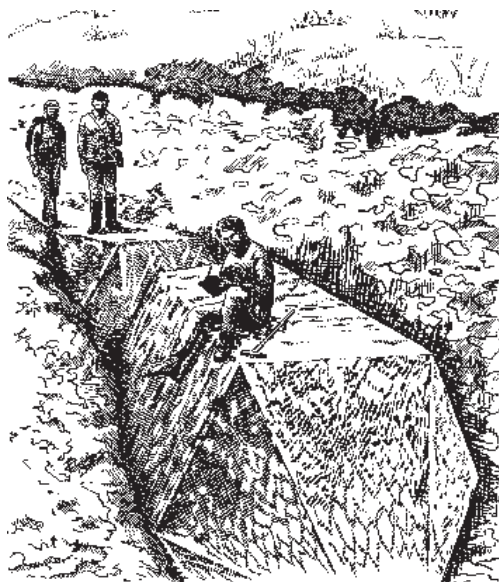


Рис. 1.1.3. Гигантский кристалл кварца длиной 10 м и массой более 70 т из месторождения Акжайлау, хр.Тарбагатай, Ю.-В.Казахстан (рис. по фотографии А.И.Захарченко).

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 $49.38 \times 35.97 \times 13.72$ м;

в горах Дамарленда, Боливия, найден кристалл молочно-белого кварца с ограненной вершиной высотой около 50 м (данные любезно представлены В.В.Букановым). Известны кристаллические моноблоки гипса в его зернистой массе размером в 30–50 м.

Таким образом, размер минеральных индивидов варьирует в пределах от нескольких нанометров до нескольких десятков метров, хотя основная масса минерального вещества литосферы окристаллизована в индивиды от 1 мкм до 1 см.

Примерно те же размеры характерны и для биологических особей. Нижний их предел определяется размером бактерий (от 0.2 мкм до 10 мкм) и вирусов (вирусные частицы – вирионы – имеют размер 15–350 нм, достигая 2600 нм). Великаном среди современных животных является синий кит (35 м), среди древних животных – акула “*Catharodon megalodon Agassis* (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 как-то компенсировать, 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. 1.1.4).

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 (рис. 1.1.4).

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} –1 м) – минеральные индивиды, различимые визуально и являющиеся традиционными объектами минералогических исследований; ими представлена подавляющая часть общего объема минерального вещества; форма и структура кристаллов определяется, 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;

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; нижняя граница этого уровня наиболее размыта (существуют минеральные, с одной стороны, инди-

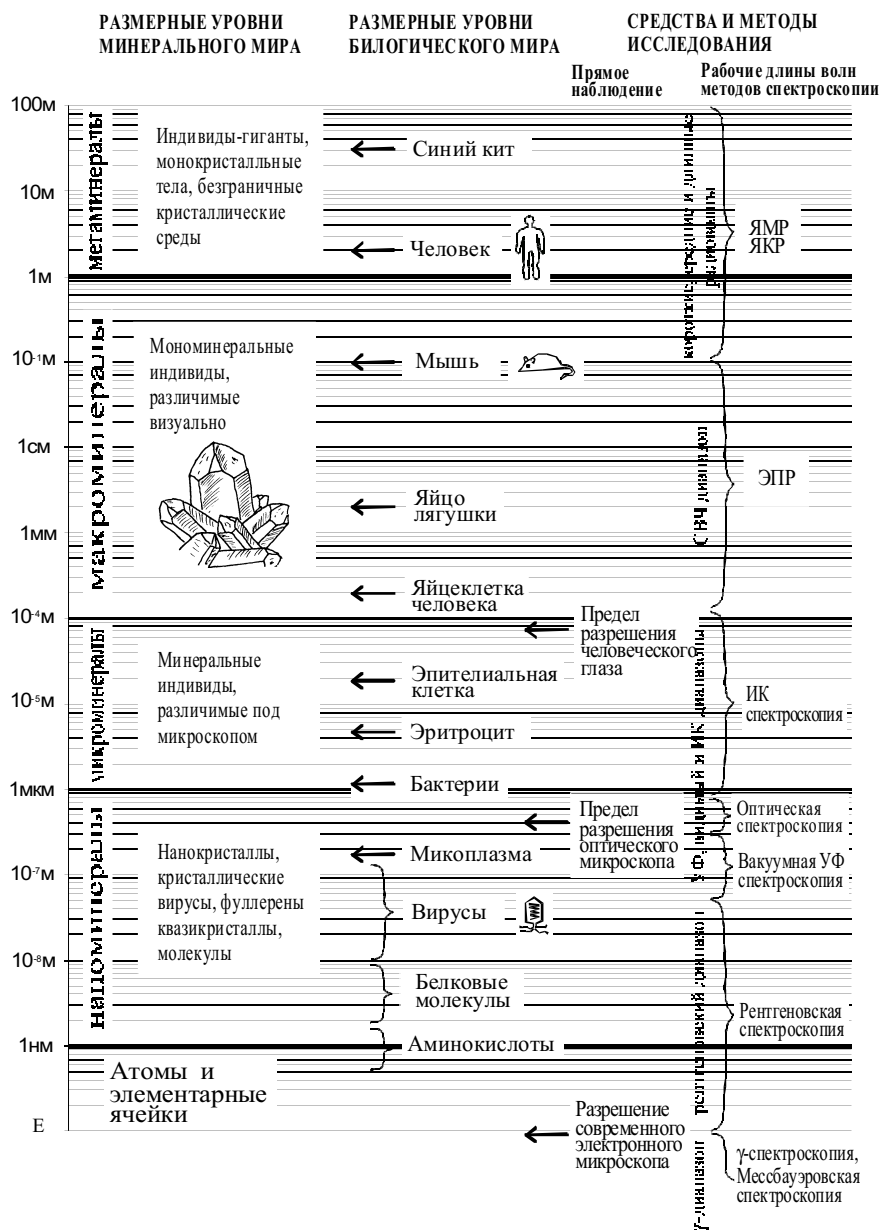


Рис. 1.1.4. Размерные уровни минерального мира (размерность биологических объектов дана по К.Вилли и В.Детье, 1974).

виды размером несколько нм и минералы с размером элементарной ячейки до сотен нм, с другой).

1.2. МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ИНТЕРВЕНЦИЯ В МИКРОМИР: ОТ МИКРОМИНЕРАЛОГИИ К НАНОМИНЕРАЛОГИИ

Проникновение минералогии в микромир началось почти 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 название относительно автономного направления, имеющего дело с особым микроиндивидуальным 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 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 сульфидов, простых веществ и т.п.

Наиболее интенсивное развитие микроминералогия получила 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.Конеевым, О.К.Кушмурадовым, А.Х.Турсебековым в работе “Микроминералогия – предмет, методы, применение” (1994) и А.Г.Булахом (1998).

Проблемам микроминералогии посвятил ряд своих работ Н.С.Рудашевский, известный как один из ведущих первооткрывателей новых минеральных видов в мире микроминералов; он ведет курс “Введение в микроминералогию” в Санкт-Петербургском государственном университете.

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 его специфике, о 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: нанокристаллы, протокристаллы, кластеры, кристаллические вирусы, фуллерены, блоки кристаллов, молекулярные агрегаты и т.п.

Приставка *нано-* сейчас стала одной из самых популярных в естествознании, а исследование нанообъектов выходит в число лидирующих Междисциплинарных направлений. В рамках традиционных наук прорабатываются такие разделы как нанохимия, нанобиология, нанотехнология и т.п.

Подобные исследования сразу же были подхвачены минералогами. В минералогии развивается новое направление – *наноминералогия*, изучающая объекты наноразмерного уровня.

Начало наноминералогических исследований относится к середине 90-х годов. В мае 1995 г. по нашей инициативе было проведено годичное 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 и в опубликованных тезисах выражено современное состояние наноминералогии, ее достижения и проблемы и перспективы (Юшкин, 1999б; Булах, 1999; Акчурун и Галиулин, 1999; Балабонин, 1999; Бойко и Хардигов, 1999; Колясников, 1999; Конеев, Турсебеков, Кушмурадов, 1999; Поваренных, 1999; Самусинов, Павлова, 1999; Силаев, Филиппов, 1999; Труфанов, Гинич, Мещанинов, 1999; Филимонова, 1999; Хомяков, 1999; Шафрановский, 1999; Шумилова, Букалов, Лейтес, 1999; Яночкина, Букина, 1999).

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

За прошедшие четыре года наноминералогия развилась во вполне определенную в объективном, целевом и методическом отношении науку, имеющую не только специальный, но и междисциплинарный характер. Разработка наноминералогических проблем была признана как одно из важнейших достижений российской минералогии. Сформировался целый ряд исследовательских коллективов, созданы лаборатории, оснащенные современным оборудованием, позволяющим вести исследования минералов на ультрамикроскопическом и наноразмерном уровнях.

1.3. НАНОМИНЕРАЛОГИЯ: ОБЪЕКТЫ, ЗАДАЧИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом наноминералогии является мир самых мельчайших автономизированных частиц минерального вещества.

Строго говоря, приставка *нано-* должна объединять структуры с размером порядка атомных и молекулярных (0.1–10 нм), но в наноминералогии, как и в нанохимии, исследуются, как правило, объекты от нескольких нм до 100 нм и даже 1 мкм, т.е. тех размеров, при которых возможно проявление классических или квантовых размерных эффектов. Предлагаемая некоторыми исследователями 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 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.

Проникновение в наномир стало возможным благодаря появлению высокоразрешающей исследовательской техники и особенно высокоразрешающего трансмиссионного микроскопа (НТЕМ), туннельного сканирующего микроскопа (STM), атомного силового микроскопа (AFM). Последние два прибора достаточно дешевы, чтобы войти в арсенал любой лаборатории.

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 происходит без их слияния – в этом отличие наноиндивидов от минералообразующих элементов.

Для многих наноиндивидов характерна структурная “небесконечность”, они могут состоять всего из нескольких элементарных ячеек. 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 числом находящихся в дальнем порядке структурообразующих частиц (рис. 1.3.1). Наноиндивиды имеют четкие фазовые границы, часто кристаллические очертания. Конституция и форма наноиндивидов определяется только внутренними факторами и практически не зависит от внешних воздействий.

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



Рис. 1.3.1. Наноиндивиды сурьмы и кварца в шунгите. Видны структуры упорядоченности графитовых слоёв шунгитового углерода и индивидов сурьмы (показаны стрелками С), отсутствующие около зёрен кварца. НТЕМ. Фото В.В.Ковалевского

операциональные названия. Перечислим только некоторые из них (см. также рис. 1.3.2, 1.3.3, 1.3.4):

нанокристаллы	протокристаллы	кластеры
кристаллиты	наноблоки	кватароны
клатраты	нанотрубки	нановолокна
нанопроволоки	наноячейки	наноклетки
нанокластеры и т.п.		

Представление, например, о нанотрубках можно получить из монографии А.Л.Ивановского (1995).

На наноуровне выделяются специфические объекты, совмещающие свойства минерала и молекулы (молекула-кристалл, нанопротокристалл). Примером их являются *фуллерены* или бакиболы, или бакминстерфуллерены (рис. 1.3.5) – шаровидные молекулы C^{60} диаметром 0.714 нм, названные по имени создателя геодезического купола архи-

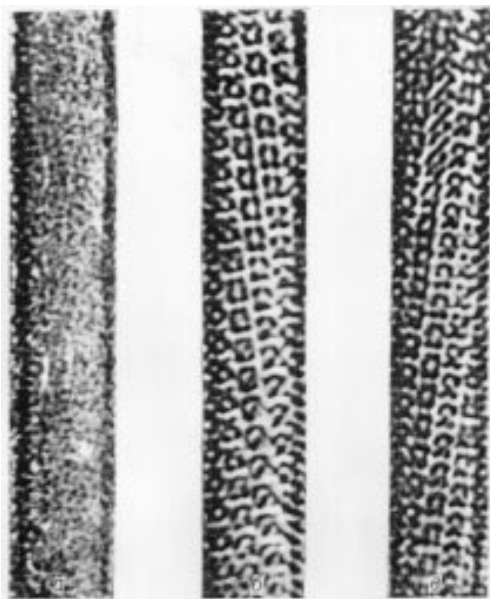


Рис. 1.3.2. Трубочатый кристалл белка фосфорилазы В: а – электронно-микроскопический снимок ($\times 10^5$); б, в – результат оптической фильтрации снимка, выявляющий раздельно “переднюю” и “заднюю” стенки трубы и спиральную цилиндрическую укладку в них молекул (по Киселёву).

Рис. 1.3.3. Модели спиралевидных тубулярных структур: а – однородной (C_{360}) и б – неоднородной (C_{540}) (по А.Л.Ивановскому, 1999).

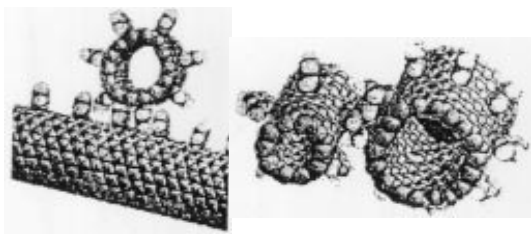
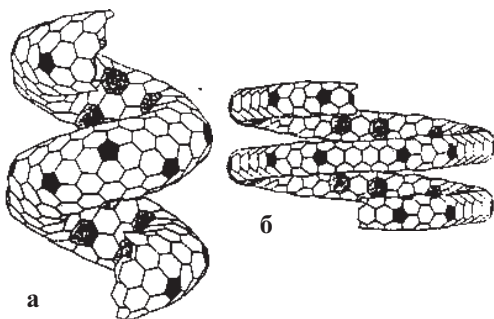


Рис. 1.3.4. Модели конфигураций наноразмерных “зубчатых передач” на основе нанотубуленов (по А.А.Ивановскому, 1999).

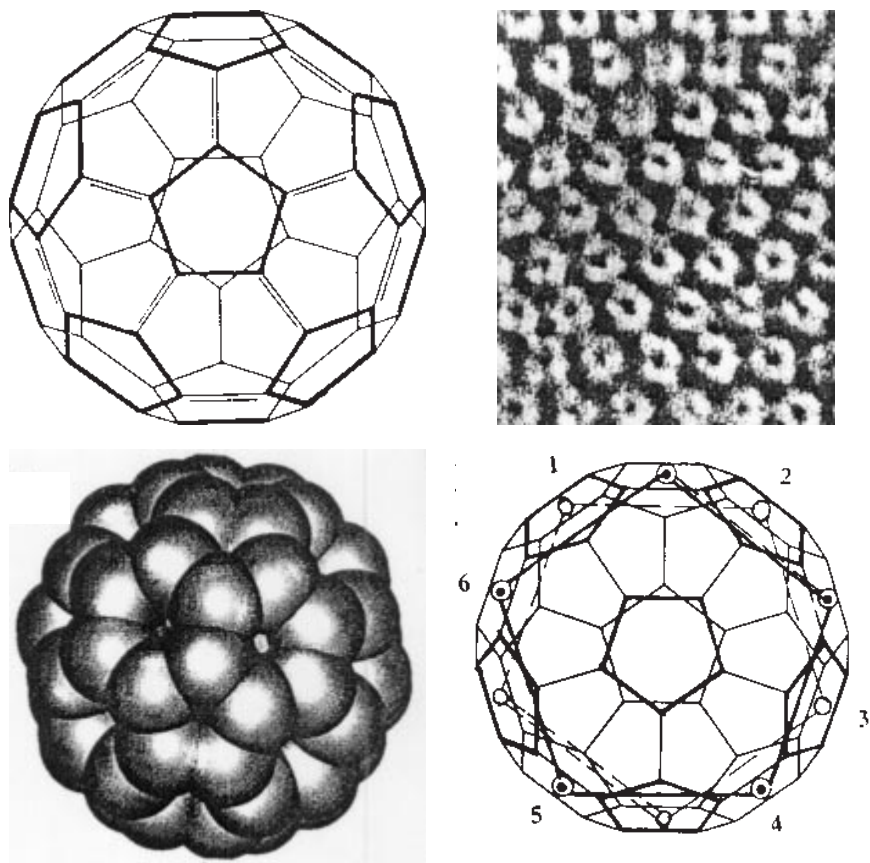


Рис. 1.3.5. Фуллерен C_{60} , его модель, электронномикроскопическое изображение, электронная и колебательная структуры (по D.Koruga et al., 1993).

тектора Бакминстера Фуллера. По ним существует обширная литература, изданы и обобщающие монографии (Koruga 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} .

Фуллерены быстро нашли широкое применение в науке, технике, технологии. Они добавляются в стали и 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 внедрения 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 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) разрабатывает любопытную концепцию фуллеренов как протоминералов, опирающуюся на весьма резонные 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 мм. Можно даже проследить структурную эволюцию углеродных молекул от графитовых колец через фуллереноподобные образования к геометрически правильным фуллеренам (Новгородова, 1999).

В 1997 году широкое внимание минералогов привлекло открытие фуллеренов в карельском шунгите, сделанное американскими исследователями на российском материале (Bucher, 1997). Его можно было предсказать, так как в 70-е годы В.В.Ковалевским была установлена на основе электронномикроскопических и структурных исследований глобулярная структура шунгита (Ковалевский, 1986), подтвержденная нами (рис. 1.3.6) прямыми СТМ наблюдениями (Юшкин, 1994). Современную модель фуллереноподобной структуры шунгита разработали А.Зайденберг, В.В.Ковалевский и др. (1996).

В настоящее время фуллерены обнаружены, кроме шунгита, во многих природных образованиях: в импактных брекчиях (астроблема Садберри), в продуктах выброса из кратеров на космических спутниках, в рассеянном межзвездном веществе, в углистых хондритах (Алленде), в продуктах лесных пожаров, в фульгуритах, возникающих при ударе молнии в углеродосодержащие породы и др.

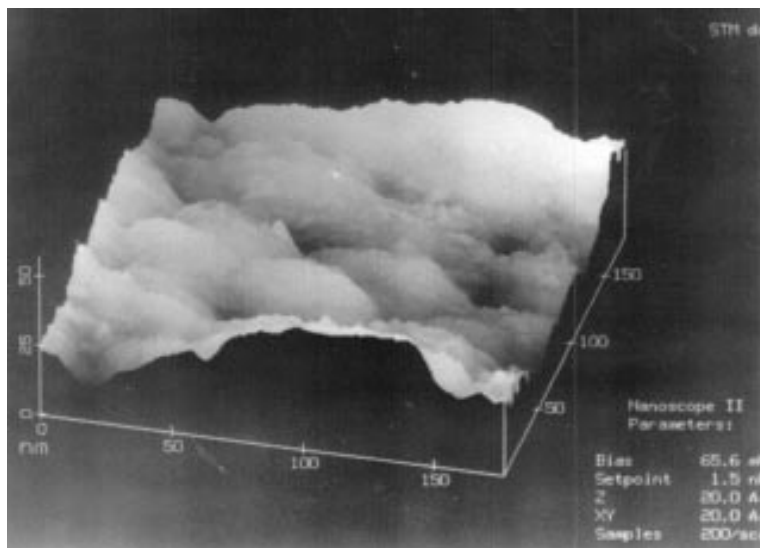


Рис. 1.3.6. Глобулярная структура шунгита. STM.

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

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. 1.3.7), гидроксенотима (рис. 1.3.8), рентгеноаморфных фосфатов и других минералоидов, а также для ряда минералов, например для хризотил-асбеста (рис. 1.3.9).

Особенно широким разнообразием надмолекулярных структур отличаются некоторые типы твердых углеводов (битумов), особенно нафтоидов (рис. 1.3.10). Основными тенденциями углеводородного структурообразования можно назвать глобуляцию (сфероподобные элементы, в различной степени деформированные), фибраляцию (волокноподобные структуры), геликоизацию (спирали, винтовые элемен-

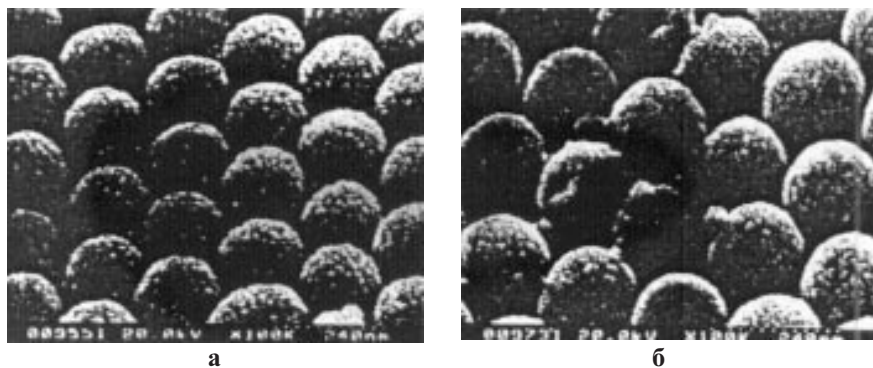


Рис. 1.3.7. Опал (а) и опаловая матрица, заполнена CdS (б). СЭМ. Снимки С.М.Самойлович.

ты 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

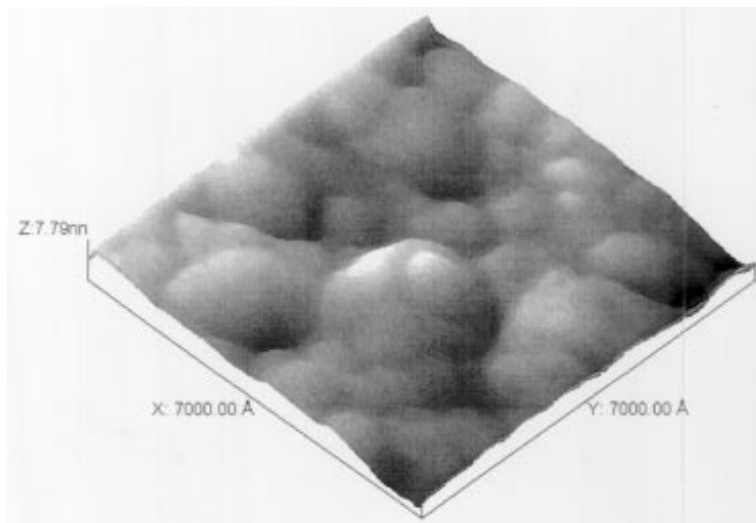


Рис. 1.3.8. Глобулярная структура рентгеноаморфного гидроксенотима $(Y, Yb)[PO_4] \cdot nH_2O$ ($n \leq 2$).

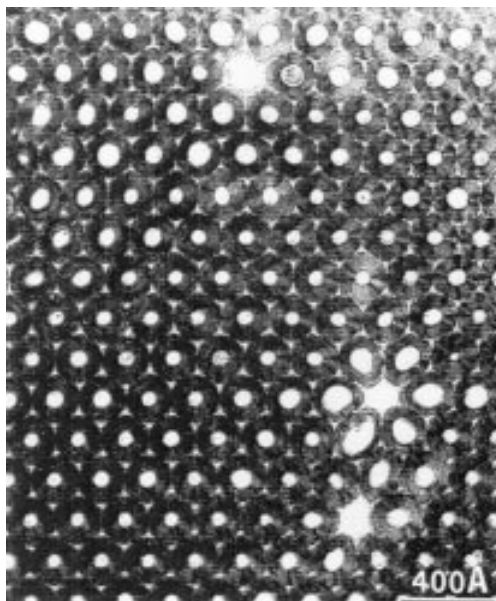


Рис. 1.3.9. Пространственно регулярная упаковка цилиндрических волокон хризотил-асбеста (по Baronnet).

факторами формой – волоконной, цилиндрической, сферической (рис. 1.3.11), могут формироваться и кристаллы.

Генезис наноиндивидов обусловлен двумя типами процессов: а) ультрадиспергирование, т.е. механическое дробление, истирание минералов, возможное в условиях различных тектонических явлений и в зонах физического и химического выветривания; б) конденсация атомов и молекул. К последним относятся химические реакции в растворе, конденсация в газовой фазе, твердофазовые реакции, коллоидная нуклеация и т.п. Наноиндивиды могут формироваться в виде нанокристаллов по ПЖК-механизму (пар – жидкость – кристалл), а также

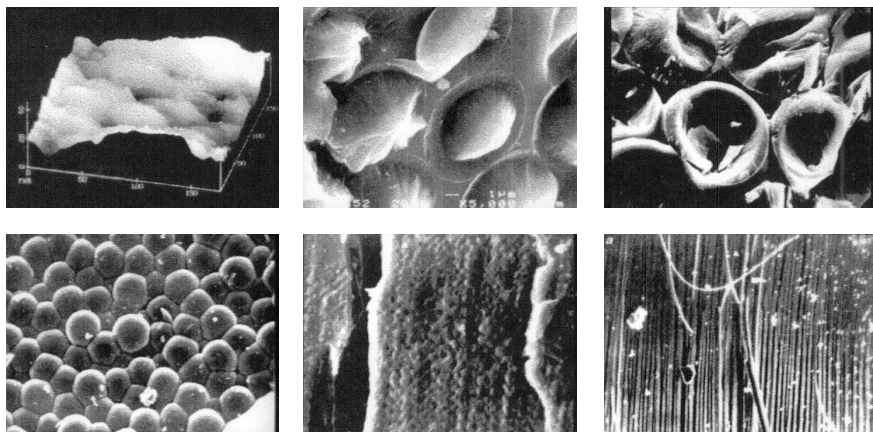


Рис. 1.3.10. Надмолекулярные структуры твердых природных углеводородов.

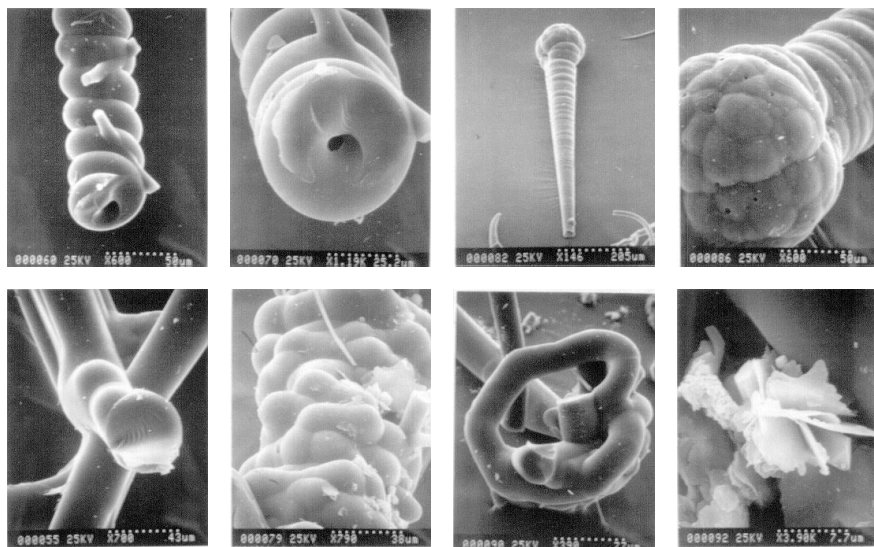


Рис. 1.3.11. Волокнистые и цилиндрические кристаллы керита из пегматитов Волыни.

путём мембранной конденсации, когда величина индивидов задаётся величиной отверстий в различных природных мембранах.

Новейшие исследования показали возможность фазовой трансформации одних наноминералов в другие, например, фуллерена C_{60} в алмаз (рис. 1.3.12).

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

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 роли (рис. 1.3.13). 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 человека и животных. Они слишком малы, чтобы в их объём вместились миллионное количество биомолекул, способное 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

Рис. 1.3.12. Стадийный переход фуллерена C_{60} в алмаз (по Hirai and Kondo, 1995).

же время минералогии считают подобные образования абиогенными наносферолитами, технологи синтезируют эти структуры (рис. 1.3.14) из кремнезема на поверхность полимерных частиц (Caruso et al., 1999). Возможно, что нанобактерии, если будет доказана их биологическая природа, станут представителями самых примитивных, ещё неизвестных науке форм жизни.

Кроме наноиндивидов и их агрегатов, различные структурные образования наноразмерного

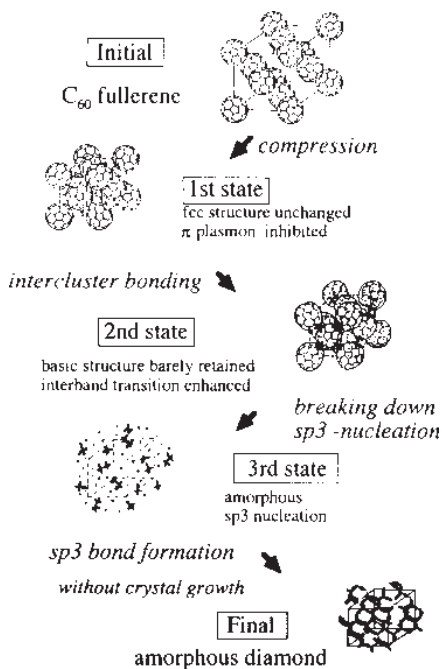


Рис. 1.3.13. Нанобактерии из почечных камней (штрих – 200 нм) по N.Ciftciogly et al., 1998 (А) и наноформы *Desulfovibrio desulfuricans* (штрих – 300 нм) по M.Vainstein et al., 1998.

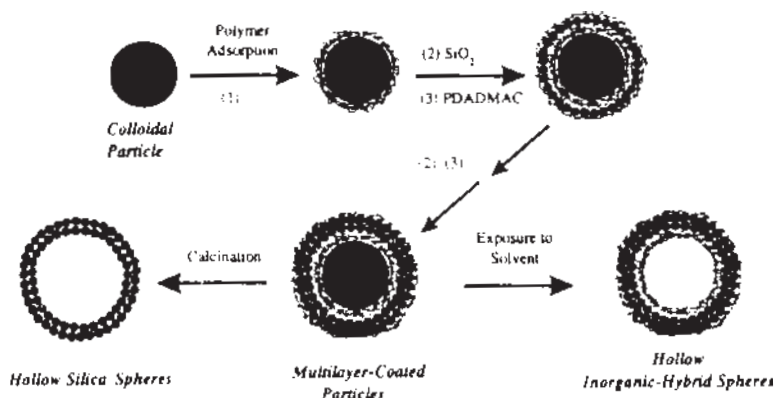


Рис. 1.3.14. Технология получения неорганических и гибридных полых наносфер на частицах PS-латекса (по Caruso et al, 1999).

уровня, но без собственных границ, характерны как для минералообразующих сред, так и для макроиндивидов.

Макроиндивиды характеризуются наличием определённых надатомных и надмолекулярных относительно автономизированных наноструктур, выступающих в роли минералогических органелл, паттернов. 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 путём 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 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 представленными наноиндивидами и их агрегатами являются тонкодисперсные продукты седиментогенеза, в первую очередь глины, материал кор выветривания и зон окисления, 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 гранита.

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

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 предложению они формируются в микрополостях внутри минеральных индивидов или агрегатов, где по автоклавному принципу избыточным давлением газовой фазы создавались аномально высокие термобарические условия. Ассоциации высокобарических минералов возможно подобного генезиса изучал Б.А. Осташенко в минералах базальтов Тимана (Осташенко, 1985). На рис. 1.3.15 приведены электронномикроскопические снимки выполнения микрополости отслоения в концентрически-слоистом стержневидном трубчатом кристалле тригонального молибденита-3R из Слюдяногорского месторождения мусковита на Среднем Урале. Размер полости около 50×200 мкм. В ней кристаллизуется ассоциация магнезиально-железистых и кальцево-магнезиально-железистых, ближе не диагностированных минералов, наиболее мелкие из которых представлены сфероидами. Возможно, что эти полости представляют собой такую же микроавтоклавную систему.

Наноиндивиды обладают целым рядом свойств, отличающихся от свойств их макрогомологов. Связано это в первую очередь с несравнимо более высоким 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 агрегатная устойчивость и др. Это стимулирует развитие нанотехнологий, в круг которых входят: получение частиц наноразмерной степени дисперсности, наносинтез и наносборка кристаллов, синтез разнообразных нанокомпонентов, производство нанокластерных катализаторов и т.п. Одной из важнейших технологических задач является разработка новых методов извлечения наноиндивидов полезных

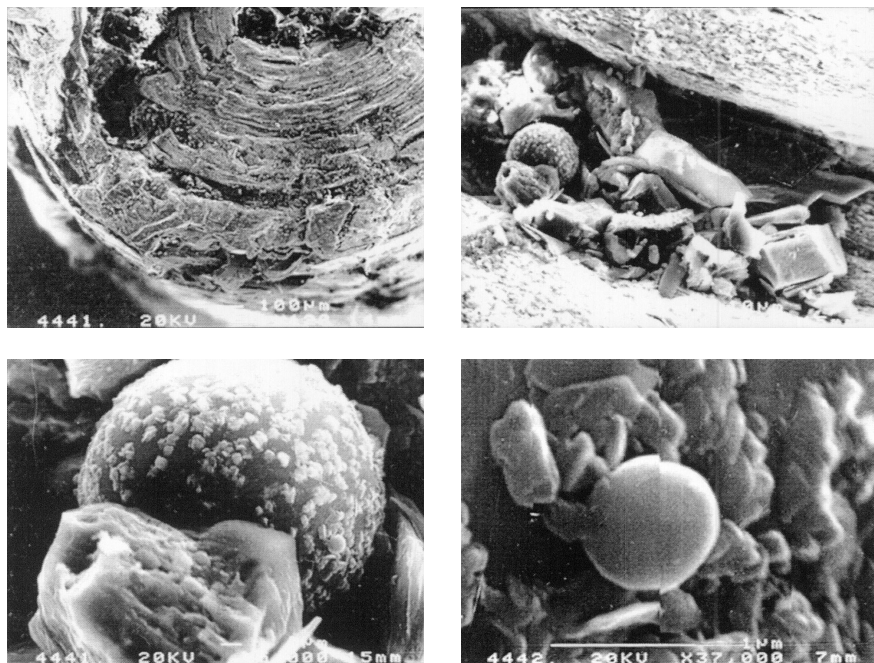


Рис. 1.3.15. Микрополость отслоения в трубчатом индивиду молибденита-3R с микро- и наносферами магниально-железистого алюмосиликата.

минералов из руд. Особенно актуально это для рудного золота, значительная масса которого находится в ультрадисперсном состоянии.

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. 1.3.16) с возможностью микроанализа (волновые и дисперсионно-энергетические спектрометры), туннельная сканирующая микроскопия, атомно-силовая микроскопия (рис. 1.3.17) и подобные им методы прямой визуализации нанообъектов и наноструктур. Мощным исследовательским средством остаются рентгеноструктурные методы, в частности малоугловое рассеяние, рентгеновская рефлекционная радиография, рентгеновская микротопография и др. Целый ряд наноструктурных задач может надёжно решаться спектроскопическими методами, частотные интервалы



Рис. 1.3.16. Сканирующий электронный микроскоп.

волн которых показаны на диаграмме масштабных уровней в разделе 1.1. К агрегатам наночастиц применены все методы коллоидной химии.

Конечно, методический аппарат наноминералогии только начинает формироваться, и здесь еще долго будет сохраняться широкое поле творческого поиска.



Рис. 1.3.17. Растровый туннельный (STM) и атомно-силовой (AFM) микроскопы.

1.4. КВАТАРОННЫЙ МЕХАНИЗМ ГЕНЕЗИСА НАНОСТРУКТУР

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 нанобъектов 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.

Кватароны – это особая форма кластерной организации вещества в пересыщенных средах, существование которой в недавно было обосновано исходя из энергетических и кинетических соображений (Асхабов, Рязанов, 1998). Энергия образования кватаронов определяется следующим выражением:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^2 \sigma_0 \left(1 - \frac{4\delta}{r} \right) - \frac{1}{3} \frac{(Ze)^2}{\pi \epsilon \epsilon_0 r}, \quad (1.4.1)$$

где r – радиус кватарона, σ_0 – удельная поверхностная энергия для плоской границы раздела, δ – параметр, который называют толменовской длиной и имеющий смысл межфазной толщины (для кристаллизации из растворов δ полагают равным 0.3 нм, что примерно соответствует диаметру молекулы воды), ϵ – диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 – электрическая постоянная. Равновесной формой кватаронов является шар (отсюда и их название – от слова кватара, что означает шарик). Кватароны имеют некристаллическое строение и нежесткую структуру. Структурные единицы (атомы или молекулы) в кватаронах связаны обменными силами. Размеры кватаронов зависят от пересыщения среды. Предельный их размер определяется из условия $\Delta G = 0$. Для электрически нейтральных кватаронов, согласно формуле (1.4.1) он составляет 4δ . Кватароны при $r > 4\delta$ трансформируются в обычные кристаллические зародыши. При $r < 4\delta$ они остаются аморфными.

Следовательно, условие $r = 4\delta$ определяет геометрическую границу между миром кристаллов и некристаллических образований.

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, кристаллизация которых приводит к формированию всех известных типов и форм наноразмерных кристаллов. Таким образом, суть нового механизма сводится к тому, что *форма нанокристаллов задается еще на докристаллизационной стадии в процессе кватаронной агрегации.*

Рассмотрим некоторые типичные примеры кватаронного дизайна основных конструктивных элементов нанокристаллов и их агрегатов.

Сферический нанокристалл. Элементарный (минимальный) сферический нанокристалл образуется в результате кристаллизации кватарона предельных размеров. 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 $8\delta = 2.4$ 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 (8 δ). 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 радиуса R с центром в начале координат содержится n кватаронов, которое определяется выражением

$$n(R) = \left(\frac{R}{r}\right)^D,$$

то такой агрегат представляет собой фрактал, а параметр D называется фрактальной размерностью. 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.

Наноструктуры углерода. К числу таких структур относятся фуллерены, баррелены и тубулены (нанотрубки). Наиболее известен

фуллерен углерода C_{60} , в котором атомы располагаются на идеальной сферической поверхности радиусом 0.357 нм и образуют структуру усеченного икосаэдра (Kroto, 1993). Образование кватаронов фуллеренового типа – это неизбежное следствие нейтрализации зарядов на поверхности кватаронов радиусом до 2δ (Асхабов, Галиулин, 1998). Для таких кватаронов нулевая энергия образования возможна только при наличии внутренней поверхности. *Фуллерен – это частный случай однооболочечного кватарона*, когда атомы располагаются только на поверхности и образуют жесткую структуру. Поскольку предельный радиус нейтрального кватарона равен 1.2 нм, то максимальный теоретически возможный радиус фуллерена не может превышать это число. Однако образование таких огромных фуллеренов маловероятно, т.к. предельные кватароны должны будут иметь несколько оболочек.

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 (Чернозатонский и др., 1998) 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 сформировавшихся частицах. Форма и оболочечная структура наночастиц углерода задается еще на кватаронной (переходной) стадии их образования. Это же относится и к фрактальной структуре фуллерита, о котором недавно сообщалось (Золотухин и др., 1998). Квазизжидкий характер кватаронов объясняет и возможную деформированность образующихся углеродных наноструктур.

Макромолекулярные и белковые наноструктуры. Совершенно обычны сферические, волоконные, трубчатые, спиральные структуры для макромолекул и макромолекулярных биологических объектов: белков, бактерий, вирусов и т.д. (Современная ..., 1979). Уникальные нанобразования весьма разнообразной морфологии были недавно 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) (Brooks at all, 1998), “мерцающие кластеры” (Попов и др., 1996) и другие изменчивые вторичные структуры (Fersht, 1993) 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. Как и следовало ожидать, они имеют икосаэдрическую форму (Klug and Finch, 1965). 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, макромолекулярные наноструктуры существенно крупнее и имеют в большинстве своем некристаллическое строение. Для их морфогенезиса важно не то, что размеры структур могут выйти за пределы наноуровня, а то, что основное свойство нанообразований, а именно – чрезвычайно высокая доля вещества в поверхностном слое в общем объеме частиц сохраняется. Она равна

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{3\delta}{r} - \frac{3\delta^2}{r^2} + \frac{\delta^3}{r^3},$$

где r – радиус частицы. До тех пор, пока $\Delta V/V$ будет больше 15–20 %, частицы можно рассматривать как наночастицы. Для предельного кватарона при $r = 4\delta$ имеем $\Delta V/V = 57.8$ %. 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, 1998) по чисто морфологическим признакам не может быть решена в силу фундаментальной схожести на наноуровне морфологии биогенных и абиогенных объектов.

1.5. АДСОРБОФИЗИЧЕСКИЕ ПОЛЯ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ

В процессе изучения приповерхностной области минералов и способов ее модификации (активации) возникла необходимость сфокусировать исследования на тонкодисперсных 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 представляют системы газ-минерал, в которых адсорбифизические поля влияют на приповерхностную область кристалла (в случае с мелкими и тонкими частицами – на весь образец).

Влияние адсорбифизических полей в тонкодисперсных 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. Рассмотрим адсорбоэлектростатические поля тонкодисперсных минеральных систем (тмс).

Нарушение адсорбционно-десорбционного равновесия приводит к образованию поверхностного нескомпенсированного заряда Q_s . Согласно развиваемым в настоящее время представлениям в роли регу-

лятора 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). 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

$$V_v^-(x) + V_v^+(x) = \Delta E_v,$$

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

$$\rho_s + \int_0^\infty \rho_v(x) dx = 0, \quad (1.5.1)$$

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

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

где χ – диэлектрическая проницаемость частиц кристалла.

Если $V^+ = V^+(\chi)$, то

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

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

Следовательно,

$$\int_0^\infty \rho(\chi) d\chi \sqrt{\frac{\chi}{2} \int_{V_s^+}^{V_v^+} \rho(V^+) dV^+} = R(T, V_s^+, V_v^+).$$

Тогда (1.5.1) можно переписать как

$$\rho_s(P, T, V_s^+) + R(T, V_s^+, V_v^+) = 0. \quad (1.5.2)$$

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^+ , уравнение (1.5.2) устанавливает функциональную зависимость между двумя этими 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. 1.5.1). Положительное зарядение поверхности частиц ($Q_s > 0$) приводит к обогащению приповерхностного слоя электронами и обеднению его дырками, а отрицательное зарядение поверхности ($Q_s < 0$) вызывает обогащение приповерхностного слоя дырками. Таким образом, можно повлиять на проводимость в приповерхностной области кристалла или даже изменить ее на противоположный тип, а у мелких частиц кристалла для всего образца.

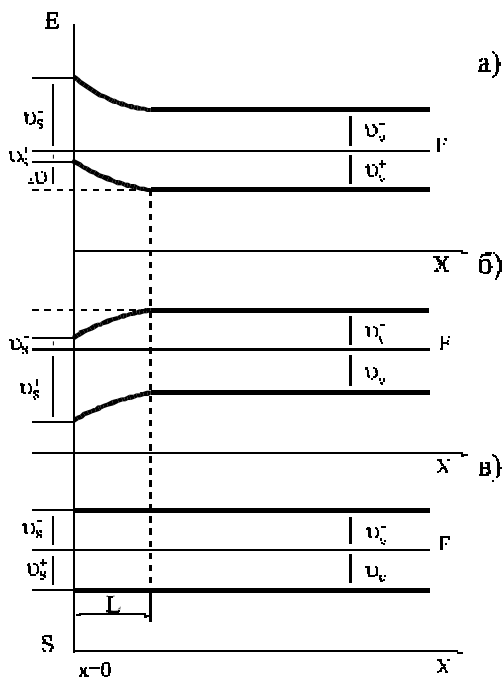
Следует отметить, что одни и те же частицы могут играть роль и доноров, и акцепторов. Это происходит, например, в том случае, когда наряду с адсорбцией идет растворение адсорбированного вещества в кристалле. Рассмотрим взаимодействие поверхности оксида цинка с кислородом. Адсорбированные атомы кислорода 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 ($T = 110\text{ K}$) 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.

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 механизма зарядки частиц, возникающего при соприкосновении с заряженным электродом, и за счет десорбции ОН-групп на поверхности частиц образуется заряд

Рис. 1.5.1. Связь между энергетическими зонами в объеме и на поверхности кристалла соответствующем: а) отрицательному заряду частиц; б) положительному заряду поверхности; в) нейтральной поверхности.



$$Q^+ = Q_i^+ + Q_s^+,$$

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

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

$$F_i = q_i \cdot E.$$

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

$$F = Q \cdot E, \quad (1.5.3)$$

$$F \geq mg, \quad (1.5.4)$$

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

Тогда

$$Q = mg/E.$$

При десорбции ОН-групп на поверхности частиц образуется положительный заряд $Q_s^+ = \sum_{i=1}^N q_{si}$ (q_{si} – заряд на поверхности одной час-

тицы) 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

$$F = (Q_i^+ + Q_s^+) \cdot E. \quad (1.5.5)$$

Из уравнений (1.5.3), (1.5.4) и (1.5.5) 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. *Const* для частиц определенного размера будет разной для разных минералов.

При повышении температуры вакуумирования тонкодисперсных минеральных систем наблюдается частичная дегидратация поверхности. Полностью дегидроксилированный образец 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 перекрывании поверхностных связей, что вызывает различные релаксационные процессы и реконструкцию поверхности. По мере дегидроксилирования поверхности тонкодисперсных минеральных систем количество основных центров на поверхности может первоначально увеличиваться, а затем уменьшаться. Состояние гидроксильного покрова тмс влияет на формы адсорбции молекул.

Адсорбофизические поля проявляют себя особым образом в случае взаимодействия простых молекул газовой фазы с фотоиндуцированными дырочными центрами типа $\underline{O}^-$, при этом на ряде оксидсодержащих тонкодисперсных 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 молекул газовой фазы с фотоиндуцированным дырочным центром происходит реакция диссоциации, например

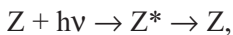


Избыточная энергия при диссоциативной адсорбции определяется:

$$Q_{\text{адсСН}_4} + Q_{\text{адсСН}_3} + Q_{\text{обрОН}} = Q_{\text{дис.адс}} + E_{\text{воз}},$$

где $Q_{\text{адсСН}_4}$ – энергия, выделяющаяся при диссоциативной адсорбции СН_4 , $Q_{\text{адсСН}_3}$ – энергия адсорбции радикала на поверхности, $Q_{\text{обрОН}}$ – энергия, выделяющаяся при образовании ОН-групп на поверхности, $Q_{\text{дис.адс}}$ – энергия диссоциативной адсорбции метана.

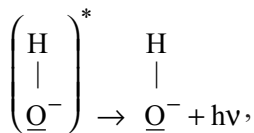
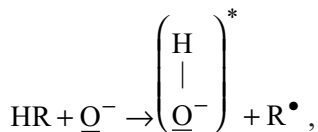
Энергия возбуждения $E_{\text{воз}}$ может идти либо на возбуждение центра люминесценции



либо на возбуждение комплекса, состоящего из активного центра и адсорбированной молекулы.

Результаты проведенных исследований фотоиндуцированной адсорболоминесценции (ФИАЛ) (Котова, 1992) позволили предположить, что коротковолновая часть спектра принадлежит ОН-группам (рис. 1.5.2), так как при увеличении гидроксильного покрова оксида в результате реакции (1.5.6) наблюдается возрастание интенсивности ФИАЛ в синей области, в то же время кислород наиболее активно “тушил” эту часть спектра. В работах (Котова, 1992; Андреев, Котельников, 1974) также отмечалось, что высвечивание групп ОН наблюдалось в синей области (для BeO , MgO , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 , Zn_2O_3).

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



что сопровождается люминесценцией тмс.

В спектре ФИАЛ есть полосы, характерные для фотолюминесценции тмс, следовательно, можно предположить существование каналов

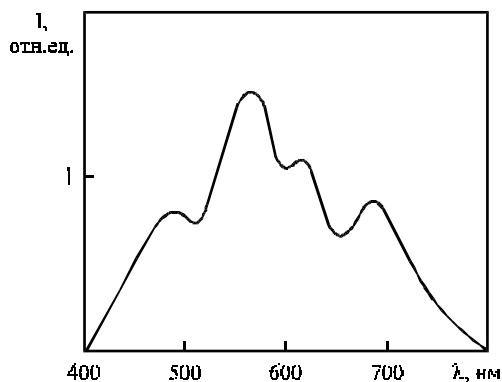
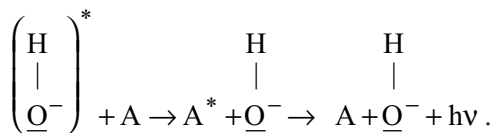


Рис. 1.5.2. Фотоиндуцированная адсорболомлюминесценция НР-тонкодисперсная минеральная система

передачи избыточной энергии, которая выделяется при адсорбции молекул типа НР твердому телу, например:



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



Существует аналогичное влияние адсорбофизических полей тмс 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_s , практически не затрагивая объемную составляющую 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 (ильменит, гематит, магнетит) 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. Причем 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 (или окисление с участием электронов, имеющих неосновное направление спина) должно привести к возрастанию поверхностного магнитного момента. Очевидно, 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.

Обнаружено, что для широкозонных оксидсодержащих тмс не характерно дефектообразование в объеме кристалла в регулярной решетке за счет распада низкоэнергетических возбуждений, как это происходит на галогенидах щелочных металлов. Вместе с тем, эти процессы имеют место на поверхности даже таких кристаллов. Наличие дефектообразования в регулярных и собственно-дефектных участках поверхности наблюдали на ряде тмс (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.

В заключение следует отметить, что адсорбтофизические поля проявляют себя заметным образом (т.е. становятся соизмеримыми, скажем, с электрическими) при достаточно малых размерах кристаллов, для которых $V/S \leq L$, где S – площадь поверхности, V – объем кристаллов, L – длина экранирования (обычно $L \approx 10^{-4} - 10^{-5}$ см).

Глава 2

МИКРОМИНЕРАЛЫ И НАНОМИНЕРАЛЫ

2.1. НАНОМИНЕРАЛОГИЯ ПЛАТИНОИДОВ, ГЕОХИМИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ

Платина нетрадиционное сырье для Севера Урала и Тимана. Но и это 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.Печора. Обнаружено 26 минералов и их разновидностей, главными среди которых, встречающихся 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 так же установление такого же пояса на Тимане. В наиболее заметных количествах минералы платины встречены в двух россыпях реки Пелинчицей (Кожимский район) и реки 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, прогнозные ресурсы которых могут быть оценены в несколько тонн (Макеев, 1996).

Большой интерес вызывают твердые включения минералов платиновой группы (МППГ) в Fe-Pt-сплавах, обнаруженные нами при изучении зерен платиноидов на растровом электронном микроскопе с энергодисперсионной приставкой. Включения позволяют более точно установить парагенетическую ассоциацию МППГ, выявить данные об эволюции составов МППГ, важные для построения эволюционных рядов платиноидов. Сведения о видовом и химическом составе включений в МППГ 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 производилась 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, они 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 из примерно 60 элементарных ячеек. Вся картина – это свидетельство распада твердого раствора природного сплава (Pt, Fe, Ir, Os) на два самостоятельных минерала – изоферроплатину (Pt_2Fe) 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.

Таблица 2.1.1

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

Os	Ir	Pt	Rh	Ru	Pd	Fe	Ni	Cu	Σ	Минерал
0.97	18.40	68.22	1.2	0.5	0.6	10.5	0.16	0.72	101.28	Ir-Pt ₂ Fe
92.79	2.86	1.95	1.0	3.4	0.6	0	0.05	0.13	102.72	Осмий
54.33	40.68	0.55	0.1	3.3	0.1	0.6	0.09	0.54	100.32	Иридосмин
20.19	76.47	0.82	0.3	1.1	0.2	0.5	0.06	0.76	100.50	Иридий
15.36	70.82	10.26	3.0	1.0	0.8	0.3	0.03	0.66	102.32	Rt-иридий
24.68	69.83	2.86	0.4	1.2	0	0.4	0.11	1.05	100.49	Осмирид
18.72	53.69	23.01	2.1	1.1	0.4	1.5	0.03	0.72	101.31	Pt-осмирид

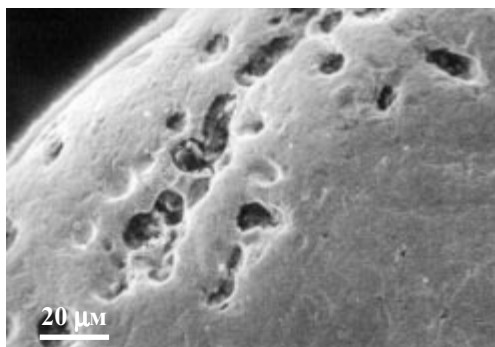


Рис. 2.1.1. Включение самородного осмия в изоферроплатине, россыпь р. Косью, Вересово-борский массив, Средний Урал. Снимок в характеристическом излучении $M_{\alpha}Pt$.

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 в силах 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 Р, 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 нередко пустоты и каверны, как в губчатой платине (рис. 2.1.2).

Рис. 2.1.2. Зерно губчатой Феплатины (россыпь р.Кожим). Каверны в платине – это следы от “испарившегося” в процессе метаморфизма (при $T > 600^{\circ}C$) самородного осмия.



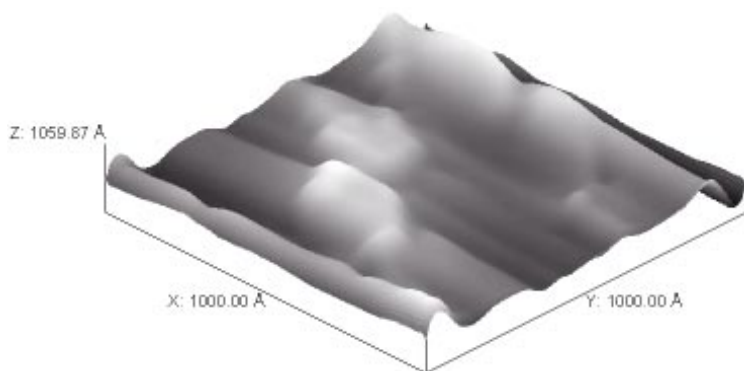


Рис. 2.1.3. Электронно-микроскопическое изображение распада твердого раствора изоферроплатины и самородного осмия (россыпь Кыввож, Средний Тиман). Туннельный микроскоп, операторы Е.Голубев и В.Радаев.

Известен факт высокой летучести Ir и Os при температурах выше 600°C. 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 объяснять 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 1360 ± 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 реки 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 обусловлен разновозрастностью их источников: соответственно концентрически-зональных платиноносных ультрабазитовых массивов уральско-алаянского типа и альпинотипных хромитовых массивов.

Таблица 2.1.2

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

Возраст (Т), млн. лет	Отношение изотопов $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	Возраст (Т), млн. лет	Отношение изотопов $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
<i>Рутений, осмий и иридий</i>			
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		
<i>Изоферроплатина</i>			
1090±33	0.1199±6	520±16	0.1238±5
880±26	0.1226±15	430±13	0.1244±11
690±21	0.1226±14	400±12	0.1246±12

Наиболее молодым оказался возраст МПГ из аллювия рек Полярного Урала (рр. Елец и Лонгот-Юган), питающихся вблизи альпино-типных 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,

Таблица 2.1.3

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

Возраст (Т), млн. лет	Отношение изотопов $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	Возраст (Т), млн. лет	Отношение изотопов $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
<i>Осмий и иридий</i>		<i>Рутений</i>	
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
<i>Изоферроплатина</i>			
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

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

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. 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, интерметаллиды 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 от долей до нескольких десятков микрон.

Изучая на микрозонде образцы хромовых руд Лагортинского проявления Войкаро-Сынинского массива, расположенного в 150 км к юго-востоку от г. Воркуты, в тонком серпентиновом прожилке в густовкрапленной хромитовой руде, среди мелких включений других акцессор-

ных минералов было встречено три серебряных минерала, размерами от 2 до 40 мкм. Среди них многочисленные мелкие включения самородного серебра, сульфида серебра – акантита (Ag_2S) и одно изометричное почти квадратное зерно (рис. 2.2.1) серебро-индиевой фазы необычного состава, размером 3 мкм (Макеев и др., 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 ($U = 15 \text{ кВ}$, $I = 1 \text{ нА}$, $t = 50 \text{ с}$, аттестованные эталоны чистых металлов, оператор В.Н. Филиппов). Химический состав этого зерна состоял всего из двух элементов – 67 % In и 33 % Ag. 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). Из их работ известно, что в системе Ag-In существует несколько фаз (a, b, g, j, e) постоянного состава, в том числе g-фаза (Ag_2In) и j-фаза (AgIn_2), которые являются интерметаллидами с узкой областью гомогенности (рис. 2.2.2). j-фаза (AgIn_2) имеет тетрагональную объемноцентрированную структуру типа CuAl_2 с параметрами $a = 6.881 \text{ \AA}$, $c_0 = 5.620 \text{ \AA}$, $c/a = 0.8167$. Плотность j-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 пропорциях 1:2, в атмосфере гелия, в течение 15 минут, при температуре 1000°C (рис. 2.2.3). Один образец был отожжен в течение суток при температуре 160°C (рис. 2.2.4). При этом размер g-фазы (Ag_2In) увеличился, а j-фазы

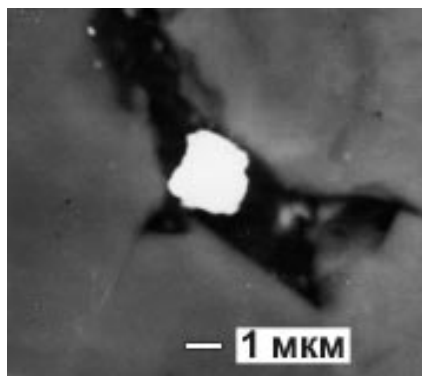
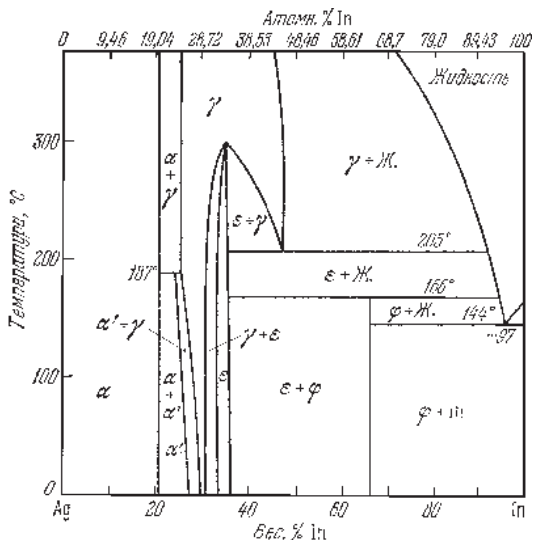


Рис. 2.2.1. Зерно новой природной фазы AgIn_2 в серпентинитовой жилке.

Рис. 2.2.2. Диаграмма состояния системы In-Ag (Вол, Коган, 1976).

(AgIn_2) остался прежним. Кроме того, фаза AgIn_2 была получена напылением в вакууме 10^{-5} мм.рт.ст. на покровное стекло и представляла из себя множество сливающихся шаров фазы AgIn_2 в остаточном серебре, размерами до 0.3 мкм. Как видно на рис. 2.2.3, 2.2.4, γ -фаза (AgIn_2) располагается по краям β -фазы (Ag_2In), между которыми находится In.



Проведенные рентгеновские и микрозондовые анализы состава сплавов подтвердили синтез AgIn_2 . Расчет рентгенограмм дал следующие структурные параметры фазы AgIn_2 , $a_0 = 6.890 \pm 0.009$ Å, $c_0 = 5.614 \pm 0.006$ Å. Пространственная группа $I4/mcm$, $Z=4$, $\rho_{\text{рас.}} = 8.45$ г/см³, температура плавления 160°C.

Измеренная методом микробюреток плотность образцов составила: не отожженного $\rho = 8.39 \pm 0.09$ г/см³, отожженного $\rho = 8.21 \pm 0.09$ г/см³ (эталон чистый кварц $\rho = 2.65$ г/см³).

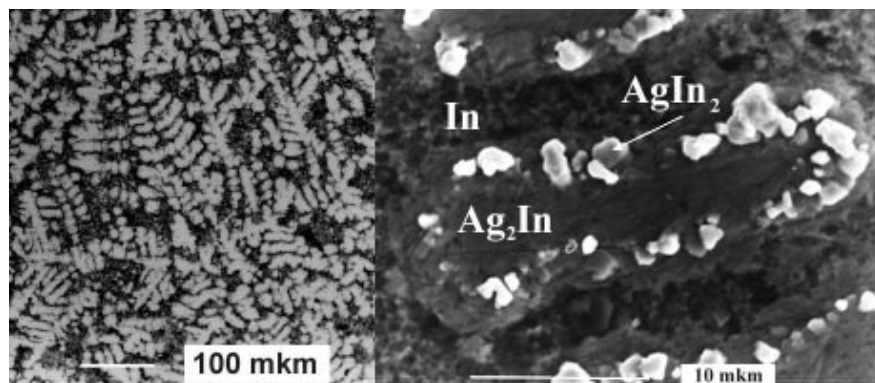


Рис. 2.2.3. Сплав серебра и индия в пропорции 1:2.

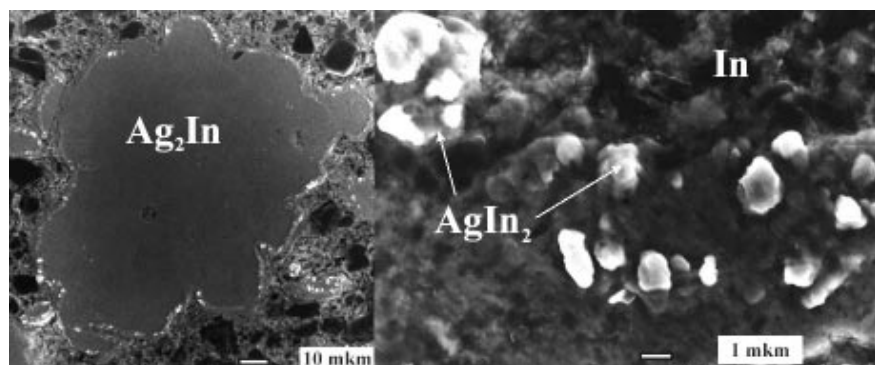


Рис. 2.2.4. Отожженный сплав серебра и индия в пропорции 1:2.

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 металлического In показали результаты, отличающиеся от справочных – она составила 6 кгс/мм^2 . Это более правильно, поскольку индий легко царапается ногтем, его твердость приближается к твердости талька.

Дисперсия отражательной способности (R) изучалась на спектрофотометре МСФП-2. Условия съемки: 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} ат.), толщиной 600 и 1200 Å. При этом значения (R) препаратов обеих пленок совпали в области длин волн 500–800 нм, а в области 380–480 нм спектра отличаются. Пленка толщиной 1200 Å имела значения коэффициентов отражения на 1–3 % больше пленки 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 так же носит аномальный характер (рис. 2.2.5).

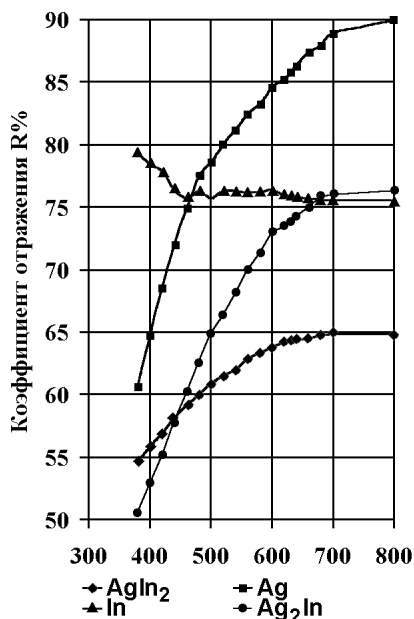


Рис. 2.2.5. Спектры отражения фаз Ag_2In , AgIn_2 и металлов Ag , In .

В диагностических целях изучалась реакция фазы AgIn_2 , которая была получена методом напыления, со стандартными реактивами. Было выявлено, что фаза AgIn_2 растворяется в кислоте HNO_3 , “царской водке” и в 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. Генетикоин-

формационное значение находки фазы AgIn_2 в хромовой руде определяется тем, что она косвенно определяет температуру серпентинизации хромовых руд ниже 160°C .

2.3. МИКРО- И НАНОСТРУКТУРА МИКРОИНДИВИДОВ АЛМАЗОВ ИЗ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД

Алмазы метаморфических пород известных проявлений характеризуются микроскопическими размерами, обычно не превышающими 1 мкм^* . Средняя крупность алмазов Кумдыкольского месторождения составляет $20\text{--}50\text{ мкм}$. Величина размерности индивидов определяется особенностями их генезиса, который, по всей видимости, связан в большей степени с процессами быстрой кристаллизации алмазов в так называемых метастабильных условиях (Шумилова, 1996; Екимова и др., 1992).

*Анализ проведен на примере алмазов Кумдыкольского месторождения как наиболее изученного, данные по минералогии алмазов других подобных объектов весьма ограничены.

Для алмазов данного месторождения характерны два механизма кристаллизации – нормальный и послыйный. При реализации обоих образовались в значительной степени дефектные кристаллы, в первом случае образующие микроблочные радиально-волокнистые агрегаты, а во втором – индивиды с плохо заполненными слоями. Вследствие чего и те, и другие проявляют признаки сильно напряженных кристаллов.

Радиально-волокнистые агрегаты были детально изучены на примере кристаллов кубического и кубического комбинационного габитуса (Надеждина и др., 1990; Мартовицкий и др., 1987), однако подобный механизм кристаллизации вероятно свойственен и многочисленной группе других морфологических разновидностей кристаллов округлого и комбинированного габитуса, а также отдельным разновидностям скелетных образований вершинных и реберных форм.

Алмазы кубического габитуса представляют собой блочные монокристаллы с разориентировкой кристаллитов $10\text{--}20^\circ$ (до 1°). В целом они характеризуются наличием нескольких ростовых зон, количество которых с уменьшением размеров уменьшается. Для наиболее крупных индивидов свойственны три зоны роста.

Центральная часть представлена наиболее совершенным ядром в виде куба со слабо проявляющимся секториальным строением и имеет меньший параметр решетки относительно периферийных частей. Следующая зона имеет явно выраженную волокнистую текстуру, причем разориентировка волокон между собой, которая составляет $15\text{--}20^\circ$, значительно превышает величину разориентировки кристаллитов. В.П.Мартовицкий обнаружил интересную особенность. Волокна в данных кристаллах расщепляются не по кристаллографическим направлениям, а только по направлениям роста, что является их существенным отличием от кимберлитовых алмазов подобной морфологической разновидности.

Кристаллы комбинационного кубического габитуса проявляют отчетливо выраженное зонально-секториальное строение. Центральная часть также представлена ядром в форме относительно правильного куба и также с относительно меньшим параметром решетки. Секториальное строение проявлено в виде слабой разориентровки – до $30''$. От алмазов кимберлитового генезиса с секторами роста $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ отличаются неполным заполнением объема кристалла этими секторами (Мартовицкий и др., 1987).

Использованные Н.Д.Надеждиной и В.П.Мартовицким методы исследований (рентгеновская секционная топография) позволили оценить особенности строения кумдыкольских алмазов с разрешением порядка первых микрон, что однако не исключает наличие в них и других более тонких особенностей строения.

Плоскогранные кристаллы представлены скелетными и полнотелыми образованиями октаэдрического габитуса, причем последние являются, по-видимому, наиболее совершенными кристаллами, но имеют весьма подчиненное распространение.

Скелетные алмазы 13-гранной разновидности октаэдра (рис. 2.3.1), являющиеся одним из наиболее распространенных типов на Кумдыкольском месторождении, были изучены нами методами рентгеноструктурного анализа, ИК и КР-спектроскопии, что позволило оценить более тонкие особенности их внутреннего строения (Шумилова, 1996).

В целом было установлено, что алмазы данной разновидности характеризуются значительным несовершенством внутреннего строения, которое выражается в наличии большого количества рентгеноаморфной составляющей во всех зернах, преобладающей упорядоченностью преимущественно в одном направлении и присутствии других углеродных фаз.

По оптическим характеристикам среди алмазов 13-гранной разновидности октаэдра выделяются три группы: травянисто-зеленые, желтоватые и практически бесцветные. Как оказалось, алмазы данных групп отличаются между собой не только внешне, но имеют существенные различия и во внутреннем строении.

Алмазы травянисто-зеленой окраски и образуют тесные сростания с графитом, хорошо обнаруживаемом при оптических исследованиях. По данным рентгеноструктурного анализа они характеризуются наиболее совершенной структурой и наименьшим межплоскостным расстоянием (111) – 2.04–2.05 Å.

Желтоватые алмазы не образуют тесных сростаний с графитом, заметных визуально. Объекты данной группы характеризуются несколько повышенным $d_{(111)}$ – до 2.06 Å.

Практически бесцветные алмазы также не образуют видимых сростаний с графитом и при этом являются наиболее рентгеноаморфными объектами, основное межплоскостное расстояние колеблется от 2.06 до 2.12 Å, многие зерна практически полностью рентгеноаморфны. Для этой разновидности алмазов характерна пигментация, которая яв-

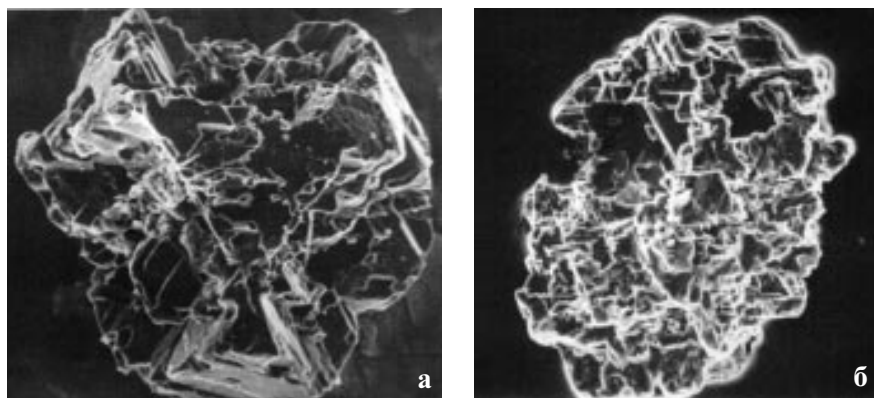


Рис. 2.3.1. Скелетные зерна алмазов 13-гранной разновидности октаэдра: а – форма, близкая к идеальной, б – форма, искаженная полицентричным ростом.

ляется оптическим проявлением структурной неоднородности данных объектов.

Несмотря на внешнее отсутствие включений графита, многие зерна алмазов на рентгенограммах проявляют значительное присутствие графитовой фазы (иногда в количественном отношении более половины), а также наличие других углеродных фаз – чаоита, карбинов, редко лонсдейлита, графита кубического.

Исследования с помощью ИК-спектроскопии подтвердили значительное несовершенство структуры алмазов данного типа и показали отсутствие полос поглощения, свойственных алмазу.

Детальные исследования скелетных алмазов рентгеновскими дифракционными методами показали, что они характеризуются упорядоченностью преимущественно в одном направлении [111], что, по всей видимости, должно обуславливать их слоистое внутреннее строение, причем внутри слоев проявляется беспорядок (рис. 2.3.2, 2.3.3) (Шумилова, 1996). Подобная структура может возникнуть в результате быстрой кристаллизации по механизму изолированного зародышеобразования с последующей коалесценцией островков (Кукушкин, Сакало, 1994).

В связи с перечисленными особенностями скелетных алмазов возникает вопрос о правомерности формального отнесения их к собственно алмазу как к минеральному виду. При этом следует отметить, что исследованные минералогические объекты обладают большинством минералогических диагностических признаков алмаза – твердость, плот-

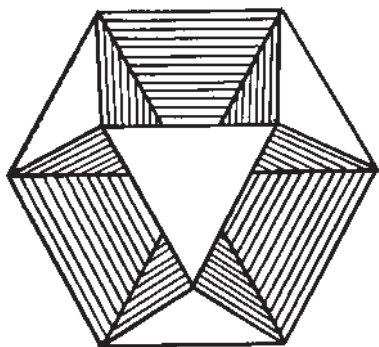


Рис. 2.3.2. Схематическое изображение слоистой структуры скелетного кристалла алмаза.

ность, блеск, показатель преломления, химическая стойкость, согласно которым правомочность их определения как алмазов не вызывала сомнения.

По этой причине мы были вынуждены проверить химический состав данных объектов и прибегли к более

чувствительному методу исследования структуры – спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия), позволяющей рассматривать вещество на молекулярном уровне.

Уточнение химического состава было проведено с помощью микрозонда (аналитик В.Н.Филиппов). В результате этого было установлено, что исследованные объекты в действительности являются чисто углеродными образованиями.

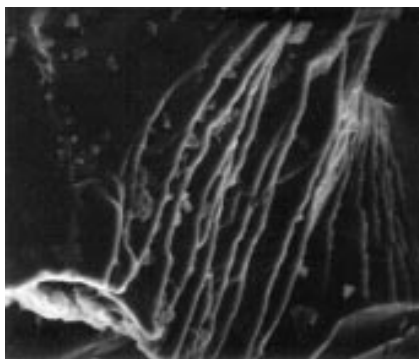
Согласно данным КР-спектроскопии объекты первых двух групп дают хорошие спектры, соответствующие алмазной фазе (рис. 2.3.4а), иногда с проявлением других углеродных фаз. В частности, в одном из образцов было обнаружено присутствие фуллерена.

Зерна из третьей группы характеризуются совместным нахождением как алмазной, так и аморфной, графитоподобной составляющей в разных соотношениях (рис. 2.3.4б, в). То есть рентгеноаморфные скелетные алмазы 13-гранной разновидности октаэдра на самом деле представлены алмазной фазой, находящейся в совокупности с аморфной, иногда графитоподобной, матрицей.

Учитывая разрешающую способность дифракционных методов, крупность алмазных кластеров составляет менее 100 Å.

В заключение можно сделать следующие выводы.

Рис. 2.3.3. Участок свежей поверхности скола одного из кристаллов скелетных алмазов.



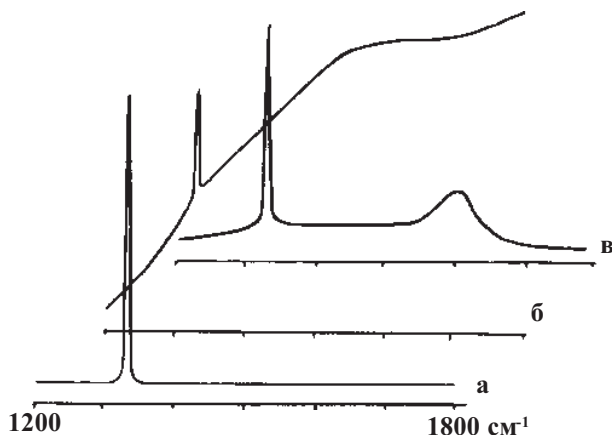


Рис. 2.3.4. КР-спектры скелетных алмазов: а – с хорошо упорядоченной структурой ближнего порядка, б – с большим количеством аморфной составляющей, в – с графитоподобной составляющей.

1. Микрокристаллы алмазов из метаморфических пород характеризуются наличием элементов микро- и наноструктур, которые в значительной степени определяют в целом их внутреннее строение и физические свойства.

2. К микроэлементам структуры данных алмазов можно отнести микроблочность, микрозональность, секториальность.

3. Нанозементами структуры алмазов в данном случае являются кластеры размерами менее 100 Å.

4. Использование наноструктурного подхода к изучению рентгено-аморфного вещества позволило охарактеризовать исследованные скелетные объекты как действительно алмазные. То есть, несмотря на отсутствие алмазной кристаллической структуры дальнего порядка, изученные скелетные образования имеют упорядоченность алмазного характера ближнего порядка.

5. Часть объектов, содержащих аморфное вещество, можно рассматривать как кластерные алмазные объекты со стеклообразной матрицей.

6. Кубические кристаллы алмазов по сравнению со скелетными образованиями из метаморфических пород характеризуются большей размерностью структурных единиц, что, по всей видимости, свидетельствует о более спокойной обстановке их образования.

2.4. МИКРОЗОЛОТО: ПРОБЛЕМЫ МИНЕРАЛОГИИ И ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ

Одним из негативных факторов, сдерживающим увеличение добычи золота, является то, что зачастую значительная часть современных и 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: Щугорский 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 специфичных золотоносных объектов. Так, на Приполярном Урале в золоторудном проявлении Чудное более 50 % золота представлено частицами менее 50 мкм (Корякин, 1997) (рис. 2.4.1).

Отличительной особенностью мелкого и ультратонкого золота является его плавучесть. В этой связи не исключено, что данные о granulometricком составе россыпного золота, извлеченного с помощью гравитационных методов, не соответствуют действительности, так как значительная часть золота указанных классов смывается при промывке. В.В.Тутовым (Туров, 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.В. Прусс (Прусс, 1987) отмечает, что на Чукотке имеется большое количество россыпей, в которых мелкое золото составляет 80–85 % от общих запасов, а в хвосты уходит до 40 % от его общего количества.

Проведенные нами исследования по обогащению мелкого 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 золотин, попадающих в концентрат, преимущественно изометричная, в то время как в хвосты и промпродукт уходят золотины пластинчатой (рис. 2.4.2а) и лепешкообразной формы.

С целью улучшения извлекаемости золота был разработан метод его изометризации (Остащенко, Усков, Тюманок, 1992), основанный

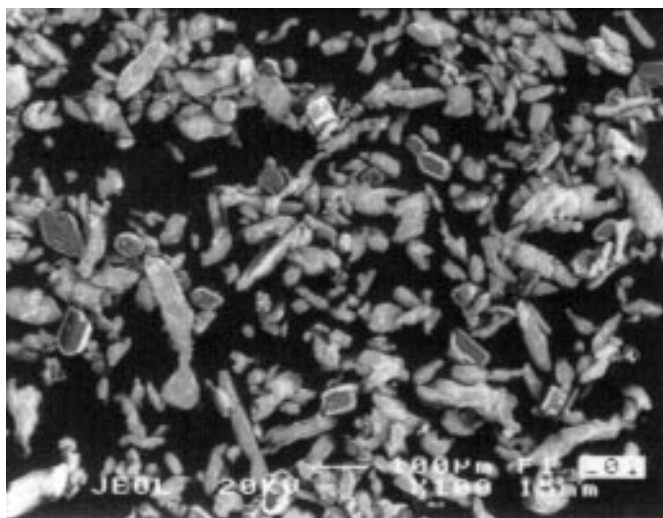


Рис. 2.4.1. Ультратонкое золото проявления Чудное.

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 приведена на рис. 2.4.2а–е.

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. 2.4.3) и алланите (рис. 2.4.4). Количество тонкого золота размером 1–10 мкм вполне сопоставимо с количеством более крупных выделений золота. Частички золота погружены в минеральную матрицу и экранированы ею от окружающих минералов. В силу этого подобное золото относится к так называемому “упорному” золоту (Совершенствование ..., 1989). В упомянутой работе К.А.Брик с соавторами пришли 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 Чудное, выполненных пробирным анализом и путем растворения породы в плавиковой кислоте, показало, что пробирный анализ занижает содержание золота как минимум в 2.5 раза.

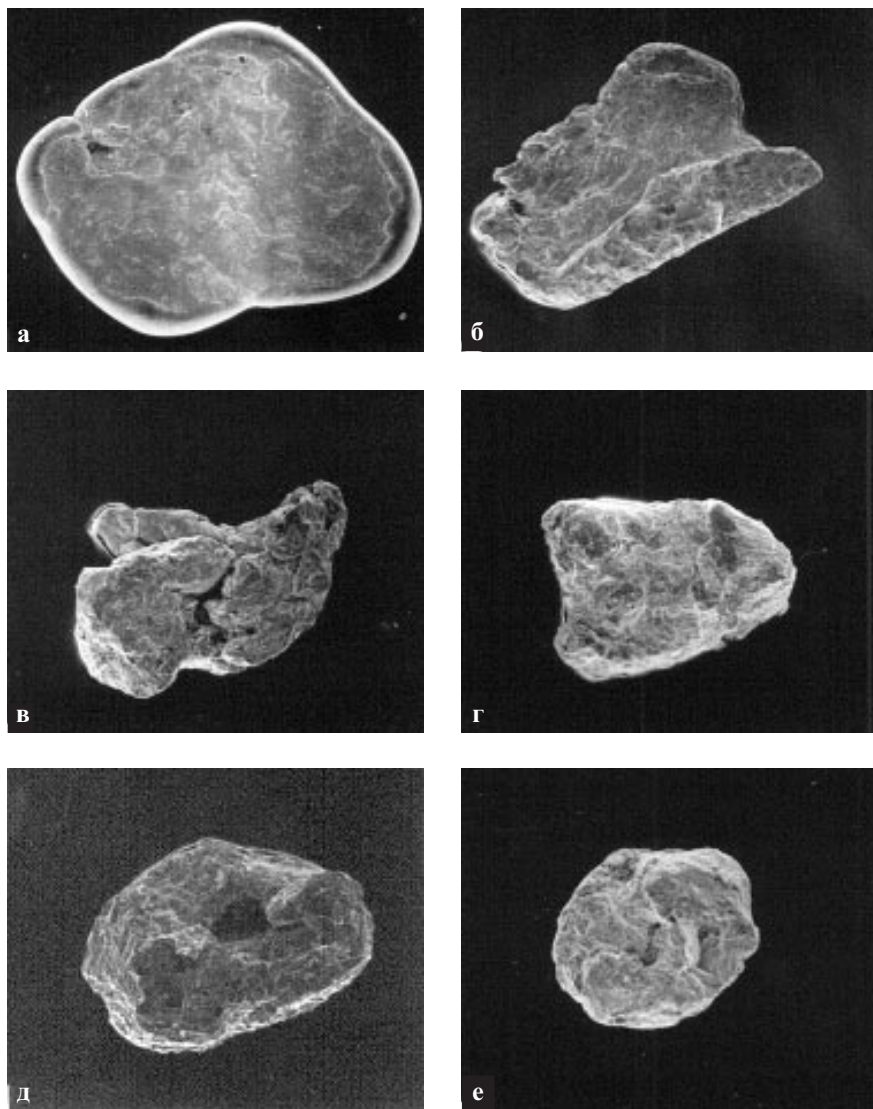


Рис. 2.4.2. Последовательность изометризации (а–е) пластинчатого золота в роторном дезинтеграторе: а – исходное пластинчатое золото.

Как уже 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 бы-

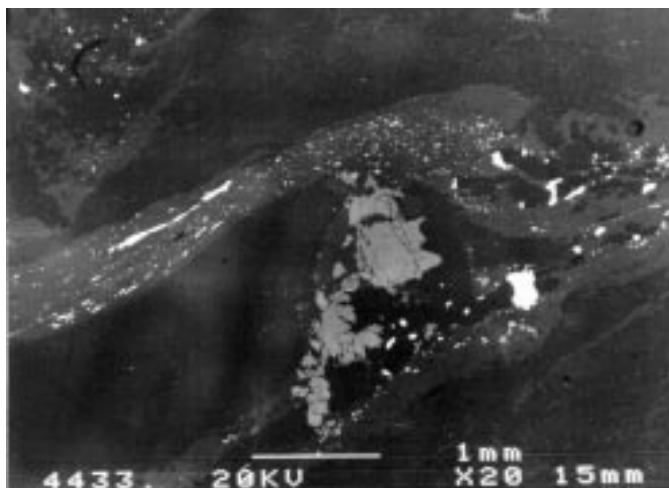


Рис. 2.4.3. Тонкодисперсное золото в фуксите.

ло 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 течении 5–7 минут находились на дне, а затем начинали всплывать. Наблюдение за частицами показало, что к ним не прилипло ни одного пузырька воздуха

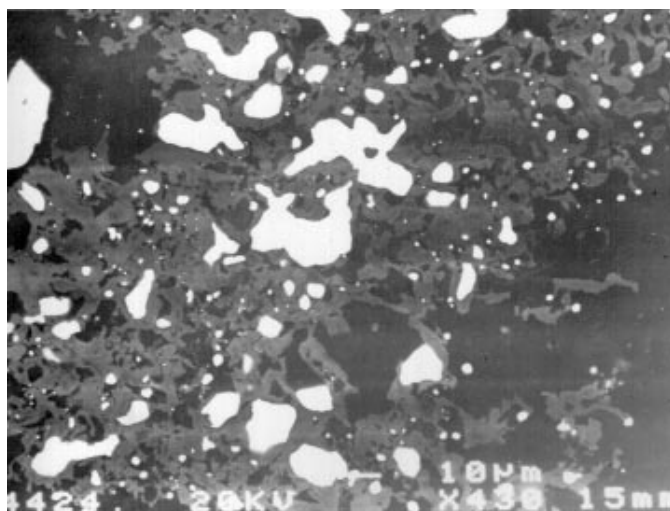


Рис. 2.4.4. Ультратонкое золото в алланите.

(газа). То есть, 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 1.16×10^{-8} до 1.21×10^{-10} мм³, а отношение объема кристаллического золота к аморфному колеблется от 2.06×10^{-6} до 2.08×10^{-9} мм³.

Поверхность золотин была исследована методом АСМ-микроскопии. В результате было установлено, что на наноуровне золото имеет типично кластеритовое строение. Кластеры (рис. 2.4.5) представлены разными по размерам сферическими и эллипсоидальными образованиями (Асхабов, Осташенко, 1998). Размеры кластеров колеблются от 50 до 142 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 слоя, что и служит причиной несмачиваемости золота.

Минералогические особенности коренного золота проявления Чудное позволяют предложить следующую последовательность его обогащения. На первом этапе (предобогащение) отбираются породы обогащенные фукситом. При этом происходит почти десятикратное умень-

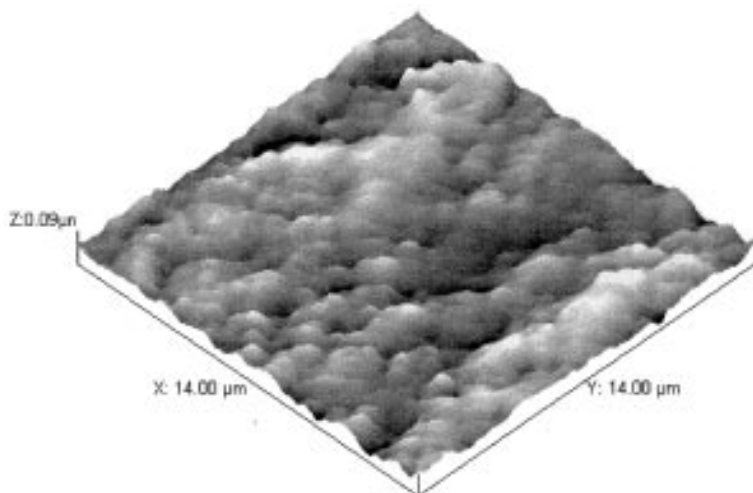


Рис. 2.4.5. Кластерный характер поверхности самородного золота.

шение объема золотосной 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 золото из растворителя можно извлекать ультратонкие частицы путем электрофореза.

Глава 3

МИКРОМИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ

3.1. МИКРОМИНЕРАЛЫ ЗОЛОТОНОСНЫХ РУД ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА

В 1994 году в верховьях руч. Алькесвож (левый приток р. Балбанью, бассейн р. Кожим) на Приполярном Урале В.С.Озеровым было открыто золоторудное проявление Чудное, обладающее специфическими геохимическими и минералогическими характеристиками, что позволило отнести его к совершенно новому типу золоторудных объектов - редкоземельно-золото-палладиевому, тесно ассоциирующему с хромсодержащими слюдами.

Рудопроявление приурочено к центральной части Малдинского эрозионно-денудационного окна на восточном склоне хребта Малды-Нырды. На площади рудопроявления на дневную поверхность выходят рифейские магматические образования основного (базальты) и кислого (риолиты) составов саблегорской свиты (R_3sb). Контакт между породами тектонический (?). В контуре золоторудного проявления Чудное выделяются два обособленных участка – Славный и Людный.

Рудные тела представлены штокверковыми зонами прожилковой минерализации северо-восточного простирания с углами падения 60–70° на северо-запад (Тарбаев и др., 1996; Озеров, 1996; Попов, 1998; и др.).

Золотое оруденение несут непосредственно прожилки, выполненные слюдами зеленого цвета различных оттенков, развивающиеся во вмещающих риолитах. Мощность прожилков колеблется от 0.1 мм до 5–7 см. Макроминерализация имеет относительно простой состав: слюды фенгит-фукситового состава, алланит, самородное золото, минералы палладия (арсениды и стибниты), реже встречаются самородное серебро, сульфиды серебра, апатит, иттротитанит.

При описании минералов, редко встречающихся в рудах и имеющих преимущественно размеры в первые микроны, в первую очередь необходимо рассмотреть интереснейшие образования, наблюдающиеся на

сколах по слоистости фуксита, и названные нами локальными зонами аномальной минерализации. Такое название было дано в связи с тем, что в этих зонах обнаружены многочисленные и разнообразнейшие минералы и химические соединения, большинство которых пока не встречено более нигде.

Основная трудность в исследовании химического состава рассматриваемых зон и минералов, присущих им, заключается в получении сумм анализируемых элементов, редко укладывающихся в необходимые пределы достоверности. Обычно сумма не превышает 90–95 мас.%. Это вызвано в первую очередь тем, что анализируется не полированная поверхность, а естественный скол образца, вследствие чего происходит рассеивание пучка электронов. Сделать полированную поверхность практически невозможно, так как рассматриваемые объекты не являются объемными, а имеют вид тонких примазок. Второй причиной может служить наличие в соединениях неопределяемых микрозондовым анализом карбидов, фторидов и нитратов. Третья причина - размерность большинства минералов (сплавов, химических соединений) измеряется долями и первыми микронами, то есть они соразмерны диаметру пучка электронов (1 мкм) зонда. В силу этого, некоторые анализы являлись не количественными, а качественными, но при этом учитывалось пропорциональное соотношение между элементами при идентификации тех или иных образований.

Зоны аномальной минерализации не пользуются широким распространением и встречены нами только в рудах участка Славный. Макроскопически они выглядят как пятна коричневато-золотистого цвета на темно-зеленом фоне фуксита. По морфологии нами выделено два типа образований. Первый тип имеет очертания почти идеального круга диаметром 1–3 мм, в центральной части обязательно находится пластинка золота. В связи с этим, выделениям такого морфологического типа было дано ассоциативное рабочее название – “пистоны” (рис. 3.1.1). Как правило, такие образования одиночны, но изредка бывают спарены, приобретая общий контур восьмерки. В этом случае обязательно присутствующие золотины относительно крупные и также локализируются в центрах спаренных кругов (рис. 3.1.2). По сравнению с золотинами, находящимися за пределами рассматриваемых зон, они отличаются отсутствием примеси палладия и уменьшением примеси меди почти в два раза (мас.%): Au – 87.11–88.96, Ag – 10.16–11.11, Cu – 0.63–0.85. Иногда в сростках с золотом наблюдается минерал палладия – изомергит.

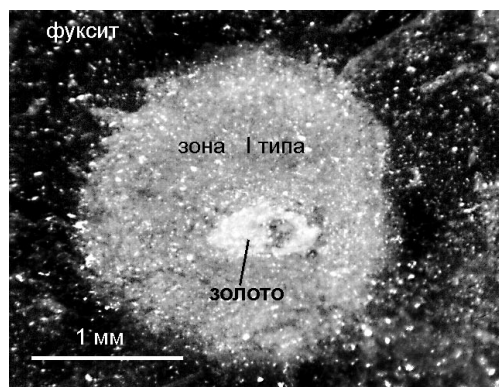


Рис. 3.1.1. Зона аномальной минерализации I типа.

Второй морфологический тип зон аномальной минерализации не имеет таких четких и резких границ, как первый тип, но зоны имеют значительно большие площади развития (первые кв. сантиметры). Другая отличительная черта этого

типа заключается в том, что здесь золото имеет размеры в первые микроны и как бы пропитывает всю зону относительно равномерно (рис.3.1.3). Состав золота аналогичный, и так же встречаются сростки с изомертиитом. Отметим, что самостоятельные микроскопические (1–2 мкм) зерна изомертиита встречены только в этом типе зон.

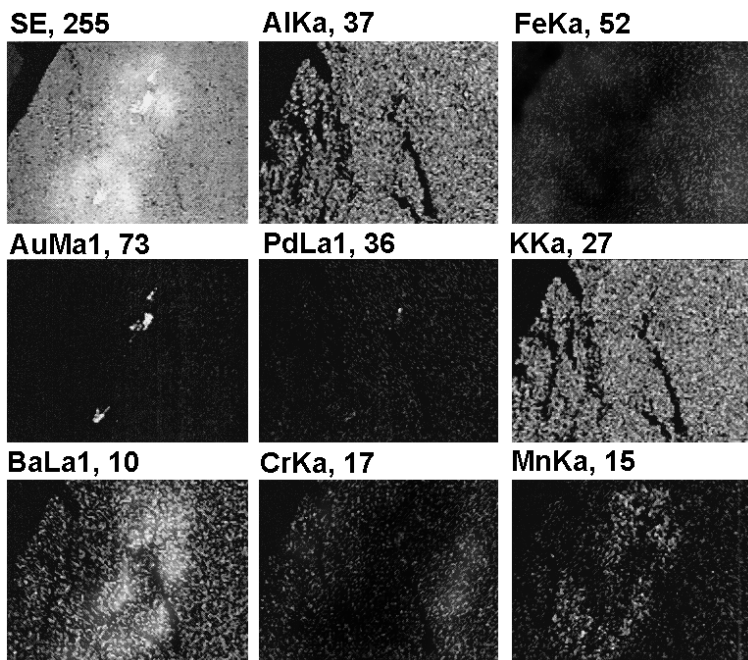


Рис. 3.1.2. Спаренная зона аномальной минерализации I типа в характеристическом излучении.

Глава 3. Микроминеральные ассоциации

Рис. 3.1.3. Зона аномальной минерализации II типа в характеристическом излучении.

При микрозондовом исследовании выявлено, что данные зоны характеризуются особым химическим составом (табл. 3.1.1) и распределением элементов по площади (рис. 3.1.2, 3.1.3).

Из данных табл. 3.1.1 видно, что рассматриваемые зоны явно отличаются повышенными содержаниями большинства элементов, особенно марганца и бария, пониженными – хрома, титана и калия. За пределами

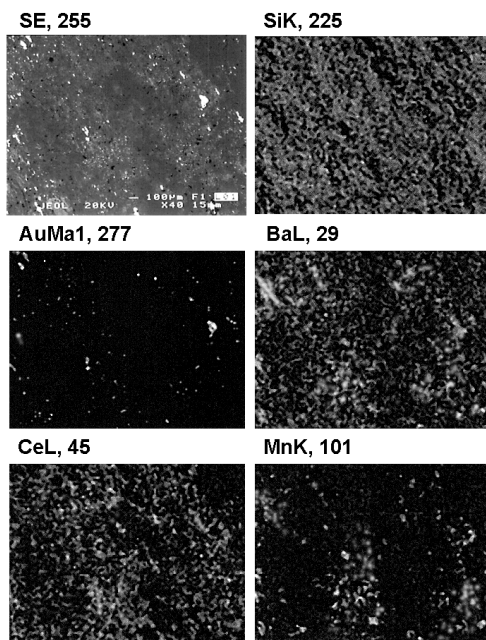


Таблица 3.1.1
Химический состав вещества зон аномальной минерализации
и вмещающей слюдяной матрицы по данным
микрозондового анализа (мас.%)

Компоненты	Содержание	
	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	–

зон не обнаружены фосфор, барий, редко фиксируются марганец и кальций. Следует отметить, что для химического состава зон в таблице 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, SiO_2 – 2.39–7.31, 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 второй тип зон различны между собой по характеру распределения и формам выделения лантаноидов. В зонах I типа набор лантаноидов представлены 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 упруго-отраженных электронах (рис. 3.1.5а, 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 – обнаружено присутствие только гадолиния, диспрозия и эрбия. Натрий, фосфор и другие элементы не обнаружены (отсутствуют или содержатся в количествах ниже чувствительности микронзонда). Сумма по определяемым элементам не превышает 75 мас.%, что, по-видимому, обусловлено причинами, указанными выше. 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, при исключении аномальных значений можно заметить, что для некоторых

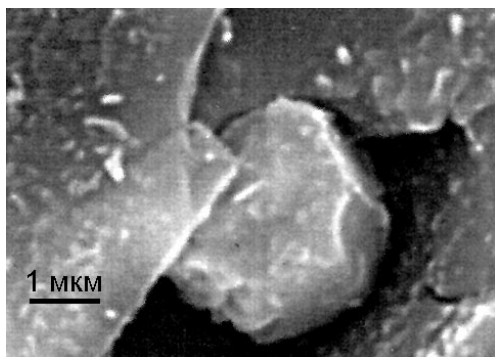


Рис. 3.1.4. Угловатое зерно иттриево-лантаноидного состава.

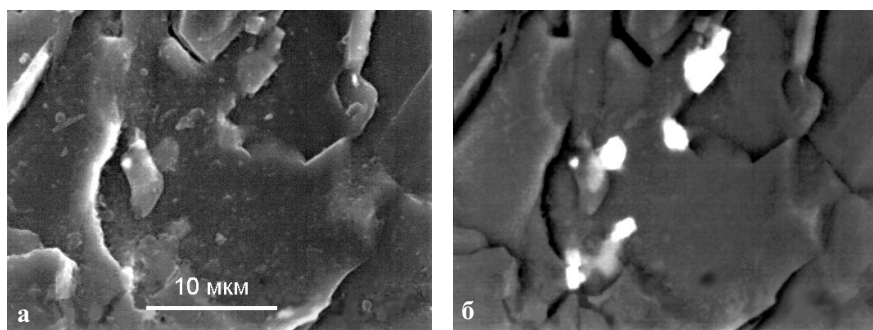


Рис. 3.1.5. а – слюдяная матрица со скрытыми пластинчатыми (?) иттриево-лантаноидными включениями, б – то же в упруго-отраженных электронах, “высвечиваются” включения.

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 получено, что железо постоянно в количестве 3–3.5, а кальций – 2.5–3.0 мас.%. Количества марганца и калия находятся в прямой зависимости от содержания алю-

миния 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 самостоя-

Таблица 3.12

Химический состав иттриево-лантаноидных выделений (мас.%)

Компонент	Содержание
Al_2O_3	3.13-8.77
SiO_2	11.55-30.29
K_2O	1.15-3.33
CaO	1.89-3.30
MnO	до 0.89
Fe_2O_3	2.86-3.55
Y_2O_3	19.65-27.95
Nd_2O_3	до 1.01
Gd_2O_3	2.05-2.80
Dy_2O_3	2.88-3.36
Ho_2O_3	до 1.44
Er_2O_3	1.56-2.48
Yb_2O_3	до 1.58

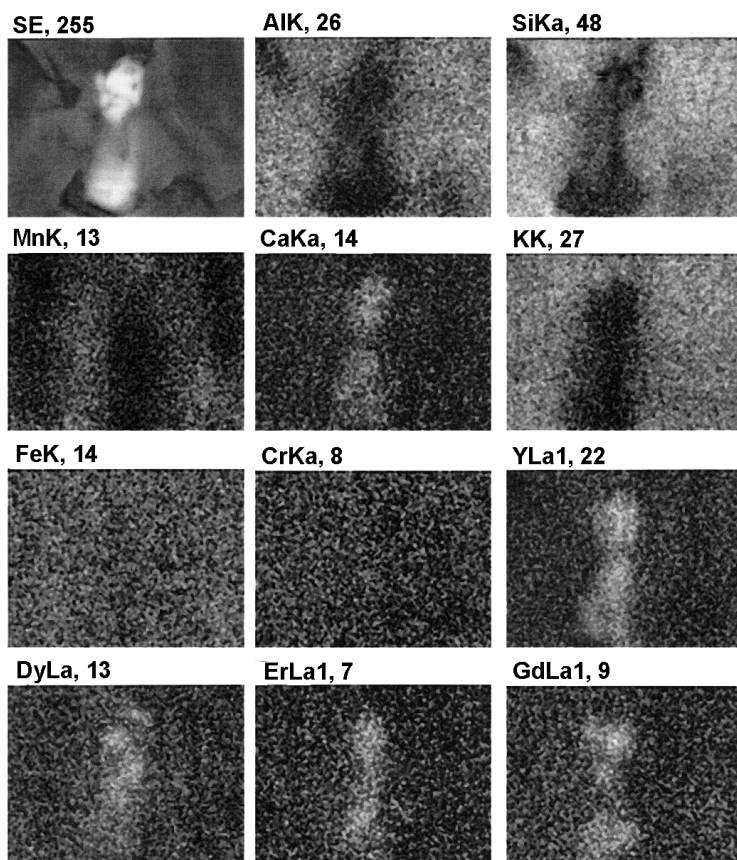
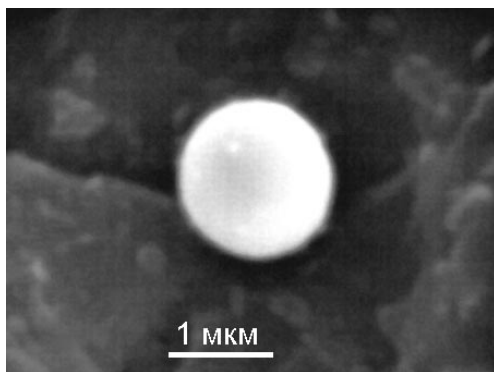


Рис. 3.1.6. Иттриево-лантаноидное выделение в характеристическом излучении.

тельных 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). Для их состава характерны содержания (мас. %): Ce_2O_3 – до 36.8, La_2O_3 – до 18.83, Pr_2O_3 – до 2.52, Nd_2O_3 – до 9.88. Как и в случае с иттриево-лантаноидными выделениями, отмечено присутствие железа в тех же количествах ~3.5 мас. %. Учитывая то, что в рудах присутствует значительное количество La-Ce минерала – алланита, а в зонах выветривания – фосфатов лантаноидов, глобулы были тщательно

Рис. 3.1.7. Цериево-лантановая глобула.

проанализированы на содержание кремния, алюминия и фосфора. В результате выявлено, что содержания первых двух элементов не превышают 5 мас.% (фон за счет захвата материала матрицы), а фосфор вообще не был обнаружен. Следовательно, данные образования не являются ни алланитом, ни фосфатами. Глобулярные выделения такого состава характерны в основном для зон II типа, но изредка они встречаются и в зонах I типа.



Учитывая ассоциативную связь иттрия, лантаноидов (в основном церия), кальция и бария (рис. 3.1.2, 3.1.3), невозможность определения углерода и воды, постоянно заниженная сумма при анализах, нечеткое определение в отдельных случаях натрия, хлора (?), брома (?) и йода (?) – можно предположить наличие минералов групп корделита ($\text{BaCO}_3 \cdot n\text{CeCO}_3\text{F}$), маккелвиита ($\text{NaBa}_3\text{CaY}(\text{CO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), лантанита ($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и других. Для большинства минералов перечисленных групп характерно эпитермальное 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 (Fe^{2+} , La, Ce, U) $_2(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_5\text{O}_{12}$ и кайнозит $\text{Ca}_2(\text{Y}, \text{Ce})_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Юдович и др., 1998).

Источником бария, по-видимому, служили встречающиеся в рудах вкрапленники барита, иттрия – алланит и иттротитанит, лантаноидов – алланит. Остается не совсем понятным разделение тяжелых и легких лантаноидов по типам зон. Исследования показали, что при последовательных изменениях содержащегося в рудах обильного алланита происходит накопление иттрия, тяжелых лантаноидов и вынос легких. В связи с этим можно предположить, что сначала образовывались зоны II 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 I типа, возможно, при преобразовании алланита в сфен, когда выносились тяжелые лантаноиды и иттрий.

Выше уже упоминалось, что Ce-La глобулы характерны в основном для зон II типа, но они изредка присутствуют и в зонах I типа. Следует отметить, что в зонах аномальной минерализации I типа, кроме лантаноидных глобул, встречаются и глобулы иного состава. При этом можно проследить некоторую последовательность в трансформации состава глобул. Сначала отметим глобулы (по размерам и форме аналогичные лантаноидным) преимущественно железного состава с примесью легких лантаноидов (мас.%): Ce_2O_3 до 3.69, La_2O_3 до 5.93, Pr_2O_3 до 0.59, Nd_2O_3 до 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 ста процентам и даже в анализе глобулы с неровной поверхностью сумма составила 91 мас.%. Это говорит о том, что размерность и рельеф глобул не так сильно влияет на корректность результатов, как их состав в случае с иттриево-лантаноидными образованиями.

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 упруго-отраженных электронах были обнаружены глобулы в глубине слюдяной матрицы без выхода на поверхность (рис. 3.1.9) и, во-вторых, найдены отпечатки глобул в слюде (рис. 3.1.10). Относительно последнего утверждения следует сделать ряд пояснений почему данные формы трактуются как отпечатки, а не глобулы. Во-первых, состав внутри выделен-

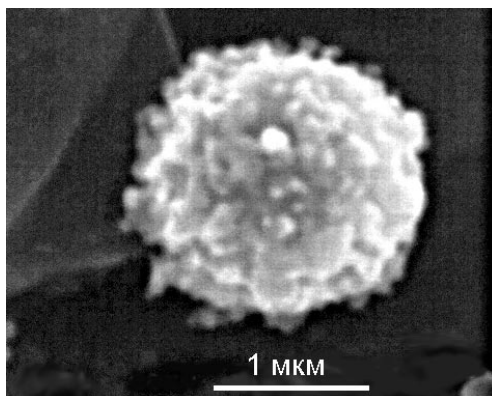
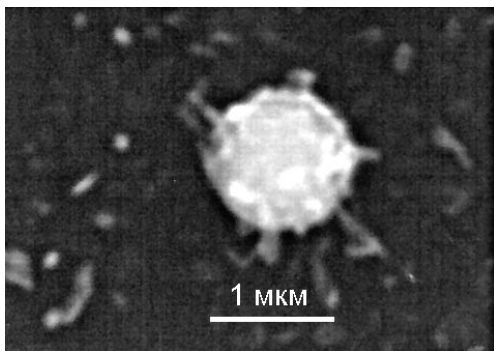


Рис. 3.1.8. Железо-марганцевая глобула.

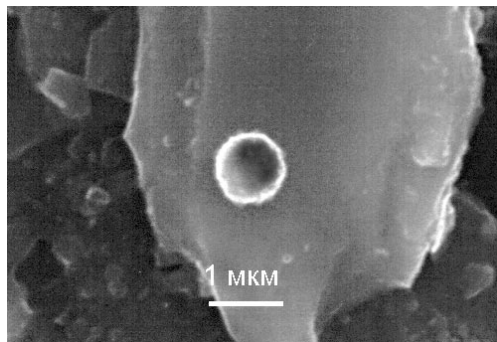
Рис. 3.1.9. Видимая в упруго-отраженных электронах железистая глобула в глубине слюдяной матрицы.



ной формы совершенно идентичен составу окружающего вещества, во-вторых, спектрометр (приемник излучений) расположен справа по отношению к изображению, в результате чего правая часть объекта в случае отрицательного рельефа должна попадать в теневую зону, что мы и видим на рис. 3.1.10. При положительном рельефе будет наблюдаться обратная картина – теневая зона расположена слева (рис. 3.1.7).

Последовательность образования глобул переменного состава, по-видимому, следующая: железистые - железо-марганцевые - 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, остававшегося в растворах.

В этой же группе отметим единственную находку Y-As фазы. Данное соединение встречено в виде тонкой пленки на поверхности золотины (рис. 3.1.11). 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 черновиту ($YAsO_4$), но в нем содержится вдвое больше иттрия, что будет соответ-

Рис. 3.1.10. Отпечаток глобулы в слюде.

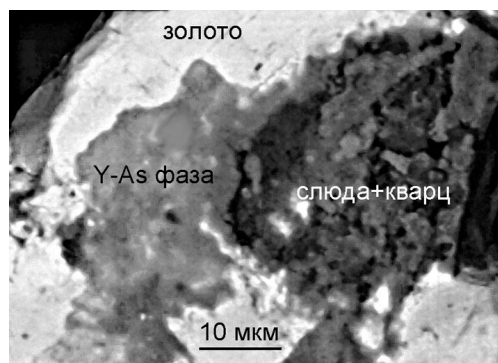


Рис. 3.1.11. Пленка Y-As фазы на поверхности золотины, упруго-отраженные электроны.

ствовать 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. 3.1.12).

Другими не менее интересными выделениями в зонах аномальной минерализации служат Fe-Cr индивиды с примесями никеля и марганца. При учете кислорода в программе расчета химического состава, суммы микрозондовых анализов составляют в среднем 135 мас.%, а без кислорода – от 85 до 100 % (в зависимости от рельефа в анализируемой точке). Заверка точности анализа по кислородным соединениям производилась путем определения химического состава вмещающей слюды в ближайшей точке в стороне от зерна. Таким образом установлено, что данные образования не содержат кислорода (и других анионов), а являются природными “сплавами”. Размер зерен Fe-Cr состава в зонах аномальной минерализации не превышает первых микрон. Формы выделения разнообразны: от угловатых

Рис. 3.1.12. Скопление глобулярного кремнезема.

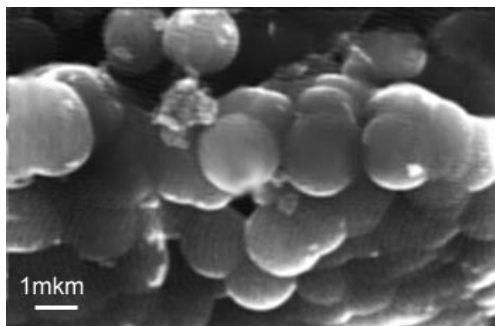
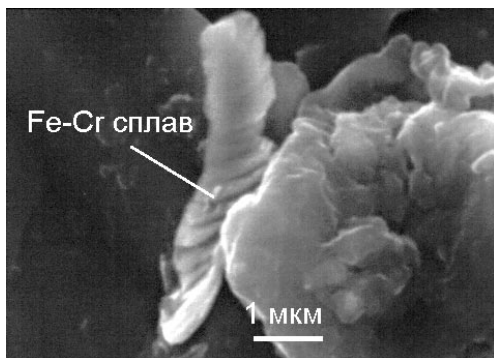


Рис. 3.1.13. Стружковидное зерно с чешуйчато-ступенчатым рельефом поверхности.



до стружковидных с чешуйчато-ступенчатым рельефом (рис. 3.1.13). Иногда наблюдаются образования, состоящие как бы из пакета пластинчатых индивидов (рис. 3.1.14). 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 микроскопических 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. 3.1.15). Состав крупных зерен несколько отличается 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 $\text{Fe}_7\text{Cr}_2\text{Ni}$, 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,

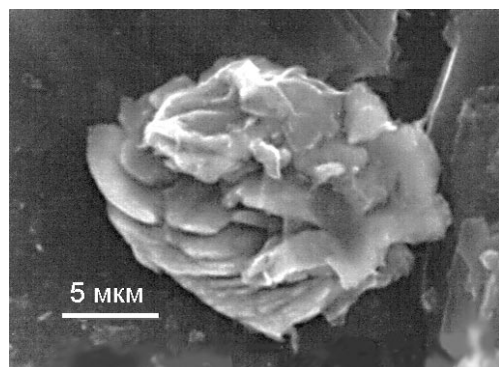


Рис. 3.1.14. Зерно-пакет пластинчатых индивидов Fe-Cr сплава.

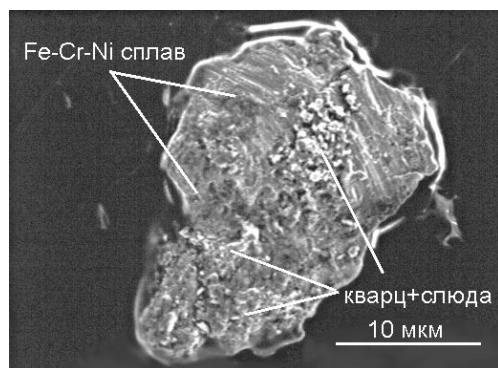


Рис. 3.1.15. Крупное зерно Fe-Cr-Ni сплава в сростании со слюдой и кварцем.

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 рудопроявления 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).

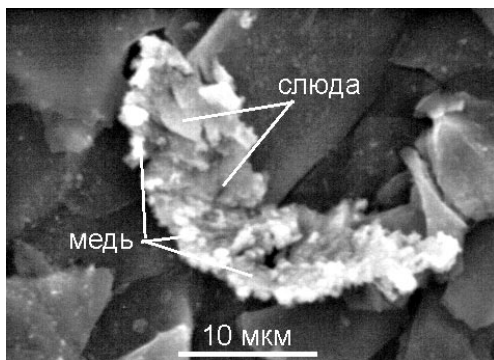
Другим относительно широко распространенным элементом, образующим самостоятельные минералы и соединения, является медь. В зонах аномальной минерализации нами обнаружены единичные угловатые зерна (1–5 мкм) халькопирита (CuFeS_2). Из примесей в нем отмечены марганец, хром и никель. Первые два элемента, скорее всего, являются следствием “подсветки” вмещающей слюды. Никель обнаружен в одном анализе (0.23 мас.%). В этих же зонах обнаружены и агрегаты самородной меди глобулярного строения в сростании с пластинками слюды (рис. 3.1.16). Корректное определение состава зерен произвести не удалось из-за тесного сростания со слюдой и сильным фоном от вмещающей матрицы.

Зерна самородной меди также обнаружены нами в протоочных пробах руд и в продуктах кислотного разложения слюдяных концентратов.

Зерна самородной меди также обнаружены нами в протоочных пробах руд и в продуктах кислотного разложения слюдяных концентратов.

Морфологически индивидуы самородной меди делятся на две группы: комковатые зерна (рис. 3.1.17) и уплощенные стружковидные образования (рис. 3.1.18). Последний морфологический тип встре-

Рис. 3.1.16. Микроскопическое выделение самородной меди глобулярного строения в сростании со слюдой.



чается значительно реже первого, но обладает весьма интересным обликом. На рис. 3.1.18 видно, что такие индивиды с одной стороны имеют чешуйчато-ребристый характер поверхности, а с другой стороны наблюдаются борозды вдоль удлинения зерна. При первых находках в протолочках руд таких зерен их отнесли к техногенным образованиям, так как подобные формы встречаются у стружек мягких металлов при токарной обработке. Но после обнаружения таких “стружек” в продуктах кислотного разложения слюдяных концентратов, где заражение инородными посторонними зернами практически было исключено, мы обратили на них более пристальное внимание. В результате выяснилось, что параллельные борозды – “как от резца”, встречаются не только на индивидах меди, но и на других минералах, в том числе на золотилах (рис. 3.1.19). Чешуйчато-пластинчатое строение встречено и у некоторых зерен Fe-Sr сплава (рис. 3.1.13). Объяснить пластинчатое строение второй стороны зерен меди мы на данном этапе изучения не можем, но есть предположение, что такой рельеф образовался при гипергенном выщелачивании.

Для состава крупных зерен самородной меди характерна примесь цинка (до 4.19 мас.%), иногда отмечается примесь серебра (до 0.19 мас.%). Таким образом, химический состав меди говорит в пользу ее природного, а не техногенного генезиса.

В одной из зон аномальной минерализации нами обнаружена Cu-Sn-Fe(?)-S фа-

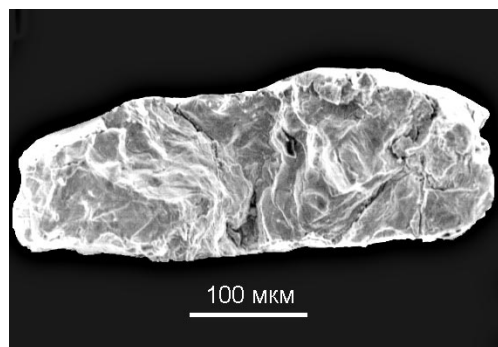


Рис. 3.1.17. Комковатое зерно самородной меди.

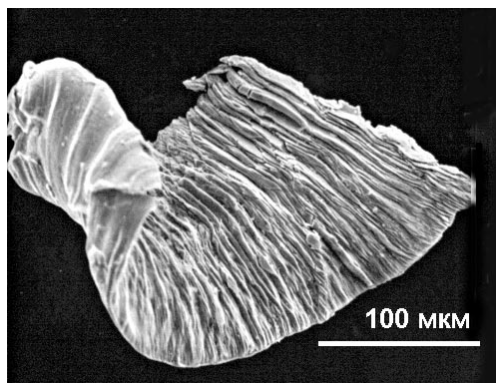


Рис. 3.1.18. Стружковидное зерно самородной меди.

за, не соответствующая составу какого-либо сульфида по причине весьма убогого содержания серы. Встречено две морфологические разновидности: хлопьевидные (1–2 мкм) агрегаты (рис. 3.1.20) и глобулярные

(?) неоднородные скопления (рис. 3.1.21а, 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.

О фазе бедной серой можно лишь сказать, что это соединение меди и олова приблизительно такого 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 между минералами группы халькозина (Cu_2S) и группы станнина ($\text{Cu}_2\text{SnFeS}_4$) (?!). 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 (Тарбаев и др., 1996) в рудах встречаются 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 тетрааурикуприда или аурикуприда.

В продукте химического разложения слюдяного концентрата нами встречено еще одно медьсодержащее соединение, представленное

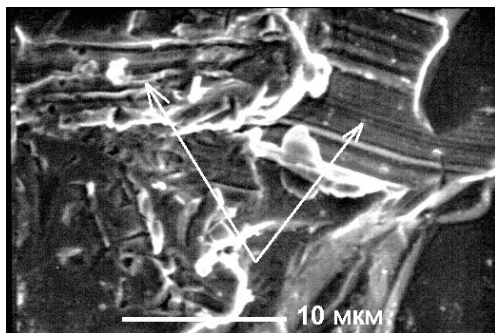


Рис. 3.1.19. Параллельные борозды на поверхности золотины.

Рис. 3.1.20. Хлопьевидный агрегат Cu-Sn-Fe-S фазы.

единичной находкой ленто-видного зерна (рис. 3.1.22) следующего состава (мас.%): Cu – 64.13, Zn – 19.72, Ni – 15.64, Fe – 0.26, Mn – 0.25.

Как и некоторые зерна самородной меди, данный объект характеризуется параллельными бороздами с одной стороны и чешуйчато-ступенчатым строением поверхности с другой (рис. 3.1.23). Мы больше склонны полагать, что данный сплав является техногенным, но учитывая необычность минерального состава руд и похожие структуры поверхности у некоторых зерен самородной меди и

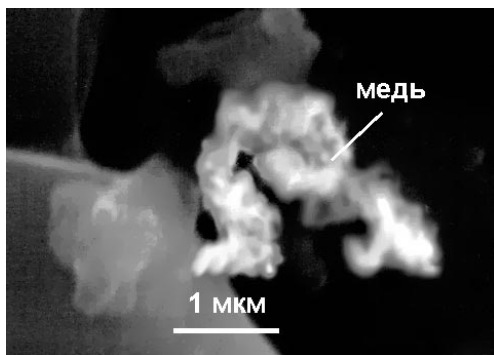


Таблица 3.1.3
Химический состав глобулярных (?) скоплений Cu-Sn-Fe(?)-S фазы

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

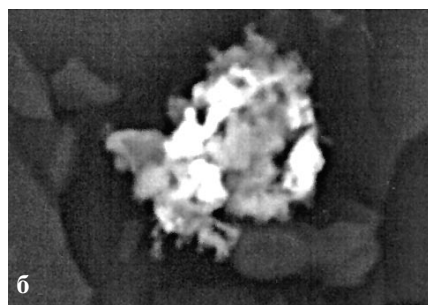
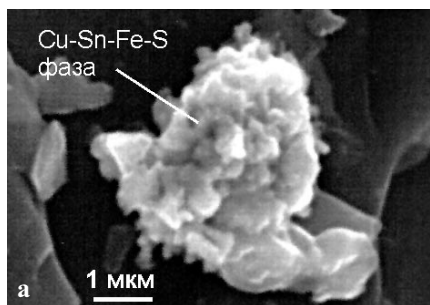


Рис. 3.1.21. а – глобулярное скопление Cu-Sn-Fe-S фазы; б – то же в упруго-отраженных электронах, темные области содержат больше серы.

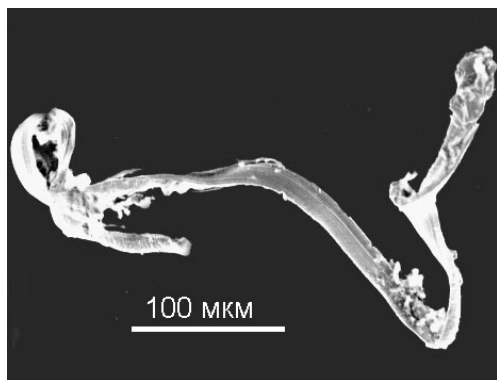


Рис. 3.1.22. Лентовидный индивид Cu-Zn-Ni сплава.

железо-хромовых сплавов, природное образование которых можно считать безусловным, было решено привести описание этой находки.

Источников меди, вероятно, было два: гидротермальные (эпитермальные ?) 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 случае при переотложении и самоочистке от примесей, например золота, образовывались микронные выделения самородной меди и сульфидных медьсодержащих фаз в зонах аномальной минерализации. Образование сульфидов в зонах аномальной минерализации подтверждает ранее сделанное предположение 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. 3.1.24). Примесей иных элементов не обнаружено. Единичные зерна акантита были обнаружены также в продуктах кислотного разложения слюдяных концентратов. Их идентификация проводилась рентгеноструктурным методом (аналитик – Л.А.Янулова, Институт геологии Коми НЦ УрО РАН), показавшим наличие акантита и пираргирита (Ag_3SbS_3).

Помимо сульфидов серебра в этих же зонах обнаружены мельчайшие (поряд-

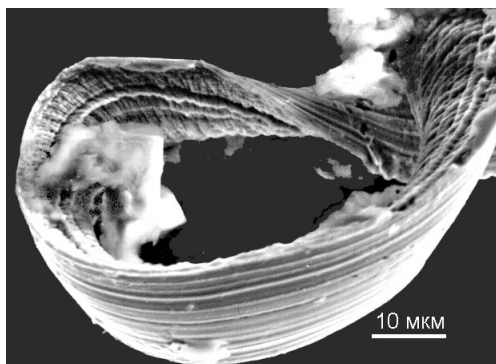


Рис. 3.1.23. Лентовидный индивид Cu-Zn-Ni сплава, фрагмент.

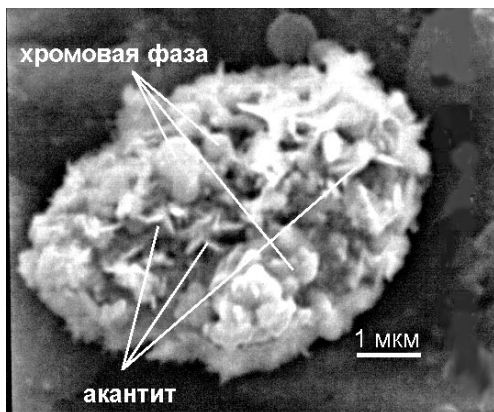
Рис. 3.1.24. Пластинчатые выделения акантита на глобулярном агрегате хромового состава.

ка 1 мкм) зерна самородного серебра, характеризующиеся глобулярным строением. По данным М.Б.Тарбаева и др. (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 участка Людного (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 (1–1.5 мкм). К сожалению, детальное изучение особенностей их химического состава не проводилось. 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. Данный монацит образовывался, судя по составу – смесь серы, меди, кальция, иттрия, состав редких земель, близко по времени или одновременно с глобулами иттриево-лантаноидного и лантаноидного составов.



Обобщая результаты по редким минералам и фазам, можно предположить, что часть минералов образовалась, по-видимому, в ходе основного рудогенерирующего гидротермального процесса – это наиболее крупные индивиды хромита, железо-хромовых сплавов (?), сульфидов и самородного серебра. Другая часть образований, локализованная в первую очередь в зонах аномальной минерализации, связана, вероятно, с эпитермальными растворами, которые частично привносили, а частично выщелачивали и ремобилизовали многие химические элементы из ранее образованных минералов. В результате этого в весьма локальных зонах возник очень разнообразный спектр минералов и фаз.

С другой стороны, своеобразная морфология зон аномальной минерализации I типа – почти идеальные круги, и присутствие в их центрах относительно крупных золотин, наводят на мысль о возможных локальных проявлениях электрохимических реакций, при которых отдельные золотины выступали в роли одного из электродов.

Кроме того, учитывая, что зоны аномальной минерализации контролируются, по-видимому, поздними трещинами в слюдяных прожилках, а также современные приповерхностные условия нахождения руд, нельзя упускать из вида возможные гипергенные изменения и преобразование минералов.

Из выше изложенного следует, что разнообразие минерального состава руд золоторудного проявления Чудное является следствием наложенных друг на друга различных минералообразующих процессов: гидротермального, эпитермального, гипергенного (?) и электрохимического (?); нескольких (контрастных по химизму) источников рудного вещества: материнские основные-ультраосновные магматические породы, вмещающие кислые и основные вулканиты, кембрийские коры выветривания (?).

3.2. МИКРОМИНЕРАЛЫ И МИКРОМИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ В ЗОНАХ ВТОРИЧНОГО ГИПЕРГЕННО-ИНФИЛЬТРАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ КАК НОВАЯ ФИЛОГЕНИЧЕСКАЯ ПРОБЛЕМА

Прогресс в научно-исследовательских технологиях привел к резкому расширению круга объектов минералогии за счет не только кристаллических фаз субмикронной величины, но и объектов значительно бо-

лее мелких (рис.3.2.1). В момент зарождения минералогического интереса к таким образованиям предполагалось, что их дисперсность может простираться едва ли не вплоть до молекулярной размерности (Власов, 1956). Однако позже оказалось, что “наноминералогические” объекты (домены и микроблоки в монокристаллах, атомно-молекулярные группировки, фуллерены, облака сгущений примесных атомов вокруг дислокаций и т.д.) являются, на самом деле, лишь доминеральными формами организации вещества, поскольку не обладают фундаментальными признаками минерального индивида (Григорьев, 1971, 1975, 1979): фазовой границей (поверхностью), телесностью, стремлением к определенной форме (идиоморфизму), упорядоченностью внутреннего строения (анатомией).

Нам представляется, что достигнутая в настоящее время научная строгость понятия о минерале не может не накладывать естественные ограничения на представления об их дисперсности, предел которой может быть определен в 10^{-7} м (100 нм). С этих позиций к собственно “микроминералам” (Ляхович, 1965; Фекличев, 1965; Конеев и др., 1994; Конеев и др., 1999) следует относить только фазово обособленные выделения субмикронной размерности, максимальная величина которых может быть условно определена, как это предлагает А.Г.Булах (1998), примерно в 100 мкм. Последнее отвечает минимальному размеру зерен, позволяющему провести измерения физических свойств минералов в соответствии с требованиями Международной Комиссии по новым минералам (Никкел, Мандарино, 1989).

Выход на микроуровень организации вещества привел к возникновению значительных проблем как в области генетической минералогии (онтогенеза индивидов и агрегатов, парагенетический анализ, типоморфизм и генетическая информативность минералов), так и в отношении систематики минералов, оказавшейся слишком примитивной для классифицирования микроминералов. Примером этого может служить наш опыт изучения уникальных по составу и происхождению силикатно-карбонатно-марганцевых пород на Полярном Урале (Силаев, Янулова, 1993; Силаев и др., 1993). Исследуемые породы по нашим представлениям являются результатом инфильтрационного переотложения гипергенно-выщелоченного вещества вулканогенных субстратов в нижнюю часть профиля марганцевоносной коры выветривания. Здесь в результате глубокой кислотно-щелочной и окислительно-восстановительной дифференциации происходило контрастное разделение и локальное концентрирование обычно геохимически близких между собой эле-

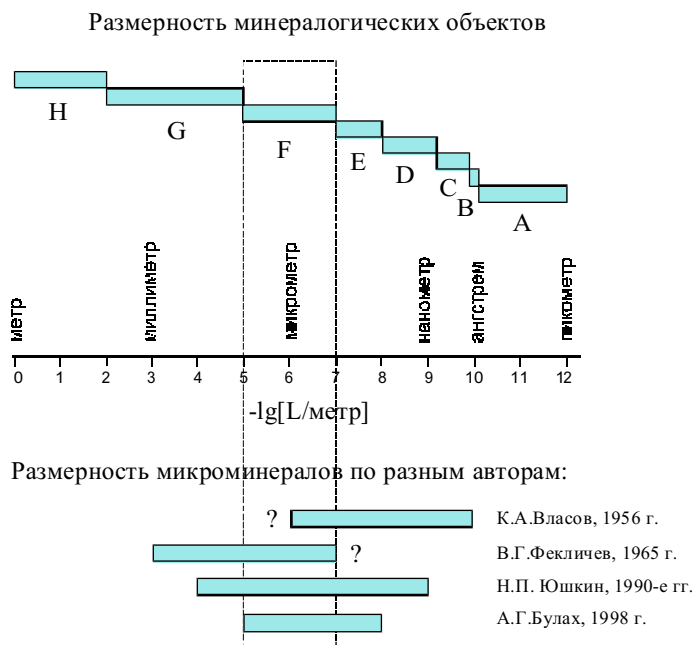


Рис. 3.2.1. Размерность минералогических объектов и микроминералов. Объекты: А – элементарные частицы; В – атомы, ионы, точечные дефекты; С – молекулы (миналы), фуллерены, элементарные ячейки, одиночные дислокации; D – кластеры точечных дефектов, ансамбли дислокаций, облака сгущений примесных атомов вокруг дислокаций (“атмосферы Коттрела”), блоки в структурах полисоматических соединений; E – фазовые предвыделения (“атмосферы Гинье”), микроблоки в мозаичных монокристаллах, фазовые микродефекты внедрения и эксоллюции; F – микроминералы; G – минералы; H – макроминералы (“минералы-гиганты”).

ментов: Mn, Ca, Fe, Co, Ni и др. (Силаев, 1999; Silaev, 1999). Как показали исследования, это привело к резкому возрастанию конкурентоспособности малых элементов в смысле образования ими собственных минералов (Силаев, Филиппов, 1999).

В настоящее время в исследуемых породах нами выявлено более 20 необычных фаз, которые лишь частично могут быть согласованы с современной минералогической номенклатурой. Важнейшим объединительным признаком всех этих фаз является их дисперсность в пределах 0.1–100 мкм (рис.3.2.2). Однако подавляющее число упомянутых образований выступают в виде собственных монокристаллов и зерен

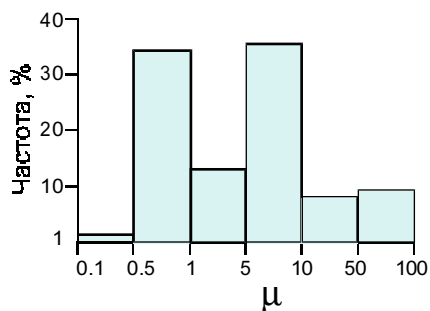


Рис. 3.2.2. Общий характер вариации размеров микроминералов в зоне гипергенно-инфильтрационного обогащения (550 замеров).

величиной 0.5–10 мкм, что строго отвечает принятой выше размерности микроминералов.

Интерметаллиды. Представлены склонными к изометричности зернами размером 0.5–5 мкм. Лишь изредка встречаются вытянутые выделения, достигающие по удлинению 10–15 мкм (рис.3.2.3). Среди самородных фаз субмикронной размерности, установленных нами в исследуемых породах, преобладают медно-цинковые соединения (латунь) состава $\text{Cu}_{0.47-0.57}\text{Zn}_{0.31-0.36}\text{Mn}_{0.06-0.15}\text{Pb}_{0.01-0.09}$; а также медь-золотосодержащее и никель-хромистое самородное железо, соответственно: $\text{Fe}_{0.85}\text{Au}_{0.07}\text{Cu}_{0.08}$ и $\text{Fe}_{0.73}\text{Cr}_{0.18}\text{Ni}_{0.09}$. Кроме того, обнаружены одиночные, особенно мелкие (не более 1 мкм) включения платины $\text{Pt}_{0.99}\text{Co}_{0.01}$ и железосодержащего купроаурида $(\text{Cu}_{1.7-2.3}\text{Fe}_{0.2-1.2})_{2.5-2.9}\text{Au}_{2.1-2.5}$.

Сульфиды и их аналоги. Наибольшим распространением среди сульфидных микроминералов в исследуемых породах пользуются пентландитоподобные и широко варьирующие по составу медные и медно-серебряные фазы. Пентландиты, в свою очередь, подразделяются на близкие к кобальтпентландиту состава $(\text{Co}_{6.16-8.24}\text{Ni}_{0.56-1.52}\text{Fe}_{0.0-0.08}\text{Mn}_{0.03-0.64})_{8.16-8.88}\text{S}_8$ и никельпентландиту состава $(\text{Ni}_{7.36-7.68}\text{Co}_{0.4-0.56}\text{Fe}_{0.06-0.08}\text{Mn}_{0.4-0.45})_{8.4-8.56}\text{S}_8$. Весьма характерно практически полное отсутствие здесь обычной железо-никелевой разновидности. Пентландиты представлены хорошо ограненными кристаллами октаэдрического и кубоктаэдрического габитуса, размер которых колеблется от 5 до 50 мкм (рис. 3.2.4).

Обнаруженные нами медные микросульфиды можно, вероятно, сопоставить с минералами джирит-ковеллинового (1) и халькозиндигенитового (2) рядов: 1 – $(\text{Cu}_{0.8-1.39}\text{Mn}_{0.06-0.12})_{0.87-1.46}(\text{S}_{0.9-1.0}\text{Cl}_{0-0.1})$; 2 – $(\text{Cu}_{1.69-2.04}\text{Mn}_{0.01-0.04})_{1.8-2.08}\text{S}$. В парагенезисе с этими минералами изредка встречаются отдельные неправильные зерна медистого акантита. Последние микрофазы в большинстве случаев характеризуются существенным дефицитом серы и вообще нестабильностью состава: $(\text{Ag}_{1.74-1.77}\text{Cu}_{0.23-0.26})_2\text{S}_{0.91-0.93}$.

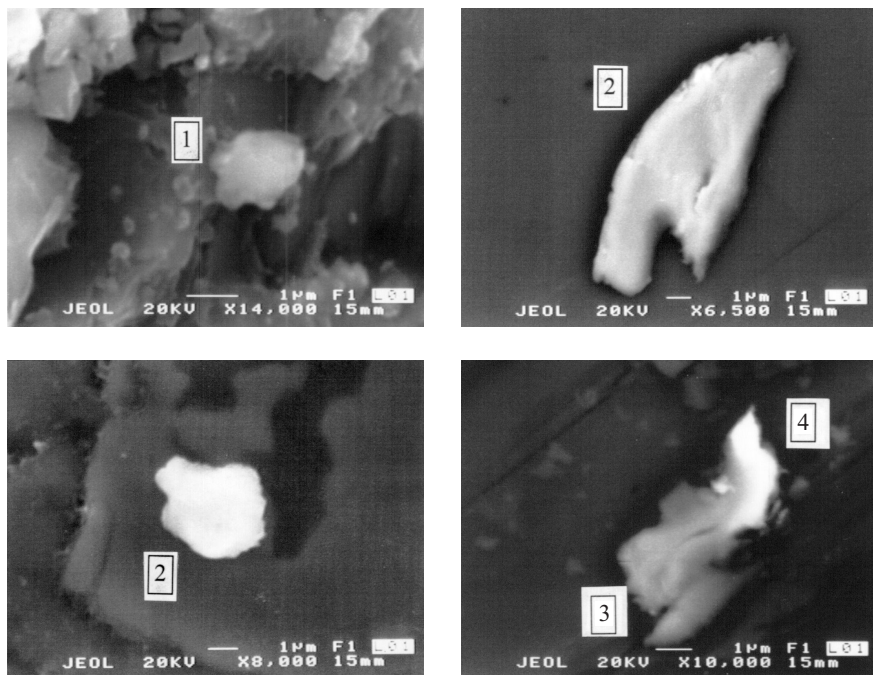


Рис. 3.2.3. Интерметаллиды: 1 – никель-хромистое железо, 2 – латунь, 3 – золото-медистое железо, 4 – железосодержащий аурикуприд.

Незначительной примесью к сульфидам выступают субизометричные, как правило, хорошо ограненные микровключения сульфотеллуридов, сульфоарсенидов и сульфостибиоарсенидов (рис.3.2.5). Эти фазы можно условно подразделить на три кристаллохимических типа (А – катион, В – анион): AB (1 – галенита-алтаита), AB_2 (2 – саффлорита) и AB_3 (3 – хлоантита-скуттерудита): 1 – $(Pb_{0.63}Cu_{0.12}Fe_{0.15}Mn_{0.02})_{0.92}(Te_{0.76}S_{0.24})$; 2 – $(Co_{0.77-0.9}Ni_{0.07-0.1}Cu_{0-0.03}Mn_{0-0.09})_{0.06-1}(As_{1.13-1.17}S_{0.83-0.87})_2$; 3 – $(Co_{0.89}Cu_{0.12}Mn_{0.02})_{0.9}(As_{1.72}S_{1.28})_3$. Кроме того, здесь обнаружены единичные зерна платинового сульфосурьмяноарсенида, состав которого аппроксимируется следующей формулой: $(Pt_{4.54}Co_{0.24}Cu_{0.45}Mn_{1.76})_{6.99}(As_{7.24}Sb_{2.37}S_{0.39})_{10}$.

Среди сульфидных микроминералов особого внимания заслуживают выявленные в исследуемых породах и ранее неизвестные **иодидо-сульфидные** соединения (рис. 3.2.6), которые могут быть представлены как промежуточные члены ряда $A_{2-x}S - A_{1+x}I$ (А – катион). В настоящее время в рамках этого ряда нами выявлены два разрыва гомоген-

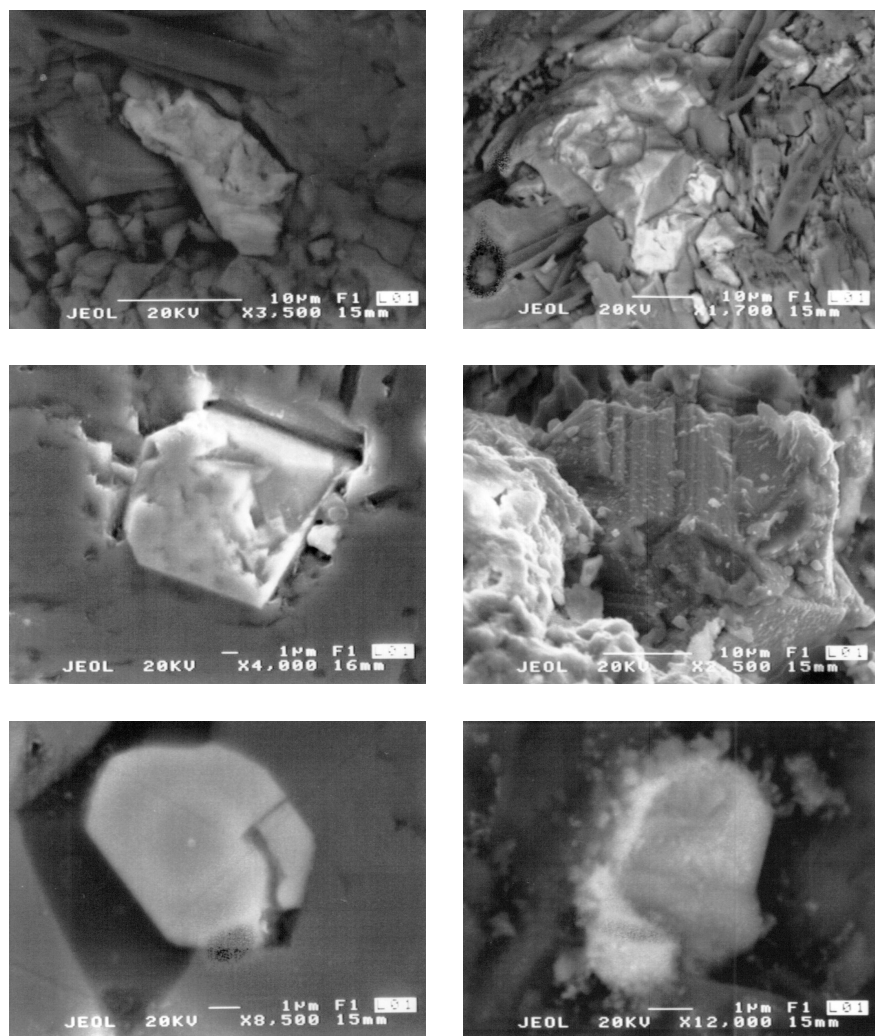


Рис. 3.2.4. Морфология и гранная скульптура микроиндивидов никель-кобальтовых пентландитов.

ности, с учетом которых средние составы соответствующих фаз могут быть представлены в следующем виде: 1 – $(\text{Cu}_{1.59}\text{Mn}_{0.11})_{1.7}(\text{S}_{0.97}\text{I}_{0.03})$; 2 – $(\text{Cu}_{1.35}\text{Mn}_{0.11}\text{Hg}_{0.01}\text{S}_{0.01})_{1.47}(\text{S}_{0.79}\text{I}_{0.21})$; 3 – $(\text{Cu}_{1.04}\text{Mn}_{0.05})_{1.09}(\text{S}_{0.22}\text{I}_{0.78})$.

Оксиды. Окислительная обстановка гипергенного минералообразования проявила себя в образовании ассоциации водных и безводных

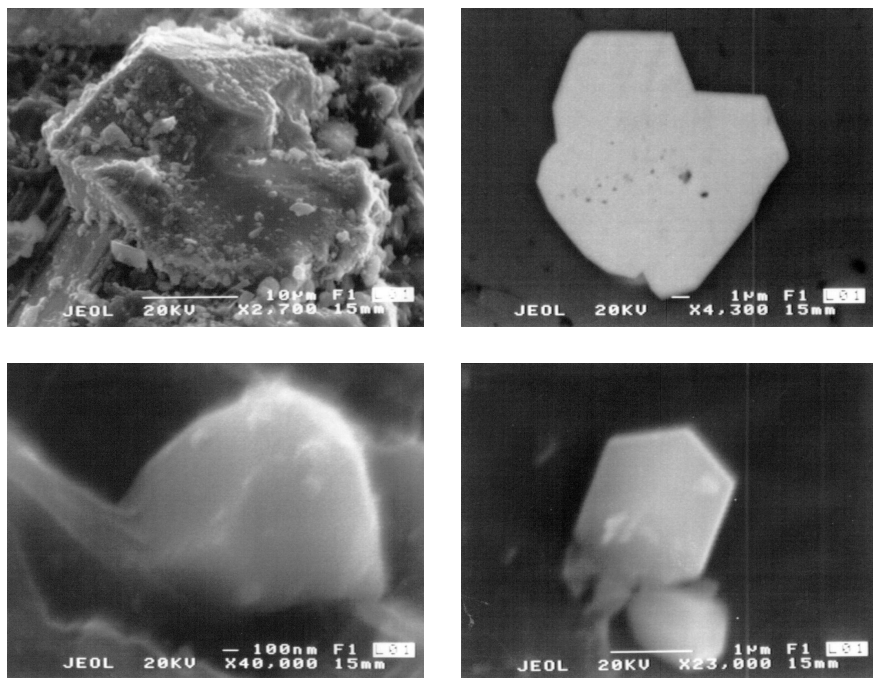


Рис. 3.2.5. Микровключения сульфоарсенидов и сульфотеллуридов в кобальт-пентландите.

оксидов. Наиболее необычными среди них являются оксидные соединения олова, вольфрама, бария и урана: $(\text{Sn}_{1.15}\text{Si}_{0.88}\text{Mn}_{0.67}\text{Ca}_{0.12}\text{Cu}_{0.03}\text{Zn}_{0.06}\text{Pb}_{0.09})_3\text{O}_5$; $(\text{W}_{0.37-0.52}\text{Mn}_{0.46-0.62})\text{O}_2$; $(\text{Ba}_{0.3-0.43}\text{Mn}_{0.42-0.53}\text{Ca}_{0.01-0.02}\text{Si}_{0.01-1.12}\text{S}_{0-0.04})_{0.9-1}\text{nH}_2\text{O}$; $(\text{U}_{0.22}\text{Si}_{0.2}\text{Mn}_{0.32}\text{Fe}_{0.11}\text{S}_{0.16})_{1.01}\text{O}_2$.

Силикаты и другие кислородные соли явно преобладают среди выявленных нами фаз необычного состава. Наиболее изученным из этих минералов является впервые установленный нами кобальтистый манганродонит, характеризующийся весьма необычным сиренево-фиолетовым цветом (Таран, Силаев и др., 1989). Эмпирическая формула этого нового пироксеноида может быть представлена в следующем виде: $(\text{Ca}, \text{Mn})(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni})(\text{Mn}, \text{Mg})_3[\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{15}]$. Есть все основания предполагать, что кобальтсодержащая разновидность родонита представляет собой промежуточный член изоморфной триады: $\text{CaMnMn}_3\text{Si}_5\text{O}_{15} - \text{MnMnMn}_3\text{Si}_5\text{O}_{15} - (\text{Ca}, \text{Mn})\text{CoMn}_3\text{Si}_5\text{O}_{15}$ (Силаев, Янулова, 1993).

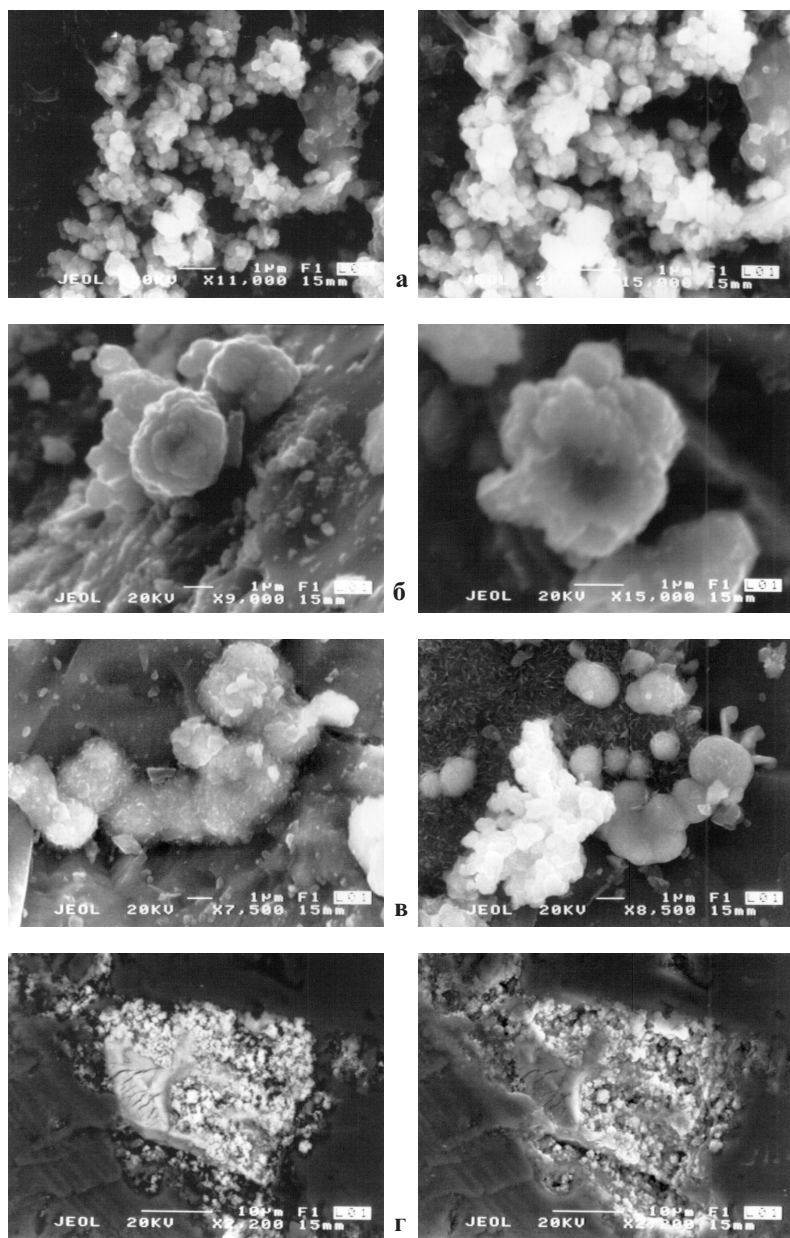


Рис. 3.2.6. Иодидосульфиды – новый ряд твердых растворов. а – агрегаты полисферолитов в кавернах выщелачивания; б, в – отдельные полисферолиты; г – замещение иодидосульфидов кобальтпентландитом.

Последующие электронномикроскопические исследования привели к обнаружению в зернах кобальтистого манганродонита микровключений еще более необычных магнезиально-кобальтовых силикатов – потенциально новых минеральных видов (Силаев, 1999; Silaev, 1999).

Минерал “О” – уплощенно-призматические, иногда субизометричные зерна с ортоамфиболовой системой трещин спайности (рис. 3.2.7). В составе минерала установлено содержание следующих основных компонентов (мас.%): SiO_2 – 55.06–59.45; MgO – 15.83–18.42; CoO – 12.17–16.05; NiO – 2.79–3.72; MnO – 2.69–4.04; FeO – 1.21–1.37; CaO – 0.06–0.27. Приведенный выше химический состав рассчитывается на стехиометрию антофиллита и может быть представлен следующей эмпирической формулой: $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_4(\text{Co}, \text{Ni})_{2-3}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_{2-3}$.

Минерал “Ц” – удлинено-пластинчатые или волокнистые индивиды, оптически двуосные, положительные (рис. 3.2.8). Основными компонентами этого минерала являются следующие (мас.%): SiO_2 – 48.24–53.26; MgO – 12.94–15.41; CoO – 12.25–15.61; NiO – 0–5.27; MnO – 2.60–3.98; FeO – 0.87–1.45; CaO – 0.20–0.43. Представленный химический состав пересчитывается на стехиометрию сепиолитоподобного минерала с условной формулой $(\text{Co}, \text{Fe})_{2-x}(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ni})_{2+x}[\text{Si}_{5-6}\text{O}_{15}](\text{OH})_2n\text{H}_2\text{O}$.

Кроме упомянутых выше магнезиально-кобальтовых минералов в зернах манганродонита установлены микровключения силикатов с частичным замещением кремния кристаллохимически близкими ему элементами – Al, S, P, As и др. Состав этих кристаллохимических гибридов удается удовлетворительно рассчитать, исходя из стехиометрии ортосиликатов – $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_4$, амфиболов – $\text{A}_y\text{B}_8\text{O}_{22}\text{OH}$ и пироксеноидов – $\text{A}_z\text{B}_2\text{O}_6$ (A, B – соответственно октаэдрические и анионообразующие катионы). Характерными примерами гибридных кислородных солей служат обнаруженные в исследуемых породах арсеносиликат $(\text{Cu}_{0.8-0.83}\text{Zn}_{0.51-0.54}\text{Pb}_{0-0.05}\text{Mn}_{0.09-0.24}\text{Ca}_{0-0.02}\text{Mg}_{0.08-0.09}\text{Fe}_{0-0.05}\text{Co}_{0-0.06}\text{Ni}_{0-0.02}\text{Al}_{0.04-0.05})_{1.87-1.97}[(\text{As}_{0.11-0.13}\text{Si}_{0.92-0.96})_{1.03-1.09}\text{O}_4]$; иодатосиликат $(\text{Mn}_{0.86}\text{Cu}_{0.51}\text{Fe}_{0.02}\text{Co}_{0.02})_{1.41}[(\text{S}_{0.01}\text{I}_{0.42}\text{Si}_{0.63})_{1.06}\text{O}_4]$; фосфатосиликат $(\text{Mn}_{2.36}\text{Ca}_{0.18}\text{Co}_{0.06}\text{La}_{0.88}\text{Ce}_{1.42}\text{Gd}_{0.62})_{5.52}[(\text{P}_{3.34}\text{Si}_{4.06})_{7.4}\text{O}_{22}]$; алюмосиликат $(\text{Mn}_{0.66}\text{Ca}_{0.36}\text{Fe}_{0.26}\text{Co}_{0.12}\text{Ni}_{0.04}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.22}\text{Nd}_{0.84})_{1.84}[(\text{Al}_{0.72}\text{Si}_{1.44})_{2.16}\text{O}_6]$.

Из рассматриваемых гибридных кислородных соединений наиболее интересными в настоящее время представляются натрий-кальциевые силикатсульфаты, которые были обнаружены нами в порах манганродонитовых зерен. Эти микроминералы наблюдаются в виде агрегатов дипирамидально-призматических кристаллов размером до 50 мкм

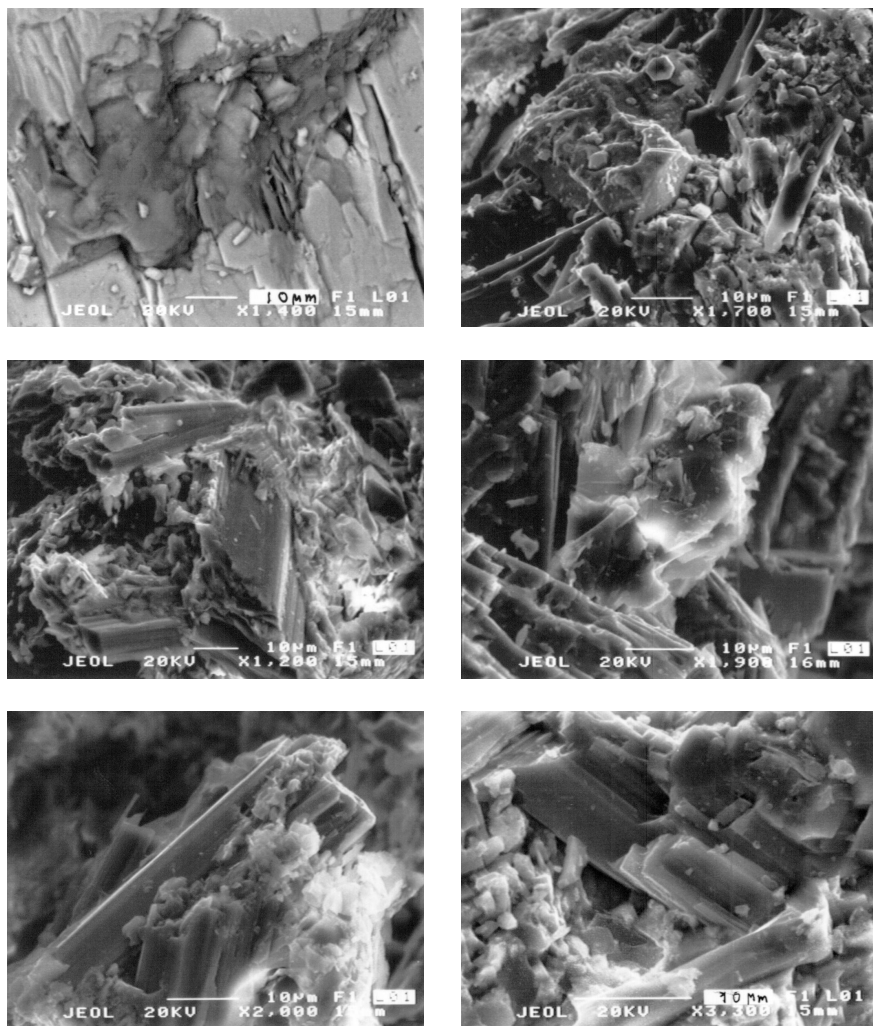


Рис. 3.2.7. Уплотненно-призматические микровключения амфиболоподобного магниево-кобальтового силиката (фаза “О”) в кобальтистом манганродоните.

(рис. 3.2.9). Исследования показали, что упомянутые выше силикат-сульфаты вероятно образуют единый ряд твердых растворов, в которых отношение $S/(S+Si)$ колеблется от 0.3 до 0.95. При этом подавляющее число рассматриваемых микроминералов приходится на область > 0.8 . Рассчитанная в стехиометрии ортосолей эмпирическая формула сили-

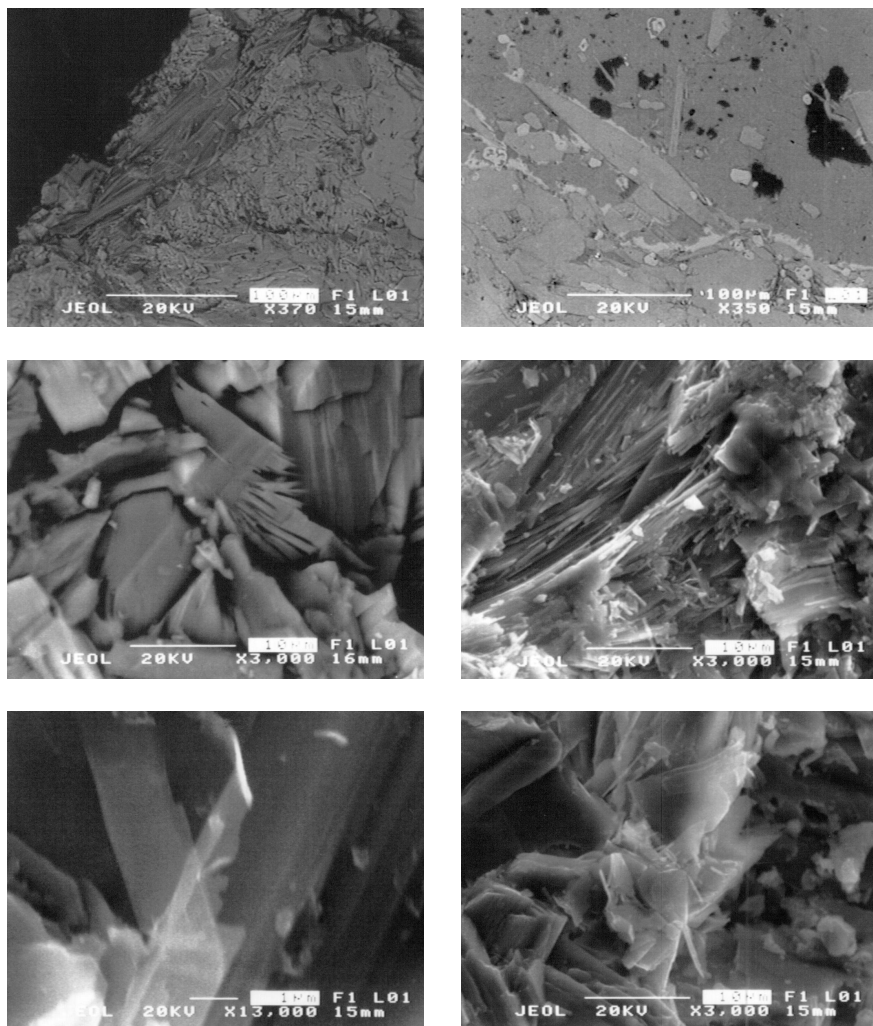


Рис. 3.2.8. Микровключения пластинчато-волокнистого сепиолитоподобного магнезио-кобальтового силиката (фаза “Д”) в кобальтистом манганродоните.

катсульфатов имеет следующий вид: $(\text{Ca}_{0.29-0.76}\text{Na}_{0.1-0.22}\text{K}_{0.01-0.02})_{0.41-0.91}(\text{Mn}_{0.02-0.47}\text{Mg}_{0-0.04})_{0.02-0.5}[\text{S}_{0.31-0.93}\text{Si}_{0.07-0.69}\text{O}_4]$.

Обобщение полученных результатов приводит к выводу о резко аномальном характере состава и конституции микроминералов. Последнее обстоятельство может быть выражено в форме нескольких эмпирических правил.

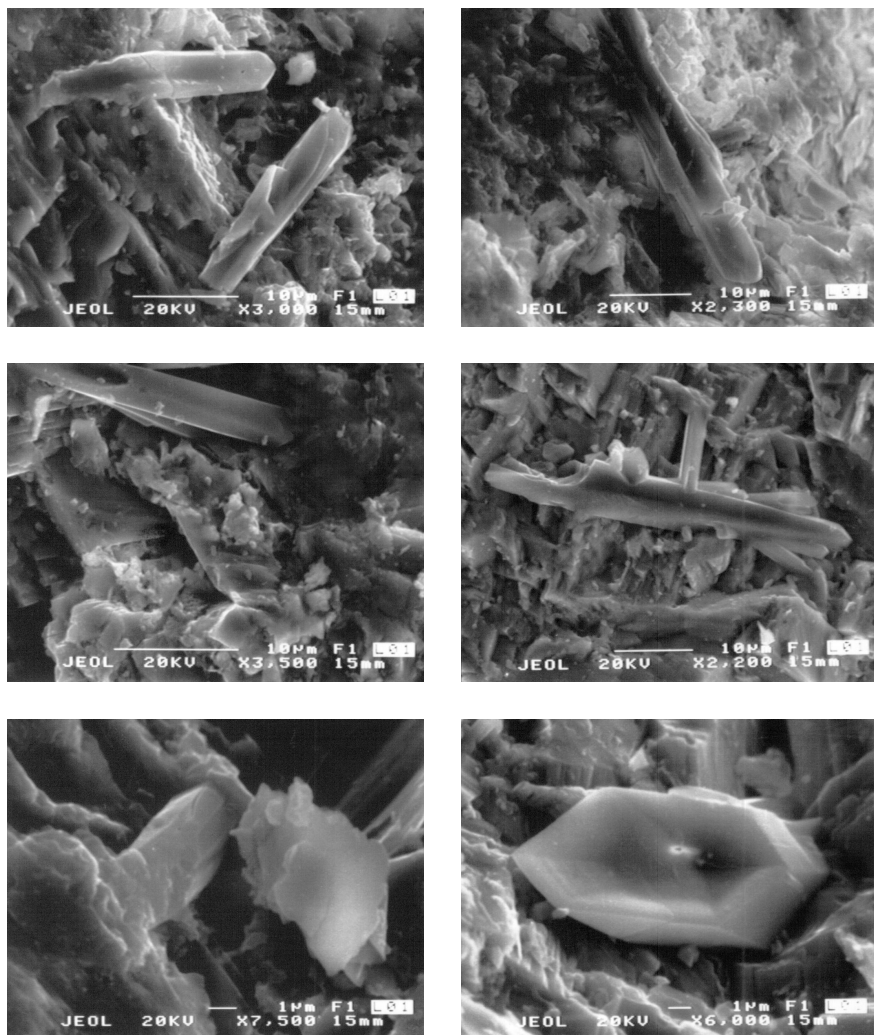


Рис. 3.2.9. Морфология микрокристаллов натрий-кальциевых силикатсульфатов.

1. Микроминералы в отличие от минералов большей размерности образованы главным образом не основными компонентами, насыщающими минералообразующие среды (в нашем случае – Si, Fe, Ca, Mn, Al, CO₂), а малыми, редкими и рассеянными элементами (Cu, Co, Ni, S, I, Pt, Ag, Cr, As, Sb, REE и др.), находящимися в состоянии резкого недосыщения. Образно говоря, микроминералы образуются преимущественно микроэлементами.

2. В тех случаях, когда в микроминералах соединяются элементы, характеризующиеся резко различной концентрацией в среде минералообразования, на первое место по содержанию и кристаллохимической роли выходят именно те элементы, которых меньше в минералообразующей среде: $Mg > Ca, Mn \gg Fe, (Ni, Co) > Mn \gg Fe, Ag > Cu, S > Si, As > S, I > S$ (выделены элементы, резко преобладающие по концентрации в среде минералообразования).

3. Микроминералы в значительной степени являются полисоматическими соединениями (Thompson, 1978; Соколова, 1998) сочетающими в своей конституции блоки разной кристаллохимической природы (кристаллохимический гибризм): сульфатов и силикатов, силикатов и фосфатов, силикатов и иодатов, сульфидов и галидов и т.п.

Очевидная аномальность состава микроминералов дает основание предполагать особый механизм их кристаллизации, возможно близкий к моделям эпитаксиальной адсорбции (Пунин, 1996; Франке и др., 1996). Это наиболее заметно обнаруживается в зонах гипергенеза, которые выступают как области активной генерации новых минеральных видов.

3.3. МИКРОМИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ

Проблема изучения фазового состояния вещества железо-марганцевых конкреций в настоящее время является одной из важнейших научных и практических проблем. Обогащенность конкреций комплексом рудных элементов, таких как Mn, Fe, Ni, Cu, Co, Ti позволяет рассматривать их как перспективный вид минерального сырья. По некоторым подсчетам, только в конкрециях Тихого океана содержится 14.7 млрд. т никеля, 7.9 млрд. т меди, 5.2 млрд. т кобальта и 358 млрд. т марганца. Весьма вероятно, что конкреции могут успешно конкурировать с месторождениями суши. Однако, особенности физического состояния и минералогического состава конкреций обуславливают необходимость разрабатывать специфические технологические способы их переработки. Своеобразие строения конкреций заключается в тонких взаимных прорастаниях минеральных компонентов, находящихся, в основном, в тонкодисперсном и слабоокристаллизованном состоянии.

В основу рудной массы железо-марганцевых конкреций входят гидроксиды марганца и железа. Между рудными прослоями располагаются слои, обогащенные глинистым веществом. Доля нерудного материала составляет от 1 до 50 % и более. Во многих случаях нет четкой границы между ядром и рудными зонами. В этих случаях гидроксиды проникают в породу по трещинам, образуя дендриты. В глинистых ядрах конкреций, а также в глинистых прослоях обнаружены плагиоклазы (альбит, анортит), цеолиты (филлипсит), кварц. Кроме этого рентгенографическим методом были установлены диопсид, ильменит, рутил, флогопит. В отдельных случаях встречались кристаллы граната (спессартин), магнетит. Довольно часто в глинистых прослоях наблюдались зерна сульфидов, таких как пирит, халькопирит, пентландит.

В рудных зонах конкреций в довольно больших количествах обнаружены самородные металлы (медь, железо, цинк, алюминий) и интерметаллические соединения (медь-цинк, медь-железо). Следует отметить, что основная масса самородных металлов сосредоточена в приядерных зонах, где, по данным микроспектральных и микрозондовых анализов, наблюдается повышенная концентрация рудных элементов. В литературе наличие самородных металлов в конкрециях интерпретируется с позиций их космогенного, вулканогенно-гидротермального, терригенного, диагенетического или биогенного происхождения. Полученные нами данные, в частности наличие на поверхности зерен штриховки (следов роста и отпечатков вмещающих пород), свидетельствуют о развитии названных минералов в породах железо-марганцевых конкреций.

Рудная масса конкреций представлена смесью тонкодисперсных оксидов марганца. В основу первой классификации марганцевых минералов железо-марганцевых конкреций были положены данные о наличии в конкрециях трех существенно различающихся кристаллических марганцевых фаз: 10 Å манганита, 7 Å манганита и 6-MnO₂. Эта классификация в последующие годы была значительно конкретизирована и дополнена, особенно относительно 10 Å фазы. Для уточнения представлений о природе этой фазы группой под руководством Ф.В.Чухрова (Кристаллохимическая ..., 1980; О природе ..., 1983; Смешаннослойные ..., 1983; Чухров и др., 1989) была проведена целенаправленная работа, включающая электронно-микроскопическое, дифрактометрическое изучение образцов конкреций после их выдерживания в вакууме и насыщения глицерином. На основе этих исследо-

ваний было показано наличие нескольких самостоятельных марганцевых 10 Å фаз – тодорокита, бузерита, асболана, асболан-бузерита.

По структурным особенностям указанные выше минералы можно разделить на три основных типа: 1 – минералы со слоистой и псевдослоистой структурами (бернессит, бузерит, вернадит); 2 – минералы с гибридной структурой (асболан); 3 – минералы с туннельной структурой (пиролюзит, криптомелан, голландит, рамсделлит, тодорокит).

Минералы со слоистой структурой

Бернессит. Основу структуры бернессита составляют слои Mn -октаэдров. 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. Поэтому молекулы воды и гидроксиды межслоевого промежутка образуют с атомами кислорода одного из двух смежных Mn -слоев октаэдры, заселенные межслоевыми катионами, а с атомами кислорода другого из них – пустые призмы, и наоборот.

Бузерит 1. Главное отличие структуры этого минерала от структуры бернессита обусловлено содержанием дополнительного количества слабо связанной молекулярной воды в межслоевом промежутке, что делает неустойчивой структуру в целом.

Бузерит 2. Структура бузерита 2, так же как и бузерита 1, состоит из октаэдрических слоев Mn^{4+} с вакантными позициями, над и под которыми расположены межслоевые катионы Mn^{3+} или катионы другой природы, имеющие также октаэдрические окружения. Различие между ними определяется распределением вакансий в Mn^{4+} -слоях и связанных с ними Mn , Ca , K , Na -октаэдров (в слоях бузерита 1 одиночные вакансии расположены статистически, а в бузерите 2 они могут быть сегрегированы в цепочки разной длины).

Вернадит. Структура минерала псевдослоистая с крайне низкой степенью кристалличности. Состоит из физически обособленных Mn^{4+} -октаэдрических слоев. Это могут быть пары смежных октаэдров, связанные общими ребрами. Размеры и форма двумерных слоевых фрагментов могут варьировать в широких пределах.

Минералы с гибридной структурой

Асболаны. В группу асболанов объединены оксиды марганца, структура которых образована упорядоченно или неупорядоченно чередующимися в направлении оси C слоями разного состава или строения. Отличительной особенностью асболанов от других слоистых минера-

лов является то, что в нем двумерно-непрерывные слои одного типа сосуществуют с дефектными (островковыми) слоями другого типа. При упорядоченном чередовании слоев в структуре асболаны дают хорошую дифрактометрическую картину и диагностируются рентгеновскими методами. При неупорядоченном чередовании слоев асболаны рентгеноаморфны. В структуре Co-Ni-асболаана упорядоченно по закону АВАВ... чередуются Mn^{4+} и Co-Ni октаэдрические слои. Mn^{4+} -содержащие октаэдрические слои являются двумерно-непрерывными. Островковые слои бывают двух типов: один из них представлен октаэдрическими группировками, имеющими состав $Ni(OH)$, а другой состоит из соединенных боковыми ребрами Со-октаэдров. Эти два типа могут сосуществовать между любой парой Мп-октаэдрических слоев. Структура асболаана крайне неустойчива к повышению температуры, и минерал становится рентгеноаморфным при кратковременном прогреве до 200°C (удаляющем воду, заключенную между островками Со-Ni-слоев).

Минералы с туннельной структурой

Тодорокит. В тодороките марганецсодержащие октаэдры, соединяясь между собой ребрами, составляют вытянутые вдоль оси ленты из строенных цепочек. Ленты, соединяясь между собой общими вершинами боковых октаэдров, образуют маленькие (пиролозитового типа) и большие туннели. В последних размещаются крупные катионы Ca^{2+} , K^+ , Na^+ и др. На элементарную ячейку приходится один мелкий и один крупный тип туннелей.

Таким образом, тонкодисперсные оксиды марганца имеют однотипную структурную основу – совокупность октаэдрических Mn^{4+} слоев, а различия связаны с особенностями строения межслоев. Такая однотипная структурная основа благоприятствует фазовым превращениям, часто наблюдающимся как в природных образцах, так и при экспериментальных исследованиях.

По результатам наших исследований основная масса рудного вещества конкреций рентгеноаморфна. По данным химического анализа и мессбауэровской спектроскопии установлено, что преимущественная часть рентгеноаморфного вещества представлена соединениями трехвалентного железа. Среди кристаллических рудных фаз нами были диагностированы тодорокит (по нашим данным это преобладающая 10 Å фаза), бернессит и вернадит. В меньшей степени содержатся асболаан и бузерит.

По фазовому составу исследованные образцы разделены нами на две группы. К первой группе относятся конкреции с высоким содержанием хорошо окристаллизованной 10 Å фазы, причем наиболее обогащены ею центральные участки. Вторую группу составляют конкреции, менее обогащенные 10 Å фазой. Основную марганцевую фазу этих образцов составляет вернадит. В конкрециях второго типа наблюдается повышенное количество примесей филлисита, а также рентгеноаморфных соединений железа. Образцы обеих групп отличаются по внешнему виду: конкреции первой группы в основном смоляно-черного цвета, а второй – преимущественно коричневого. Эти группы различаются и по химическому составу: первая – с повышенным содержанием марганца и коррелирующим с ним комплексом элементов (никель, медь), а вторая – с повышенным содержанием железа, кобальта, титана.

В обоих типах конкреций нами выявлена асимметрия фазового состава, выражающаяся в различном содержании кристаллических фаз в верхней и нижней частях образца. Отмечено, что вещество "подошвы" конкреций в значительной степени обогащено 10 Å фазой по сравнению с верхом. Такая асимметрия объясняется 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.

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ФАЗ КОНКРЕЦИЙ

Кристаллические фазы железо-марганцевых конкреций отличаются низкой степенью структурной упорядоченности, неустойчивостью структур. Для них характерны как взаимные переходы, так и трансформационные процессы с образованием новых фаз под воздействием различных факторов (времени, температуры, среды и т.д.).

Основные фазовые трансформации

Бузерит 1 – бернессит. Такой процесс часто наблюдается в океанических конкрециях, когда в результате старения вещества происходит удаление межслоевой воды в бузерите 1 до уровня, при котором молекулы воды, координирующие с внешней стороны катионы Mn^{4+} , Ca^{2+} , Na^{+} непосредственно взаимодействуют 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 статистически 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, бузерита 1 в бузерит 2 путем упорядочения статистически 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 гидроксидные 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 железо-марганцевых конкрециях неупорядоченные смешаннослойные фазы типа асболан-бузерит, в структурах которых наблюдаются мотивы как бузеритового, так и асболанового типа, вероятно, являются промежуточными этапами в процессе трансформаций.

Асболан – асболан рентгеноаморфный. Удаление межслоевой воды приводит к разупорядоченному чередованию слоев в структуре асболана и в результате к его переходу в рентгеноаморфную разновидность. Проведенное нами экспериментальное исследование поведения данных фаз при высокотемпературном нагреве позволило установить взаимосвязь между ними.

Изменения физико-химических условий среды могут вызывать и более глубокие перестройки структур, чем было указано выше. Например, тодорокит при сравнительно резком изменении pH, приводящем к выщелачиванию туннельных катионов, может трансформироваться в бузерит или 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 октаэдрические слои со статистически расположенными пустыми октаэдрами. Освободив-

шиеся 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 ОН.

Значительной структурной перестройки требует и замещение тодо-рохита вернадитом. Поскольку их структуры существенно различаются, это замещение должно проходить через стадию растворения тодо-рохита. Реализовать такой процесс чисто химическим путем трудно, до настоящего времени этого, судя по анализу опубликованных работ, никому не удалось. Однако вполне вероятно участие микроорганизмов в этом преобразовании, т.е. вероятно биогенное замещение.

Рассмотренные превращения минералов марганца со слоистыми структурами требуют дальнейших детальных исследований для уточнения конкретных условий и механизмов структурных переходов. При этом должны учитываться различные факторы (вариации общего состава растворов, температура, давление, рН, деятельность микроорганизмов). Существенную помощь в изучении процессов трансформации минерального вещества оказывает проведение экспериментальных работ. Эксперимент позволяет моделировать природные процессы, происходящие на дне океана, и, следовательно, прогнозировать те изменения, которые могут произойти в составе железо-марганцевых конкреций в течение длительного времени.

Исследование фазовых трансформаций проводилось нами двумя способами: путем высокотемпературного нагрева конкреций в воздушно-сухом состоянии и методом экспериментального моделирования при высоких температурах и давлениях в различных средах: нейтральной, кислой, щелочной.

Высокотемпературный нагрев образцов конкреций до $1000^{\circ}C$ приводит к переходу метастабильных аморфных фаз в якобит, далее в тефроит и магнетит. Дальнейшее нагревание вызывает полную раскристаллизацию вещества. Обогащенность конкреций марганцем или железом усложняет схему образования в первом случае биксбиита при $600-800^{\circ}C$, а во втором – гематита при $700-800^{\circ}C$. Были определены параметры субструктуры якобсита, образующегося в результате высокотемпературного нагрева. Установлено, что размер его кристаллических блоков колеблется в пределах $40-1340 \text{ \AA}$. Полученные значения параметров субструктуры коррелируются с химическим составом образцов и отражают асимметрию строения верхней и нижней поверхностей конкреций. Размер кристаллитов в верхней части образцов

значительно меньше ($50 \text{ \AA}$) размеров кристаллитов, составляющих нижнюю поверхность ($390 \text{ \AA}$).

Экспериментальное моделирование проводилось на установке высокого давления УВД-3 с внешней регулировкой температур и давлений. Проба измельченного вещества помещалась в золотую или серебряную ампулу. Экспериментами были охвачены области температур от 25 до 700°C и давлений от $2 \cdot 10^7$ до 10^8 н/м^2 . Температурный интервал между экспериментальными точками составлял 150°C для нейтральной среды. В кислой и щелочной средах образцы выдерживались при 150 , 375 , 500°C . Продолжительность обработки материала в каждой точке составляла 48 ч . Продукты обработки вещества конкреций изучались методами рентгеновской дифрактометрии, дифференциально-термического анализа и ИК-спектроскопии. В качестве среды, в которой выдерживались пробы, использовались дистиллированная вода ($\text{pH} = 7.0$), раствор соляной кислоты ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{pH} = 4.0$) и гидроксида натрия ($\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{pH} = 10.0$).

Экспериментальное моделирование метаморфических процессов позволяет проследить переход рентгеноаморфных и слабокристаллизованных фаз в кристаллические. На РТ-диаграммах нами были выделены поля устойчивости кристаллических фаз. При гидротермальной обработке образцов в нейтральной среде образуются кристаллические фазы с двумя типами структур: структурный тип оливина (тефроит, фаялит) и структурный тип шпинели (магнетит, гаусманит, NiMn_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4). В кислой среде выделяются поля устойчивости кристаллических фаз со следующими минеральными ассоциациями: гематит, тефроит-якобсит-браунит; тефронит-якобсит-гаусманит. В щелочной среде образуются браунит, гаусманит, якобсит, тефроит.

Синтез и определение самостоятельных фаз никеля и кобальта представляет как научный, так и практический интерес, поскольку эти соединения относятся к ферритам – магнитным материалам с малой электропроводностью, используемым в различных областях техники. Отсутствие этих соединений в кислой и щелочной средах объясняется выщелачиванием никеля и кобальта из вещества в раствор.

Образование гематита и браунита при эксперименте в кислой среде согласуется с результатами исследования минерального состава метаморфизованных железо-марганцевых конкреций. Это имеет важное генетическое значение, так как характеризует процессы перекристаллизации гидроксидов марганца и железа и возникновение их безводных оксидных соединений.

3.4. МИНЕРАЛЬНЫЕ НОВООБРАЗОВАНИЯ В ПУЛЬПОВОЙ КАМЕРЕ ЗУБОВ ЧЕЛОВЕКА

В настоящее время установлено, что почти все органы и ткани человека могут содержать патогенные минеральные новообразования (Pawlikovski, 1988). Зуб, как известно, – это самостоятельный орган, имеющий свою иннервацию, кровеносные и лимфатические сосуды. В отличие от мягких тканей, состоящих из клеток с протоплазмой, зубная ткань состоит из сильно минерализованных клеток – нанобиокристаллов, окруженных гидратно-белковой матрицей. Нанокристаллы биоапатита зубной ткани – это в основном минерал гидроксилапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$. Длина кристаллов колеблется в пределах 50–200 нм. Однако в зубах имеются примеси компонентов (Cl, F, CO_3), указывающие на возможное присутствие и других апатитовых минералов – даллита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$, франколита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4\text{CO}_3)_6\text{F}_2$, хлорапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}$. Кроме того, примеси могут входить и в состав катионной части апатита, где они изоморфно замещают ион кальция. Поэтому общая формула апатита зубов может быть представлена в виде



где **A** – Ca, Cr, Ba, Cd; **B** – P, As, Si; **X** – F, OH, CO_2 , Cl.

Ведущими компонентами в неорганической составляющей зубной ткани являются кальций и фосфор (Боровский и др., 1991).

Абсолютное большинство (70–80 %) людей имеют камни, возникающие на шейке зубов. Основным минералом зубных камней является апатит, а в качестве примесей зафиксированы брусит и октакальциевый фосфат. Кроме них обнаружены витлокит, кальцит, монетит, а также оксалаты кальция, струвит и ньюберийит. Кристаллы апатита могут содержать как карбонат-, так и фтор-ионы. Их размеры варьируют от 10 до 250 мкм. Считают, что в целом минеральный состав зубных камней достаточно богат, особенно в сравнении с минеральным составом эмали и дентина (Кораго, 1992). Минералы зубной ткани являются малоизученным разделом биоминералогии.

Нами исследовано более 100 постоянных и молочных зубов, удаленных у лиц разного возраста по медицинским показаниям. Изучение биоминералов в составе зубов проводилось поляризационно-оптическим методом, с использованием спектрального, рентгеноструктурного, микрозондового анализов. В результате исследований было установлено, что независимо от наличия кариозного процесса зафик-

сированы эллипсоидальные образования в дентине корневых каналов, в камере пульпы – сферолоиды. Такие образования медики называют дентиклами и полагают, что это защитная реакция организма на внедрение микроорганизмов в зубную ткань (Боровский и др., 1982). Сферолоиды имеют зональное или сферолито-зональное строение, иногда обнаруживают яркие цвета интерференции. Рентгеноструктурным методом были исследованы сферолоиды белого цвета с матовым оттенком. Они были диагностированы как гидроксилapatит по характерным линиям 3.43, 3.16, 2.81, 2.30, 1.993, 1.899, 1.784 Å. В одном из исследованных зубов сферолоид размером 2×5 мм, полностью закрыл два корневых канала. Наряду с гидроксилapatитом, к настоящему времени нами извлечены из пульповой камеры и установлены: арагонит, кварц, полевые шпаты, графит, сидерит, железо, акантит. Среди них преобладают *кварц* (SiO_2) и *гидроксилapatит* ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$). Кварц, как и гидроксилapatит, наблюдается при разных стадиях развития кариеса, парадонтите, пародонтозе, в функционирующих ретинированных зубах. Эти минеральные образования могут наблюдаться одновременно в одной пульповой камере. Хорошо окристаллизованный кварц встречается как в обломках неправильной формы (рис 3.4.1а), так и в зернах округлой формы (рис. 3.4.1б). Зерна обычно бесцветны, прозрачны, но имеют место также белый, песочный, темный и фиолетовый цвета. Их размеры варьируют от 100 до 1000 мкм. Из одного зуба, без признаков кариозного поражения, извлечено около полусотни зерен этого минерала. Они несут признаки растворения, не имеют типичной огранки, хотя и присутствуют плоские участки (рис. 3.4.1в). Условия образования кварца пока не ясны.

Заметим, что при изучении шлифов кварц не выявляется. Дело в том, что его зерна приурочены, по-видимому, к поверхности полости пульповой камеры и корневых каналов зуба. Слабо закрепленные органическим веществом, они при шлифовании теряются.

Наряду с кварцем из зубов извлечены калиевые полевые шпаты. Минерал – *микроклин* (KAlSi_3O_8), под бинокулярной лупой трудно отличить от кварцевого зерна (рис. 3.4.1г). *Арагонит* (CaCO_3) представляет собой белые сферические образования, визуально не отличающиеся от сферолоидов гидроксилapatита.

Полость пульпы интактного молочного резца была инкрустирована *акантитом* (Ag_2S) черного цвета. Из пульповой камеры молочного моляра извлечены микрофрагменты фольги, содержащие неокисленное *железо* (Fe), и обладающие металлическим блеском и явно выражен-

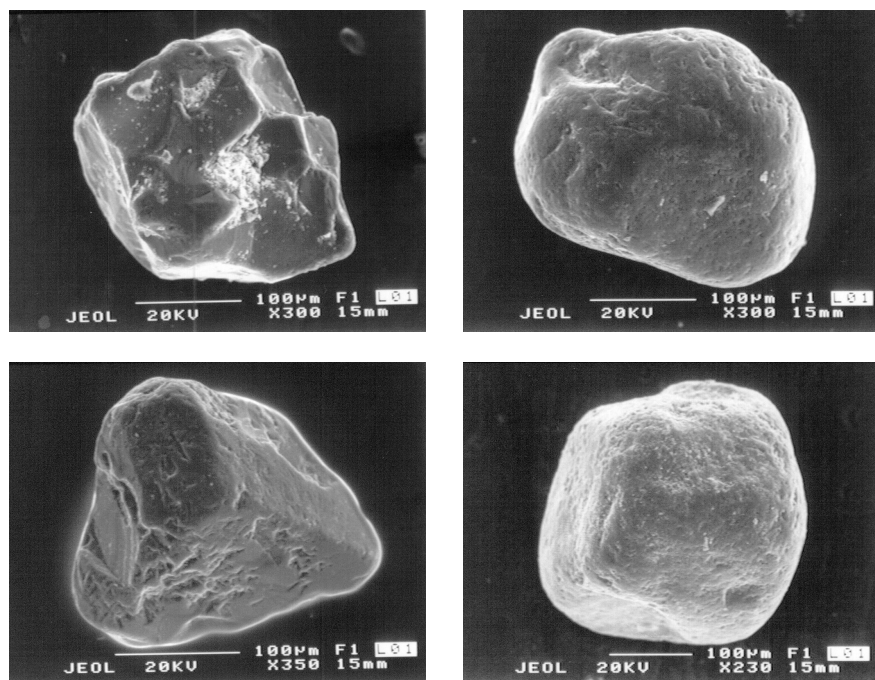


Рис. 3.4.1. Минеральные включения, извлеченные из зубов человека: а – кварц неправильной формы, б – округлое зерно кварца, в – гранная форма кварца, г – округлое зерно микроклина.

ным свойством намагничивания. *Сидерит* (FeCO_3) и *графит* (C) представлены единичными зернами черного цвета, которые предстоит изучать.

В результате полученных предварительных данных о минеральных новообразованиях можно сказать, что состав и содержание включений в пульповой камере зуба значительно варьируют. Средние размеры минеральных зерен составляют 100–300 мкм. Мы полагаем, что список минералов, обнаруживаемых в зубах, будет увеличиваться, ибо исследования только начаты. Предстоит решить множество задач: каковы механизмы образования микроминералов и имеются ли явления фазовой трансформации; какова роль графита, железа и других самородных минералов в физиологических процессах человека; каков источник химических элементов для образования того или иного биоминерала.

Глава 4

ГЕНЕЗИС МИНЕРАЛЬНЫХ МИКРОСТРУКТУР И НЕОДНОРОДНОСТЕЙ

4.1. ПЕРИОДИЧЕСКОЕ ЗАРОЖДЕНИЕ МИКРОИНДИВИДОВ В АГАТАХ

Процессы пульсирующего периодического зарождения минералов часто наблюдаются в породах вулканического происхождения, а также при гидротермально-метасоматических преобразованиях многих горных пород. Один из наиболее ярких примеров пульсирующего зарождения минералов демонстрируют агаты. Это часто встречающийся генерационный тип зональности агатов.

Принято считать, что агатовая минерализация связана с процессами гидротермальной деятельности, в областях активного вулканизма на более поздней или заключительной стадии процессов и характеризуется относительно низкими термодинамическими параметрами (Годовиков и др., 1987; Чухров, 1955; Гончаров и др, 1987). Известно также, что средой агатообразования служат водные растворы кремнезема, образующиеся при выщелачивании силикатных минералов и содержащие большое количество различных примесей как низкомолекулярного, так и высокомолекулярного (главным образом углеводородного) состава. Одни исследователи предполагают в качестве среды агатообразования низкоконцентрированные золи кремнезема (Годовиков и др., 1987;), другие – коллоидные растворы и гели (Чухров, 1955; Гончаров и др, 1987; Keith, Padden, 1964; Bovey, 1979). Нет единого мнения в вопросе о механизмах образования ритмической зональности в агатах. Некоторые исследователи считают, что полосы в агатах образуются при ритмичном поступлении новых порций раствора извне по “подводящим каналам” (внешняя, экзогенная причина) (Fischer, 1954; Пилипенко, 1934). После открытия колебательных химических реакций (Liesegang, 1915) утвердилось представление и о колебательном химическом механизме формирования ритмов (внутренняя, эндогенная

причина) (Годовиков и др., 1987; Чухров, 1955; Халцедоны ..., 1987). Причем многие исследователи отмечают, что при обоих механизмах образования зональности в агатах примеси играют первостепенное значение (Чухров, 1955; Ier, 1973; Kastner et al., 1977; Williams, Crerar, 1985; Heaney, 1993).

В минералогической литературе можно встретить описание различных типов зональности отличающихся *по масштабу*: многоуровневая, фрактальная (Holten et al., 1998); *по форме*: горизонтальная (“уругвайская”) и облегающая слоистость; *по физико-химическим свойствам*: цветовая, композиционная (по химическому составу); *по генезису*: генерационная, структурная (по минеральным разностям), наследованная.

На рис. 4.1.1 приведена микрофотография агатового шлифа, на которой различаются по крайней мере два различных типа зональности и денситограмма, просканированная вдоль указанной линией направления от центра к периферии. Первый тип – зональность генерационная

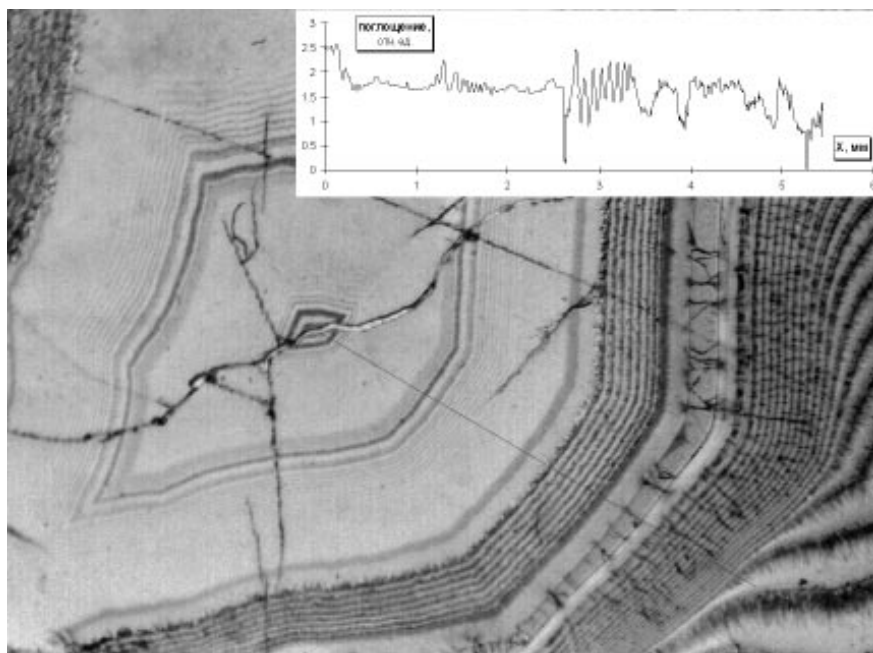


Рис. 4.1.1. Комбинированная зональность агата с Северного Тимана после отжига и ее денситограмма. Линией указано направление сканирования (от центра миндалины). Неполяризованный свет.

(резкая полосчатость в периферической части миндалины) и второй тип – зональность цветовая, обусловленная, вероятно, неоднородностью состава (вяло выраженная ритмичность окраски во внутренней части агата). Кроме того на данном шлифе наблюдается отдельный слой тонкозернистого кварца (метаколлоидный кварц – по Ф.В.Чухрову, (1955)). Этот слой, толщиной около 0.5 мм, диагностируется по усиленному поглощению в нем и большому количеству рассекающих его микротрещин. Все типы зон в данном агате связаны друг с другом. Ритмичность окраски волокон халцедона, связанная, вероятно, с неоднородностями химического состава, более тонкая, по сравнению с генерационной зональностью, чаще наблюдается в наиболее широких зонах одной генерации на завершающей стадии роста волокон (рис. 4.1.1).

Генерационная зональность приведена на рис. 4.1.2. Понижение пропускания к концу роста халцедоновых волокон в каждой зоне обусловлено отражением и поглощением света в трещинах, возникших после отжига, между крупными индивидами халцедона, выжившими

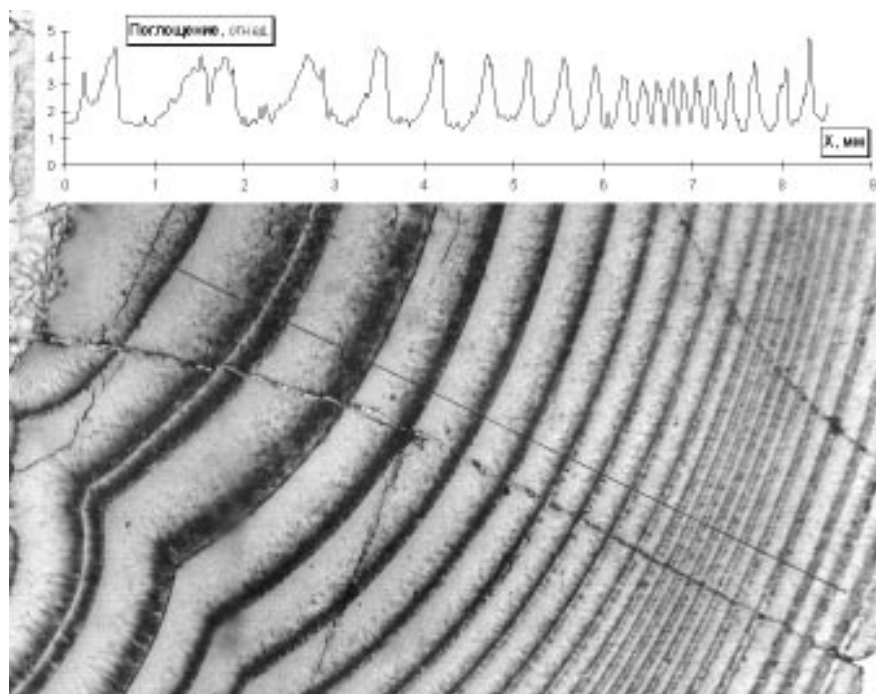


Рис. 4.1.2. Генерационная зональность агата и ее денситограмма. Фрагмент того же образца (рис. 1). Неполаризованный свет.

в конкурентном росте. Мелкие трещины между микрокристаллами в начале зоны не оказывают существенного влияния на проходящий свет. При формировании новой зоны на границе часто наблюдаются отдельные зерна (вероятно кварца), обладающие равномерным погасанием.

При анализе обсуждаемых в научной литературе механизмов образования зональных агатов приходится констатировать, что ясных физико-химических механизмов роста агата, которые можно подвергнуть количественной проверке, практически нет. Часто описание того или иного механизма заканчивается ссылками на некоторую “эмиссионно-волновую природу диффузии” (Годовиков и др., 1987; Шемякин, Михалев, 1938), ритмичное поступление вследствие неизвестных причин новых порций раствора в миндалину и осаждение очередного слоя (Fischer, 1954; Пилипенко, 1934) или движение заряженных коллоидных частиц в растворе к стенкам миндалины, нейтрализация и осаждение в виде ритмов гелей (Гончаров и др, 1987).

Мы предлагаем простую феноменологическую модель формирования генерационной зональности халцедонового агата, на основании которой разработана математическая численная модель. Модель опирается на следующие положения:

1. Халцедон растет из вязкого слаботекучего раствора кремнезема (вероятно полимеризованного), в котором находится некоторая примесь, отталкиваемая растущей поверхностью халцедона и частично захватываемая по границам между индивидами халцедона;

2. Рост волокон халцедона происходит со скоростью пропорциональной пересыщению раствора. Примесь практически не влияет на скорость роста кристаллов халцедона;

3. В процессе роста волокон халцедона между ними происходит конкуренция и осуществляется геометрический отбор с укрупнением индивидов;

4. Перенос веществ в среде кристаллизации происходит благодаря диффузии и механическому перемещению границы кристалл-среда;

5. При достижении некоторой критической концентрации примесь коагулируется (агрегируется, полимеризуется) в глобулы, на которых происходит образование затравочных кристаллов кварца (гетерогенный механизм зародышеобразования);

6. Движущей силой процесса агатообразования является плавное и монотонное изменение термодинамических параметров в окружении миндалины и в ней самой (понижение температуры), приводящее к такому же плавному уменьшению растворимости кремнезема.

Механизм образования полос халцедона в агатах можно описать следующим образом.

Вследствие плавного изменения термодинамических параметров раствора, заполняющего миндалину, на стенках полости начинается спонтанный рост кварца и халцедона. Примесь отталкивается растущими кристаллами, диффузионно перемещаясь внутрь миндалины, и частично оказывается захороненной между индивидами (пропорционально длине границ на единицу площади поверхности фронта роста). Поскольку геометрический отбор ведет к укрупнению индивидов и уменьшению длины границ между ними, 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 новой фазы служат центрами зародышеобразования кристаллов кварца.

О зарождении микроиндивидов следует сказать особо. Известно, что силикатный раствор при разных концентрациях может представлять собой коллоидный (полимеризованный) или истинный (состоящий из мономеров SiO_2) раствор. Согласно литературным данным (Crerar et al., 1981), в растворе возможно одновременное сосуществование полимеризованного кремнезема (цепочки и кольца $(\text{SiO}_2)_n$) и мономеров. Фактически это многокомпонентный раствор, иногда преобразующийся в бимодальный (Crerar et al., 1981). При достаточно высокой концентрации кремнекислоты в растворе значительна и ее полимеризованная фаза. По мнению некоторых исследователей, рост халцедона происходит только за счет короткоцепных полимеров кремнезема, а кварца – за счет мономеров (Crerar et al., 1981; Heaney, 1993). Поэтому в многокомпонентном растворе из первоначально образовавшихся затравок кварца могут разрастаться как кристаллы кварца так и халцедона. Можно высказать предположение, что селекция между “кварцевыми” и “халцедоновыми” зародышами происходит на начальных этапах роста микрокристаллов по напряжениям кристаллической решетки. Более дефектная структура стимулирует “полимерный” механизм роста (главным образом в направлении $[110]$), и, как следствие, проявляется свойство закрученности волокон халцедона. Более совершенные зародыши разрастаются в зерна кварца (все кристаллографические направления) за счет присоединения мономеров. Многие исследователи полагают, что скорость роста халцедона значительно превышает скорость роста кварца, чему способствует также относи-

тельно высокая концентрация полимерных цепочек и большие размеры строительных единиц. (Heaney, Davis, 1995; Wang, Merino, 1990). Поэтому в конкурентном росте выживают индивиды халцедона.

Слой микрокристаллов кварца и халцедона, скапливаясь на растущих поверхностях роста индивидов халцедона предыдущей генерации, перекрывают их, и формируется новый слой. Концентрация примеси резко уменьшается, поскольку мелкокристаллическая текстура поверхности роста обладает большой длиной границ между индивидами и стимулирует интенсивную адсорбцию примеси. Процесс повторяется вновь.

Экспериментально установлено, что ионы Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} являются катализаторами в процессе кристаллизации и полимеризации кремнезема (предполагается, что они способствуют соединению отрицательно заряженных кремнекислородных комплексов) (Iler, 1973; Kastner et al., 1977; Williams, Crerar, 1985). Поэтому в роли такой примеси в реальной природной системе могут выступать различные химические комплексы на основе этих ионов.

Математическая модель формирования описанной выше генерационной зональности агата включает уравнения диффузии “строительного” компонента и примеси в трехмерном случае в шарообразной миндалине:

$$\dot{C}_i = D_i \left(C_i'' - \frac{2}{R-r} C_i' \right), \quad i = 1, 2; \quad \text{при } \xi(t) < r < R,$$

где C_1 , C_2 – концентрации кремнекислоты и примеси соответственно, D_1 , D_2 – коэффициенты диффузии веществ. Под концентрацией понимается количество вещества в граммах в единице объема (аналогично плотности). Граничные условия на движущемся фронте кристаллизации $r = \xi(t)$ определяются выражением:

$$(\tilde{C}_i - C_i)\dot{\xi} = D_i C_i', \quad i = 1, 2;$$

$$\dot{\xi} = a\sigma, \quad \sigma = \frac{C_1}{C_s} - 1, \quad (4.1.1)$$

где a – эффективный кинетический коэффициент скорости роста волокон халцедона, σ – пересыщение, C_s – концентрация насыщения кремнезема (растворимость), $\tilde{C}_1$ – плотность халцедона, $\tilde{C}_2$ – концентрация примеси в халцедоне. Предполагаем, что скорость роста волокна

халцедона в направлении удлинения линейно зависит от пересыщения (формула 4.1.1).

Начальные условия модели:

$$C_i(r, 0) = C_{i0}, \quad i = 1, 2, \quad \xi(0) = 0.$$

Скорость поглощения J примеси пропорциональна разнице концентраций примеси перед фронтом кристаллизации и непосредственно за ним (между волокнами халцедона), с коэффициентом пропорциональности, зависящим от стадии геометрического отбора:

$$J = \alpha e^{-\beta \zeta(t)} (C_2 - \tilde{C}_2), \quad \text{при } r = \xi(t). \quad (4.1.2)$$

$\alpha, \beta = \text{const.}$

Здесь для описания геометрического отбора мы предполагаем экспоненциальный закон, часто проявляющийся в конкурентной борьбе индивидов, $\zeta(t)$ – толщина растущей зоны халцедона.

При численном моделировании основными параметрами модели были: коэффициент диффузии кремнекислородных комплексов в растворе D_1 (10^{-5} см²/с), коэффициент диффузии примеси D_2 (от 10^{-6} до 10^{-5} см²/с), плотность халцедона $\tilde{C}_1$ (2.4 г/см³), плотность раствора (от 1.1 до 1.7 г/см³), кинетический коэффициент a ($4 \cdot 10^{-4}$ см/с, формула 4.1.1), коэффициент β (10^{-7} – 10^{-6} с⁻¹, формула 4.1.2), радиус миндалины R (6 см), начальное значение концентрации примеси C_{20} (0.16 г/см³) и ее критические значения для начала процесса агрегации и зародышеобразования $C_{2\text{кр}} - 0.2$ г/см³.

В результате численного моделирования процесса кристаллизации халцедона в замкнутой миндалине в различных условиях получена зональная структура халцедоновой оторочки (толщиной около 2 см) (рис. 4.1.3). Толщина халцедонового слоя лимитируется общим количеством кремнезема в растворе в замкнутом объеме миндалины. Число зон генерации колеблется от единиц до нескольких десятков и сильно зависит от концентрации примеси и ее критического значения ($C_{2\text{кр}}$). Наблюдаются две тенденции в динамике изменения толщины зон (рис. 4.1.4). Тенденция уменьшения толщины зоны связана с ростом концентрации примеси на поверхности роста при большой скорости ее перемещения (локальный фактор), а расширение зон обусловлено уменьшением скорости роста при общем падении пересыщения в замкнутой системе (глобальный фактор). Конкуренцией этих факторов обусловлено кратковременное увеличение ширины зон при некотором переходном режиме (рис. 4.1.3, 4.1.4в). При уменьшении ширины зон

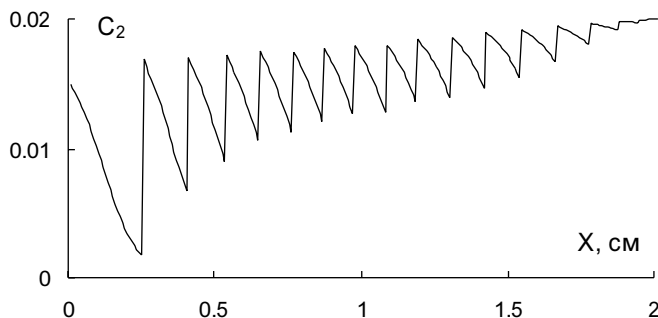


Рис. 4.1.3. Распределение примеси по зонам халцедона. Результат моделирования.

(рис. 4.1.4а) в предельном случае достигаются условия непрерывного зародышеобразования и формируется слой тонкозернистого кварца и халцедона.

Фрагмент агата, приведенный на рис. 4.1.2, демонстрирует описанную модель. Направление сканирования указано прямой линией и совпадает с направлением роста агата. На первый взгляд, наблюдаемое уменьшение ширины зон согласно модели может интерпретироваться как результат увеличения скорости роста под действием локального

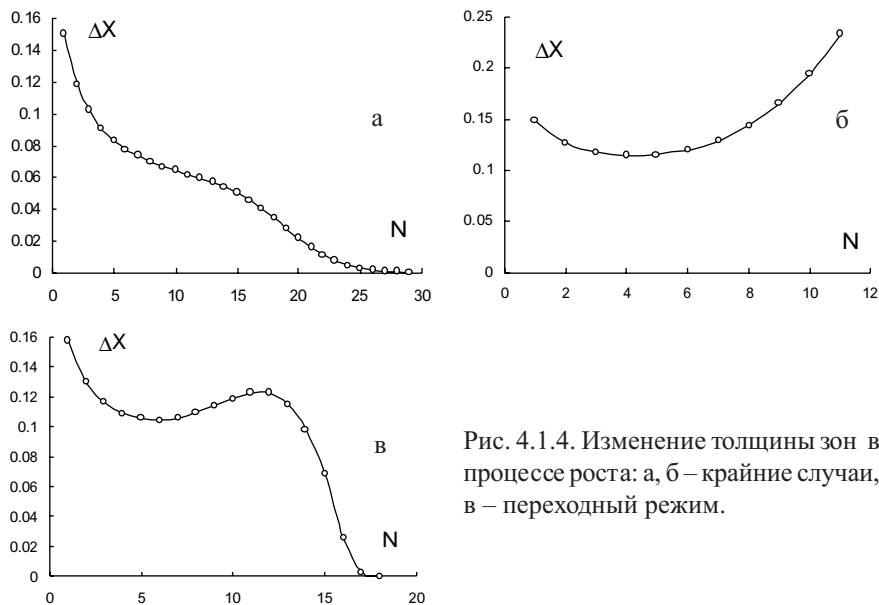


Рис. 4.1.4. Изменение толщины зон в процессе роста: а, б – крайние случаи, в – переходный режим.

фактора, тем более, что в конечном итоге за мелкими генерационными зонами в данном образце агата действительно наблюдается слой мелкокристаллического кварца (рис. 4.1.1). Однако это не правильно. В данном образце, вероятно, наибольшее влияние на динамику формирования зон оказывает глобальный фактор. В результате развития генерационного механизма зональности в агате образуется около 20 зон (рис. 4.1.2, 4.1.1, периферия). Последние зоны генерационной зональности демонстрируют неполное перекрытие волокон халцедона предыдущей зоны индивидами новой генерации, что свидетельствует о монотонном уменьшении числа зарождающихся кристаллов в каждой новой зоне, понижении нормальной скорости роста халцедона и уменьшении концентрации примеси на фронте роста. Поэтому естественно обнаруживается на заключительном этапе процесса широкая зона волокнистого халцедона, не разделенная уже новыми генерациями (рис. 4.1.1). Скорость роста волокон халцедона замедляется настолько, что вступают в силу иные закономерности и формируется ритмичная зональность окраски, для объяснения которой вполне допустима оригинальная гипотеза Р.Е.Лизеганга, утверждавшего, что волокна халцедона могут запечатлевать зональную структуру гелевой среды, в которой произошло ритмичное осаждение окрашивающего агента (Liesegang, 1915). Затем, вероятно, уже после полной остановки роста, в ходе развития агатовой жеоды происходит резкая смена обстановки и формируется слой мелкозернистого кварца (с халцедоном), сменяющийся внезапно и так же резко новым слоем волокнистого халцедона. Вторичная смена раствора кратковременно (на девять ритмов) включается генерационный механизм зональности с неполным перекрытием зон, и напоследок формируется длинноволокнистый халцедон с различным содержанием примесей (ритмичная зональностью окраски), вплоть до перекрытия свободного пространства.

Описанная нами модель позволяет достаточно просто объяснить, исходя из “внутренних” причин, формирование генерационной зональности в агатах. Причем важно отметить, что фактически все процессы рассматриваются в пределах пограничного слоя и поверхности роста, поэтому требование полной закрытости миндалины не обязательно. Полное заполнение миндалины твердым веществом возможно при многократном или равномерном прохождении раствора через миндалину в условиях плавного понижения температуры, т.е. при обязательном условии постоянной или периодической открытости агатовой жеоды. Периодическое растрескивание и залечивание трещин в минда-

лине не противоречит модели и не должно сказываться на характере зон, при условии достаточно большой вязкости силикатного раствора. И наоборот, при понижении вязкости (уменьшении концентрации кремнекислородных комплексов в растворе) смена состава раствора неизбежно скажется на характере осадка. Авторы осознают некоторую схематичность модели, но утверждают, что описанный процесс опирается на основные физико-химические процессы проходящие в кристаллообразующих средах, достаточно прост и может приниматься во внимание при анализе не только агатов, но и других природных объектов.

4.2. 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 кремнекислородной тетраэдрической и бруситоподобной октаэдрической сетками (Hydrous Phyllosilicates, 1988; Звягин, 1981). В общих чертах полиморфизм серпентина сводится к различным способам компенсации латеральной несоразмерности тетраэдрической и октаэдрической сеток при их сопряжении в плоские, цилиндрически-изогнутые и волнообразно модулированные слои (рис. 4.2.1).

Полиморфные разновидности серпентина имеют хоть и небольшие, но устойчивые различия в химическом составе как основных, так и примесных элементов (Колман, 1979; Wiks, O'Henley, 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 (Малышева и др., 1976; Rozenson 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

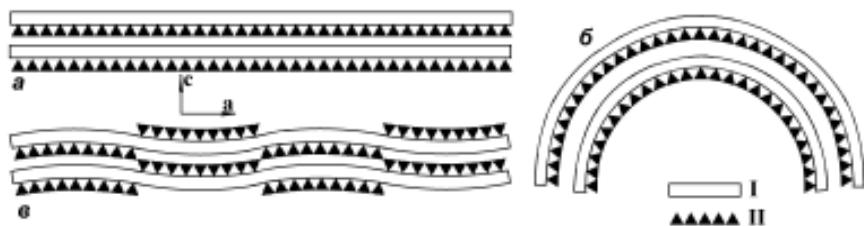


Рис. 4.2.1. Схематическое изображение слоев в структуре серпентинов: а – ливардит; б – антигорит; в – хризотил-асбест. I – октаэдрическая сетка; II – тетраэдрическая сетка.

низкожелезистых серпентинов позволили 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, 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 серпентина: бесцветного, розоватого, светло-зеленого и темно-зеленого. 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. 4.2.2). 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 100–200 до 30 нм. Структурно-чувствительные методы (рентгеновская дифракция, ИКС) показывают высокую фазовую однородность данной разности серпентина, определенной как преимущественно антигорит. Для него характерны повышенные концентрации примесей алюминия, железа и других элементов (табл. 4.2.1).

Другие разности пластинчатого серпентина определяются как “беспримесные” (табл. 4.2.1). Имеющиеся в составе серпентина примесные элементы Ni, Fe, Sn, Zn, Cu, Al, Ca, Ti, K, P, S формируют

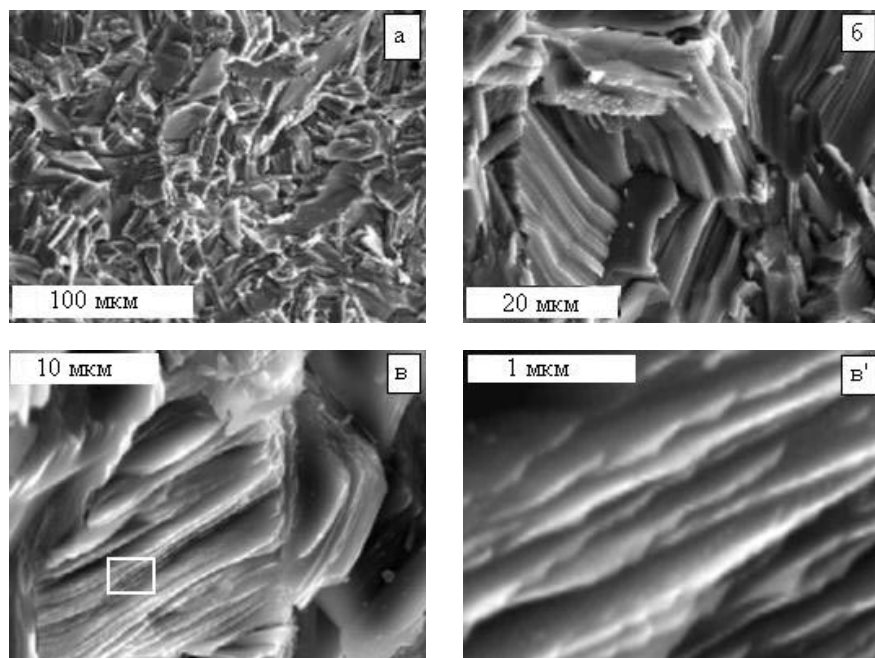


Рис. 4.2.2. Микрокристаллическая структура и слоистое строение отдельных кристаллов темно-зеленого серпентина (обр.ЮП12/92). Фрагмент поверхности кристаллов, выделенный на фото (в), показан в увеличенном виде на (в'). JSM-6400 (Jeol).

собственные фазы, совместно локализующиеся в компактных областях. В этих участках идентифицированы перовскит, апатит, самородное олово, цинк и никель, аморфные гидроксиды железа (рис. 4.2.3). Основная масса серпентина, представлена как лизардитовой, так и антигоритовой фазами, причем антигорит преобладает в зеленоватых серпентинах, а лизардит – в бесцветных и розоватых разностях. Присутствует также небольшое количество выделений хризотила. В агрегатах преобладает тонкопластинчатая форма кристаллитов с широкой вариацией базальных размеров (до 100 мкм) (рис. 4.2.4). 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. 4.2.5). По-видимому, плитообразные кристаллы являются антигоритом, а тонкопластинчатые, расщепленные кристаллы – лизардитом.

Таблица 4.2.1

Химический и фазовый составы апокарбонатного 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 ₂ O 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}	антигорит+лизардит	0.13
ЗС	Светло-зеленая	(Mg _{2.96} Fe _{0.014}) _{2.97} [Si _{1.99} O ₅](OH) _{4.04}	антигорит+лизардит	0.46
ЮП14/92	Розовато-белая	(Mg _{2.75} Fe _{0.002}) _{2.75} [Si _{2.02} O ₅](OH) _{4.41}	антигорит+лизардит	0.05
ЮП17/92	Белая	(Mg _{2.87} Fe _{0.003}) _{2.87} [Si _{2.05} O ₅](OH) _{4.04}	антигорит+лизардит	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}	лизардит+антигорит	0.05

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 только для темно-зеленого серпентина (обр.ЮП12/92), имеющего максимальное содержание железа. Он хо-

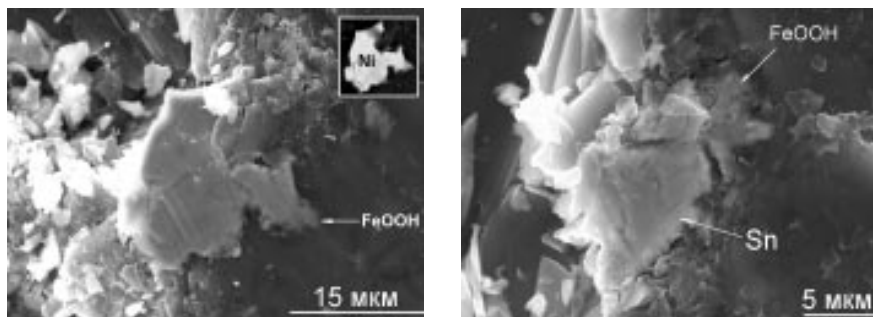


Рис. 4.2.3. Выделение самородного никеля и олова в белом серпентине (обр. РС, БС). На зернах заметны отпечатки пластинчатых микрокристаллов серпентина. JSM 6400 (Jeol).

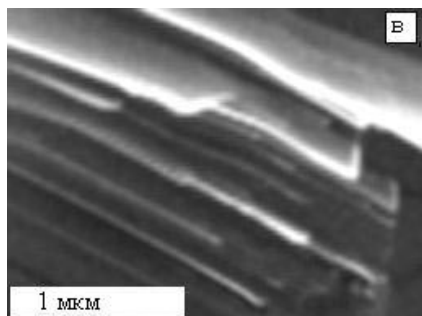
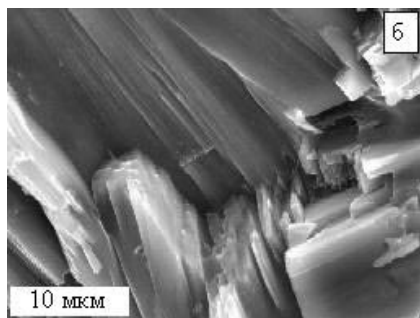
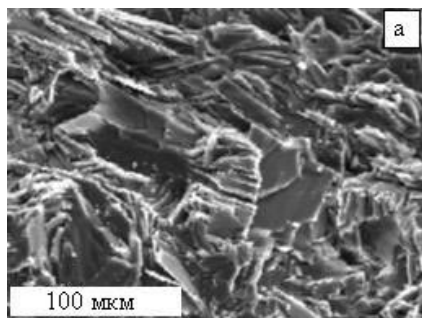


Рис. 4.2.4. Агрегат тонкопластинчатых и плитовидных кристаллов (а) в белом серпентине (обр. РС), и грубо- (б) и тонкослоистое строение его отдельных кристаллов (в). JSM 6400 (Jeol).

рошо 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 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

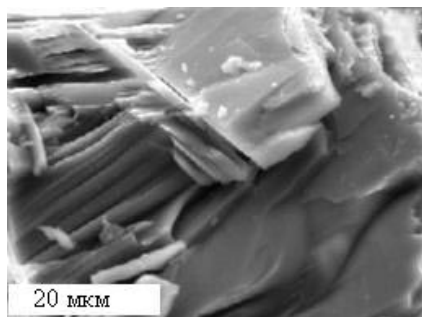


Рис. 4.2.5. Фрагменты серпентинов с плитообразными и тонкопластинчатыми кристаллами в розоватом серпентине (обр. РС). JSM 6400 (Jeol).

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+} (Лютеев, Юхтанов, Попов, 1997). Форма сигнала в хризотиле не отличается от описанных в литературе (рис. 4.2.6, спектр 1). У пластинчатых разностей апокарбонатного серпентина линия в области $g \approx 4.3$ является суперпозицией двух типов спектров ЭПР.

В спектрах ЭПР серпентинов преимущественно лизардитового состава линия Fe^{3+} имеет более сложную форму, с главными особенностями $g = 4.47$ и 3.83 – такими же, как и в спектре хризотила (рис. 4.2.6, 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 $A_1/g\beta = A_2/g\beta = 2.5$ мТ. Интенсивность спектра ЭПР этого типа коррелирует с долей лизардитовой 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 $g = 4.41$, 3.92 (рис. 4.2.6, 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 $250\text{--}300^\circ\text{C}$ линия исчезает, а с началом дегидратации серпентина ($650\text{--}680^\circ\text{C}$) 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.

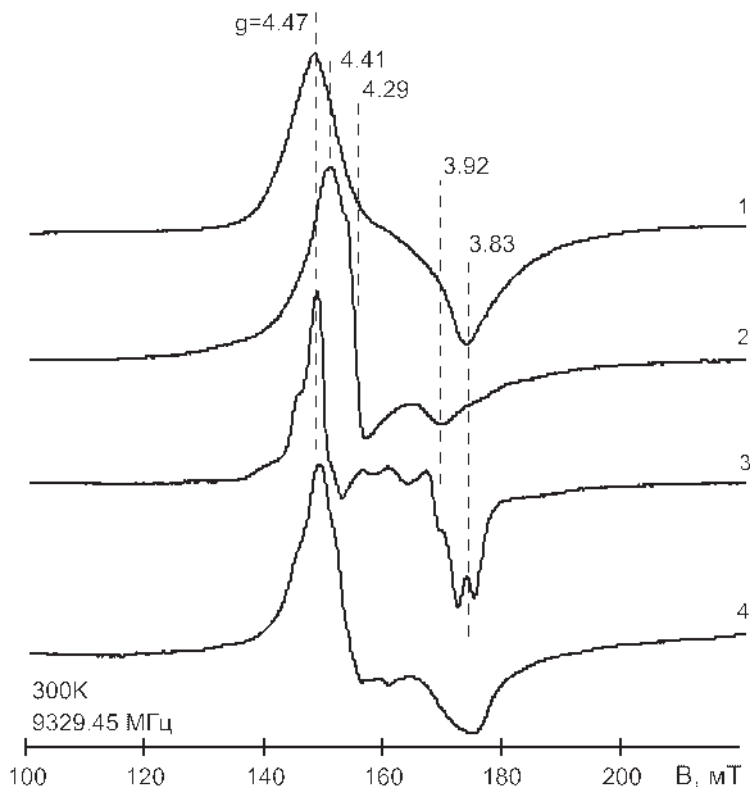


Рис. 4.2.6. Формы линии в области $g \approx 4.3$ спектров ЭПР неориентированных препаратов: 1 – хризотил-асбеста (обр. ЮП30/92А); 2 – темно-зеленого (обр. ЮП12/92); 3 – розовато-белого (обр. РС); 4 – серовато-зеленого (обр. ЮП40/92) серпентинов.

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, проведенных нами совместно с С.Л.Вотяковым и Д.Р.Борисовым на оборудовании Института геологии и геохимии УрО РАН (Екатерин-

бург). Несмотря на высокую чувствительность аппаратуры, полоса люминесценции тетраэдрических примесных ионов Fe^{3+} , наблюдаемая во многих силикатах, ни в одной из разностей апокарбонатного серпентина обнаружена не была (Лютоев, 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 монтморрилоните. Наличие линий радиационных парамагнитных центров в спектрах ЭПР серпентинов отмечали В.Ф.Крутиков и Ф.М.Булатов (1985). Специальное исследование 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 светозапасание, проявляющееся в термолюминесценции облученных образцов. Отжиг образцов в течение часа при температуре около 600K 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. 4.2.7 смонтированы спектры ЭПР в области $g = 2.0$ у исходного, у γ -облученного дозой 30 Мрад и у прогретых 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 , парамагнитные центры, обуславливающие появление данных сигналов, обозначены C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , спектроскопические параметры центров даны в табл. 4.2.2. Линии этих парамагнитных центров отжигаются при разных температурах, имеют неодинаковую радиационную

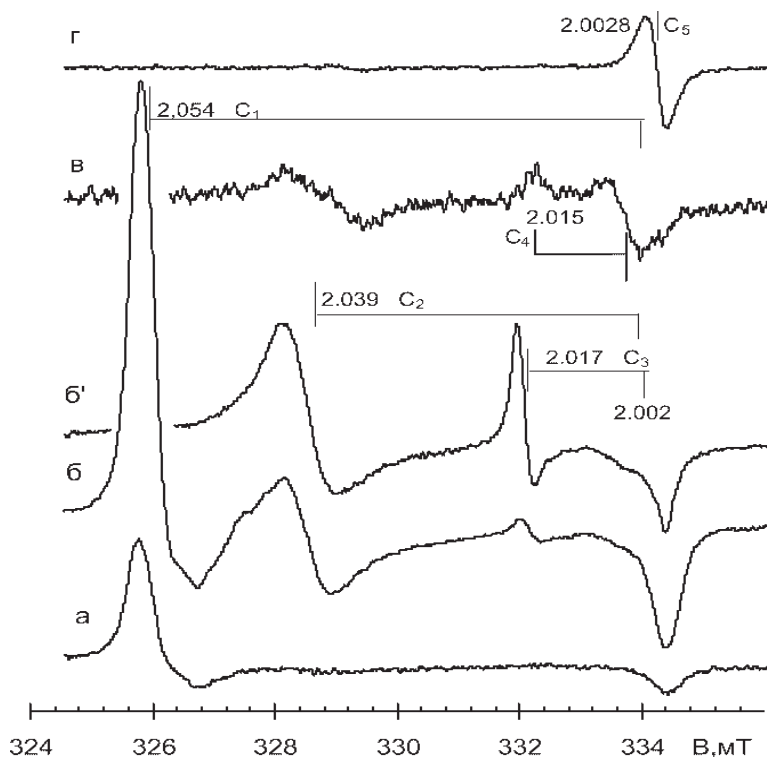


Рис. 4.2.7. Спектры ЭПР порошкового препарата бесцветного серпентина (обр. ЮП14/92) в области свободных радикалов ($g = 2.0$): а – исходного образца; б, б' – γ -облученного дозой 30 Мрад; в – прогретого в течение 20 мин при 575К; г – прогретого в течение 1 часа при 620К. Все спектры приведены к $\nu = 9370.15$ МГц, частота и амплитуда ВЧ-модуляции – 100 кГц и 0.013 мТ (а, б), 0.025 мТ (б', в, г).

Таблица 4.2.2

Параметры парамагнитных центров в серпентинах					
ПЦ	Т, К	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$\Delta B_{\parallel}$, мТ	$\Delta B_{\perp}$, мТ
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	

$\Delta B_{\parallel}$, $\Delta B_{\perp}$ – оценки ширин индивидуальных линий в “параллельной” и “перпендикулярной” ориентациях поляризующего магнитного поля относительно молекулярных осей парамагнитного центра.

чувствительность (табл. 4.2.3), их насыщение происходит при различных мощностях СВЧ излучения. В пределах изученной выборки серпентинов относительные интенсивности линий ЭПР С-центров не испытывают высоких колебаний, что указывает на их связь данных центров с основными элементами структуры серпентина. Судя по значениям g-тензоров, они относятся к парамагнитным формам кислорода $O^{\cdot -}$, $O_2^{\cdot -}$, O_2^{3-} , $O_3^{\cdot -}$ и др.

Линии C_1 -центров наблюдаются в спектрах ЭПР апокарбонатного серпентина Приполярного Урала при температурах образца не выше 200К 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 лизардита (рис. 4.2.8).

В некоторых случаях “перпендикулярный” компонент спектра ЭПР этих центров осложнен плохо разрешенной структурой на высокополюсовом крыле (рис. 4.2.7б). 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.

C_2 -центры регистрируются в спектрах ЭПР при комнатной и более высокой температурах, g-тензор характеризуется аксиальной симметрией, анизотропия его ниже, ширина линий больше, чем у C_1 -центров. “Перпендикулярный” компонент спектра этих центров сильно уширен, форма его более симметрична, чем у C_1 -центров, что, возможно, явля-

Таблица 4.2.3

Изменение интенсивности линий ЭПР парамагнитных центров
в результате облучения ионизирующей радиацией

Воздействие на образец	C_1	C_2	C_3	C_4	Fe^{3+} , $g \approx 4.3$
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°C	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

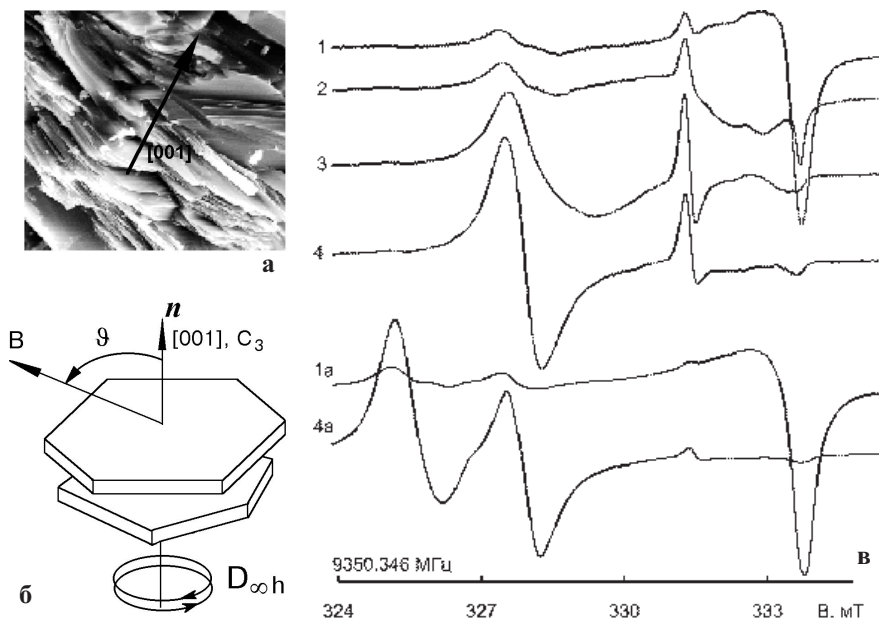


Рис. 4.2.8. Параллельно-слоистые участки серпентина (а), идеализированная схема расположения микрокристаллов в слоистых участках серпентинита (б) и спектры ЭПР ориентированных слоев (в) серпентина (обр. ЮП17/92), записанные при различных углах ϑ между вектором поляризующего магнитного поля $\mathbf{B}$ 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 300К, спектры 1а и 4а – при 160К.

ется 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 центров 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 s-разновидностям О-радикалов в аксиальном кристаллическом поле. По типу ориентировки магнитных осей эти парамагнитные центры могут находиться структурных положениях иона кислорода О4 внутрислойной ОН-группы, иона кислорода О3 в составе внешних ОН-групп и апикального иона кислорода О1 (рис. 4.2.9). При формировании О- на апикальном ионе кислорода О1 следует ожидать другое соотношение между компонен-

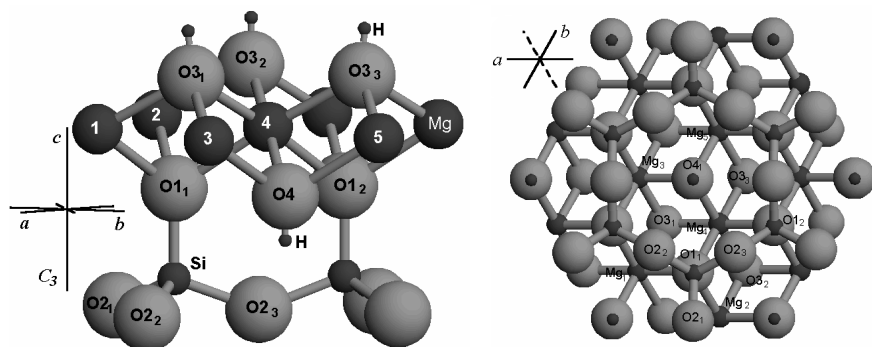


Рис. 4.2.9. Фрагмент кристаллической структуры лизардита 1Т (P31m, $a = b = 5.332 \text{ \AA}$, $c = 7.233 \text{ \AA}$, M.Mellini, 1982). Размер кристаллографических осей уменьшен в 5 раз.

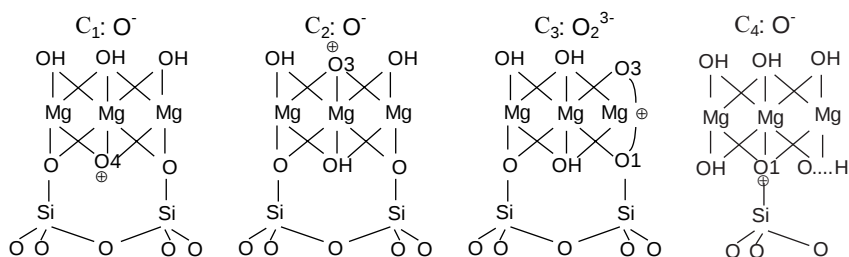
тами g-тензора – характерное для кислородных центров в кремнекислородных тетраэдрах: $g_{\parallel} > g_{\perp} \approx g_e$. Можно предположить, что C_1 - и C_2 -центры формируются на кислороде в бруситовом слое при радиационно-стимулированном разрыве OH-связей: $\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^- + \text{H}^0$. Наличие двух типов OH-групп возможно приводит к формированию двух типов центров в структурных позициях ионов кислорода O4 и O3 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 O3 внутрислойной 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 O4 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 450К. “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 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 согласуется 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 570К (рис. 4.2.7в). Соотношение g -факторов у этих центров характерно для $O^{\cdot-}$ -центров кремнекислородного тетраэдра. С учетом ориентации осей центра их можно отнести к $O^{\cdot-}$ -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 серпентинитов, в них формируется комплекс стабильных кислородных дырочных центров. Наличие в структуре минерала двух типов OH -групп (внешних и внутрислоевых) обуславливает появление двух разновидностей $O^{\cdot-}$ -центров, 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. 4.2.4. Наибольшие значения концентрации характерны для образцов бесцветного, розоватого или белого серпентина. Они характеризуются низкой вариацией соотношений концентраций различных

Таблица 4.2.4

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	
1	ЮП30/92	-	-	-	хризотил-асбест
2	ЮП12/92	-	-	-	антигорит
3	ЮП40/92	-	2.4	0.05	антигорит+лизардит
4	ЮП36/92	-	2.3	0.15	антигорит+лизардит
5	ЗС	19	2.5	0.16	антигорит+лизардит
6	ЮП14/92	31	8.2	0.6	антигорит+лизардит
7	ЮП17/92	30	10	0.6	антигорит+лизардит
8	РС	24	7.4	0.23	лизардит+антигорит
9	БС	20	7.4	0.29	лизардит+антигорит

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. 4.2.4 также видно, что электронно-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. 4.2.10). В хризотил-асбесте Памира (образец любезно предоставлен В.Ф.Крутиковым) наиболее весомый вклад в спектр дают C_4 -центры – О-центры на апикальном ионе кислорода, в то время как в массивных серпентинах Приполярного Урала эти центры проявляются только после специальной обработки образца, уничтожающей сигналы других центров, а характерными дефектами являются О-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. 4.2.3). Облучение стимулирует увеличение концентрации парамагнитных

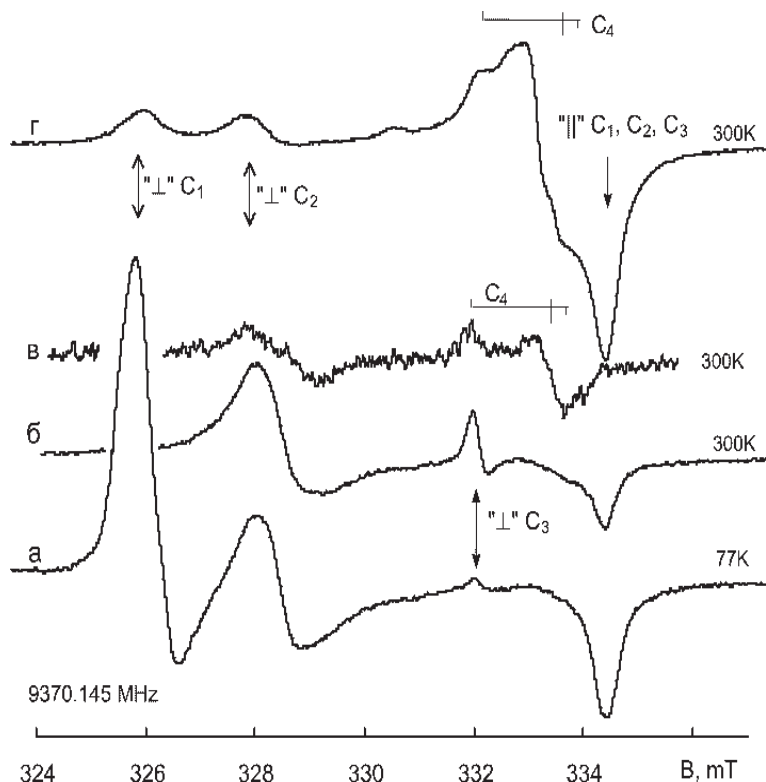
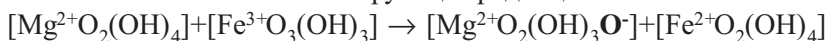


Рис. 4.2.10. Спектры ЭПР электронно-дырочных центров в пластинчатых и волокнистых разновидностях апокарбонатного серпентина: а, б, в – пластинчатый серпентин с Приполярного Урала (обр. РС), подвергнутый γ -облучению (а, б) и последующему отжигу (в); г – разориентированный препарат волокнистого хризотил-асбеста с проявлений Памира.

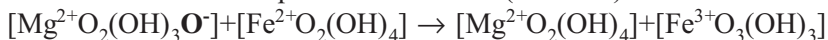
кислородных центров при одновременном снижении концентрации ионов трехвалентного железа. Последние, очевидно, под действием ионизирующей радиации переходят в двухвалентное состояние. При отжиге наблюдаются обратные переходы, хотя восстановления исходных количеств ионов трехвалентного железа не достигается. 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 О-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:

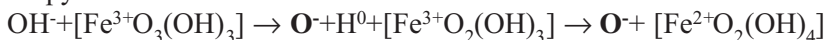
Ионизирующая радиация



Термический отжиг ($< 400^\circ\text{C}$)

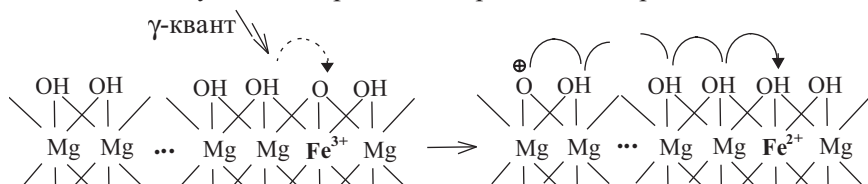


Первая реакция может интерпретироваться следующим образом. При облучении происходит разрыв некоторых ОН-групп с образованием различных кислородных дырочных центров и высвобождением водорода, его захват на кислороде полиэдра Fe^{3+} , образование новой ОН-группы и Fe^{2+} :



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 атомы водорода методом ЭПР были зарегистрированы (Марфунин, Берщов, 1970). Мы попытались их обнаружить в серпентине, производя рентгеновское облучение при температуре образца в 77К и регистрацию спектра ЭПР без его размораживания. Результат эксперимента с 5-часовой выдержкой серпентина под рентгеновским излучением при 77К оказался отрицательным – если H^0 и образуются, то время их жизни в свободном состоянии мало.

Более вероятно, что H^0 в ходе облучения вообще не образуются. 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:



В этом случае причина отсутствия сигнала ЭПР от H^0 методом ЭПР очевидна. Из этой модели следует, что в радиационно-термических процессах концентрации O^- -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.), но во всех этих серпентинах образуются близкие концентрации O^- -центров (табл. 4.2.4, обр. №6–9). Суммарная концентрация этих центров составляет $3\text{--}4 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$, то есть на 500–700 формульных единиц $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ 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. 4.2.1): ион железа в позиции магния приходится примерно на 300–400 формульных единиц (обр. ЮП17/92).

С другой стороны, в зеленоватых разностях серпентина с большим вкладом антигоритового компонента содержание железа существенно выше, а концентрация O^- -центров мала или они вовсе 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. 4.2.7, спектр 4). Возможность радиационного формирования кислородных центров в серпентине прямо зависит от наличия в его составе лизардитовой фазы. Эти дефекты стабилизируются также в хризотилowych 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 OH -групп бруситового слоя за счет их свободного движения в непре-

рывных слоях лизардито-подобной структуры минерала. Невозможность формирования точечных нарушений структуры в виде рассеянных электронно-дырочных центров в антигорите, по-видимому, связана с наличием повторяющихся участков инверсии слоев суперпериодичной 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+} . Появляется 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 аморфизацию кристаллической решетки.

4.3. ГЕНЕЗИС ТОНКОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ КРИСТАЛЛОВ

Существующие представления о ритмично-зональных кристаллах обычно связывают с внешними, по отношению к системе кристалл-среда, явлениями или с механизмом роста кристаллов. Образование

зонально окрашенных кристаллов, например, индивидов кварца в полостях, может происходить как в открытой системе при свободном просачивании восходящих растворов, так и в условиях относительно замкнутого пространства. Однако вопрос о природе зональности все еще остается открытым. Представлялось актуальным разработать и исследовать модель образования зон в природных и искусственных кристаллах на основе процессов самоорганизации (синергетики) в данных системах*.

Выделяют два генетических и морфологических типа зональности кристаллов: грубую, обусловленную резкими колебаниями термодинамических параметров в кристаллообразующей среде (зональность первого порядка; рис. 4.3.1а), и тонкую, связанную с ритмичностью процессов роста (зональность второго порядка; рис. 4.3.1б, в).

Природа *зональности первого порядка* (рис. 4.3.1а) объясняется влиянием растущего кристалла на гравитационный поток твердых частиц, которое определяется в основном действием “всасывающей” силы, зависящей от гидродинамического движения раствора в окружающей среде и пограничном слое раствора около кристалла (Петровский, 1983; Петровский и др., 1992). Данное явление объясняет “дальнодействие” кристалла, радиус которого составляет около 1 см, что свидетельствует о мощном избирательном макрофеномене.

Для объяснения появления *зональности второго порядка* рассматривается модель, в которой учитывается влияние примесей на скорость роста граней кристалла (Петровский, Трошев, 1995; Петровский и др., 1992; Трошев и др., 1995; Трошев и др., 1994). Примеси, присутствующие в растворе, смещают точку равновесия между кристаллом и средой. Одни примеси, введенные в раствор, понижают растворимость основного компонента, другие, наоборот, повышают растворимость. При малых количествах примеси изменение растворимости пропорционально ее концентрации. Адсорбция примеси на атомно-гладких участках приводит к появлению дополнительного потенциального барьера для роста, что может привести к аномальной зависимости

*Основными такими процессами являются: а) разрушение динамической пространственно-упорядоченной структуры с определенными типом симметрии, временем существования, параметрами обмена веществом, энергией, энтропией; б) образование новой динамической пространственно-упорядоченной структуры с новым типом симметрии, другим временем существования, новыми параметрами обмена вещества, энергией, энтропией.

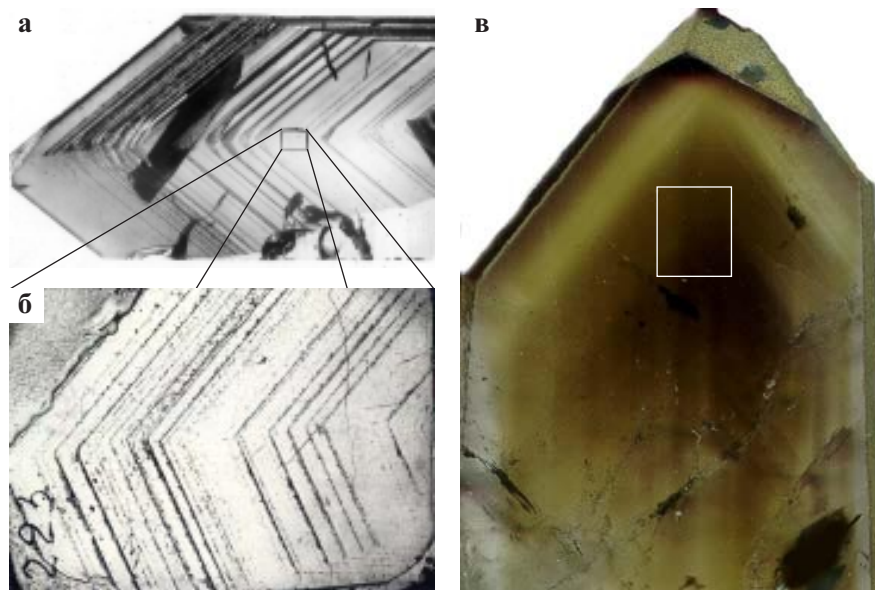


Рис. 4.3.1. Зональные кристаллы кварца. а, в – натур. вел., б – зональность второго порядка (прямоугольником обозначены участки, в которых проведен комплексный анализ зонального строения).

скорости роста граней кристалла от температуры. При нормальном росте отравление изломов происходит при большей концентрации примеси, чем в случае послойного роста.

Различают физическую адсорбцию (энергия связи примеси с решеткой 10 ккал/моль) и химическую адсорбцию (10–100 ккал/моль). При физической адсорбции обычно происходит плавное уменьшение скорости роста с увеличением концентрации примеси. Некоторые примеси, наоборот, могут увеличивать скорость роста граней. Одно из возможных объяснений изменения скорости роста состоит в образовании частокола Кабрера, блокирующего движение ступеней. Другой причиной является изменение растворимости основного компонента при колебаниях концентрации примеси на границе кристалл-раствор. Адсорбция примеси происходит по-разному на разных гранях, поэтому примеси, адсорбируясь на поверхности, меняют не только скорости роста, но и облик кристалла в целом и морфологию послойно растущей грани. Примеси, имеющиеся в растворе, захватываются растущим кристаллом в виде отдельных атомов, ионов, молекул или комплексов

(гомогенный захват). Коэффициент захвата примеси K , согласно правилу Руффа, меньше единицы, если растворимость кристаллизующегося вещества в растворителе меньше растворимости примеси, в противном случае $K > 1$. Коэффициент захвата примеси K изменяется от значений 0.001 до 30 и более. В основном это определяется неодинаковыми изменениями растворимости примеси и основного компонента при изменении температуры раствора или его pH, возникновением комплексов, изменяющих состав раствора и т.д. Необходимо отметить, что концентрация примеси непосредственно перед фронтом растущей грани отличается от концентрации в объеме раствора. Граница раздела служит для маточной среды либо источником ($K < 1$), либо стоком ($K > 1$) примеси. Существует и иной механизм изменения концентрации примеси возле грани кристалла. Отвод примеси от фронта или доставка ее в обратном направлении определяется коэффициентом захвата K и процессами диффузии и взаимной диффузии в пограничном слое. Скорость роста грани кристалла зависит от концентрации примеси на границе раздела, в свою очередь концентрация примеси сама зависит от скорости роста. При определенных условиях в системе могут возникать автоколебательные процессы, приводящие к периодическому закону захвата примеси и образованию зональной структуры второго порядка пирамид роста граней кристалла.

В последние годы исследовано множество примеров (в физике, химии, минералогии, биологии и т.д.) спонтанного возникновения пространственных и временных структур (Асхабов, 1984; Гленсдорф, Пригожин, 1973; Летников, 1992; Петровский, 1983; Трошев и др., 1994 и др.). При этом выявлена общность процессов, происходящих в самых различных системах, т.е. процессы самоорганизации в природе подчиняются некоторым общим законам. Необходимым элементом явления самоорганизации, согласно теории неравновесных процессов, является обратная связь, которая, в случае роста кристалла, состоит во влиянии примесей на скорость роста кристалла и в обратном влиянии скорости роста кристалла на поглощение примеси из раствора.

Примеси изменяют растворимость основного компонента и, соответственно, скорость роста кристалла. Концентрации примесей возле грани кристалла, в общем случае, не равны их концентрациям в растворе и изменяются в результате взаимного влияния нелинейных процессов диффузии основного компонента и примесей в концентрационном пограничном слое (КПС) раствора около кристалла (Петровский и др., 1992).

В теории необратимых процессов главной физической величиной является производство энтропии $P = dS/dt$. Согласно И.Пригожину, П.Гленсдорфу (1973), для бесконечно малых вариаций переменных производство энтропии удовлетворяет условиям:

$$\begin{aligned} dP &\leq 0 \text{ (условие эволюции),} \\ P &\rightarrow \min, dP = 0 \text{ (условие равновесия).} \end{aligned} \quad (4.3.1)$$

Для линейных систем стационарные состояния всегда устойчивы к отклонениям. Совершенно по иному обстоит дело в нелинейных системах. Для открытых систем при заданных давлении и температуре на основании уравнения Гиббса, условие равновесия имеет вид:

$$P = -\frac{1}{T} \sum \mu_r J_r,$$

где μ_r – химический потенциал r -го компонента, J_r – его термодинамический поток. Условие устойчивости стационарного состояния согласно (4.3.1):

$$d_x P = -\frac{1}{T} \sum \delta \mu_r \delta J_r \geq 0. \quad (4.3.2)$$

При росте кристалла из раствора динамической неравновесной системой является КПС раствора, в котором в результате взаимосвязанных процессов диффузии изменяются концентрации основного компонента и примесей.

Для анализа сложных негомогенных систем широко применяется метод ячеек. Данный прием избавляет нас от необходимости решать уравнения второго порядка в частных производных и записывать уравнения кинетики массопереноса в виде линейных уравнений первого порядка. Теоретический анализ показывает, что в системе раствор - пограничный слой - кристалл возможны три состояния текущего равновесия: устойчивый узел, устойчивый фокус и центр (Петровский, Трошев, 1995; Трошев и др., 1994). Примесь, не блокирующая рост кристалла, может приводить только к состоянию устойчивого узла. Однако если в многокомпонентном растворе присутствует “активная” примесь, влияющая на скорость роста кристалла, то при возникновении устойчивых колебаний концентрации других примесей будут следовать периодическому режиму, задаваемому “активной” примесью. В зависимости от знака коэффициентов взаимной диффузии концентрации примесей возле грани кристалла в периоды увеличения скорости роста могут увеличиваться или уменьшаться. В результате распределения

примесей, могут иметь антиподальное положение кривой содержания их в пирамидах роста по отношению друг к другу. Рассмотрим модель, когда в растворе присутствует только какая-либо одна примесь, изменяющая растворимость основного компонента. Кинетические уравнения изменений концентраций основного компонента C_1 и примеси C_2 имеют вид:

$$\dot{C}_1 = D(C_{10} - C_1) - \beta[C_1 - C_{no} - m(C_2 - C_{20})], \quad (4.3.3)$$

$$\dot{C}_2 = d(C_{10} - C_1) + D(C_{20} - C_2) - (k-1)\beta C_2[C_1 - C_{no} - m(C_2 - C_{20})], \quad (4.3.4)$$

где δD , δd – коэффициенты диффузии и взаимной диффузии, δ – толщина КПС, β – кинетический коэффициент кристаллизации, k – коэффициент захвата примеси кристаллом, $m = dC_n/dC_2$ – наклон линии ликвидуса, C_{no} – растворимость основного компонента при концентрации примеси C_{20} . Химические потенциалы растворенных веществ в приближении идеальных систем могут быть найдены по формулам (Ландау, Лифшиц, 1964):

$$\mu_1 = \mu_{10}(P, T) + kT(\ln C_1 + \beta_{11}C_1 + \beta_{12}C_2), \quad (4.3.5)$$

$$\mu_2 = \mu_{20}(P, T) + kT(\ln C_2 + \beta_{21}C_1 + \beta_{22}C_2), \quad (4.3.6)$$

где $\mu_{10}(P, T)$, $\mu_{20}(P, T)$ – функции, зависящие только от давления и температуры. Коэффициенты β_{11} , β_{12} , β_{21} , $\beta_{22} \ll 1$, которыми в первом приближении можно пренебречь.

Подставляя в (4.3.2) выражения (4.3.3–4.3.6), получим

$$\begin{aligned} C_{2s}(D + \beta)\delta C_1^2 + [DC_{1s} + (k-1)\beta C_{1s}^2 - (k-1)\beta C_{no}C_{1s} - \\ - 2m(k-1)\beta C_{2s}C_{1s} + m(k-1)\beta C_{20}C_{1s}]\delta C_2^2 + [-m\beta C_{2s} + \\ + dC_{1s} + (k-1)\beta C_{2s}C_{1s}]\delta C_1\delta C_2 \geq 0, \end{aligned} \quad (4.3.7)$$

где C_{1s} , C_{2s} – равновесные значения концентраций основного компонента и примеси.

Введем коэффициенты:

$$f = \frac{C_{1s}}{C_{2s}}, \quad k_1 = \frac{\beta}{D} = 7, \quad k_2 = f \frac{d}{D}, \quad k_3 = \frac{(k-1)\beta C_{10}}{D}. \quad (4.3.8)$$

На рис. 4.3.2а–г изображены области неустойчивых состояний массопереноса в пограничном слое кристалла ($f = 10$). Как видно из рисунков, границы устойчивых состояний процессов массопереноса компонентов в КПС зависят от величины m , причем неустойчивость процессов массопереноса усиливается с ростом m . Необходимо отметить, что границы областей зависят в общем случае не только от m , но и от f и величины пересыщения раствора.

Кинетические уравнения (4.3.3, 4.3.4) можно переписать в более простой форме путем определения безразмерных переменных.

$$\bar{Y}_1 = -Y_1 + 7\theta(A - Y_1 + EY_2), \quad (4.3.9)$$

$$\bar{Y}_2 = -Y_2 - k_2 Y_1 + k_3(1 - Y_2)\theta(A - Y_1 + EY_2), \quad (4.3.10)$$

где $Y_1 = (C_{10} - C_1)/C_{10}$, $Y_2 = (C_{20} - C_2)/C_{20}$, $E = m/f$, $A = (C_{10} - C_{no})/C_{10}$,

$$t = tD, \quad \theta(x) = \begin{cases} x, & x \geq 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases}.$$

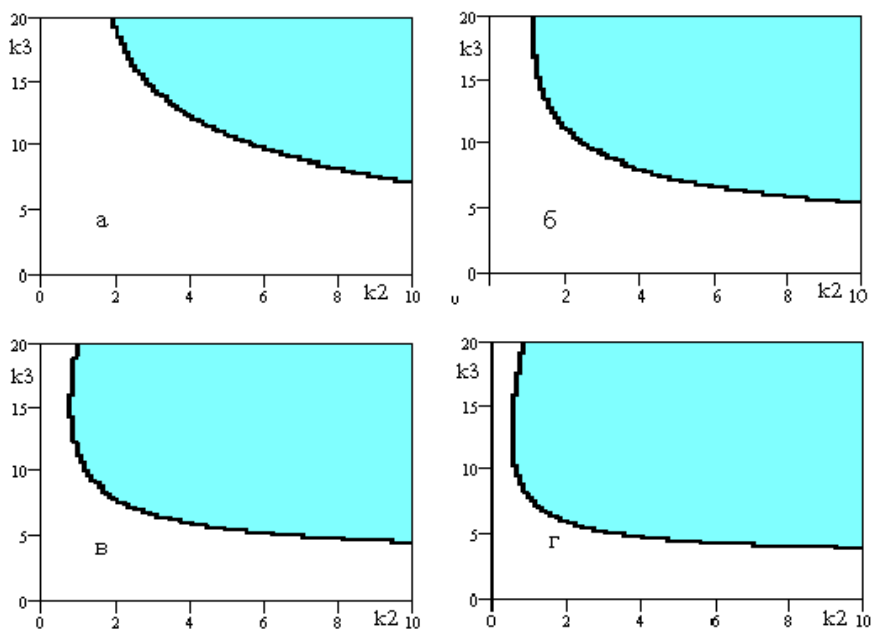


Рис. 4.3.2. Области неустойчивых состояний (затемненное поле) массопереноса основного компонента и примеси в пограничном слое при различных значениях m ($k_1 = 7$). а – $m = 0.5$; б – $m = 1$; в – $m = 1.3$; г – $m = 1.5$.

На рис. 4.3.3 показаны временные изменения концентраций основного компонента Y_1 и примеси Y_2 , удовлетворяющие уравнениям (4.3.9, 4.3.10). С целью проверки устойчивости решений в момент $t = 15$ моделируется скачкообразное изменение концентрации примеси в окружающем кристалл растворе. Результаты численного решения уравнений соответствуют найденным выше областям устойчивых и неустойчивых состояний текущего равновесия процессов массопереноса компонентов сквозь КПС. Таким образом, существуют три типа состояний процессов массопереноса в зависимости от значений m , k_2 , k_3 : устойчивый узел, устойчивый фокус и центр.

В случае ограниченного запаса примеси в объеме раствора ее концентрация в результате поглощения растущим кристаллом с течением времени уменьшается по экспоненциальному закону (Русинов и др., 1995):

$$C_{20} = C_{20}^0 e^{-\alpha t}. \quad (4.3.11)$$

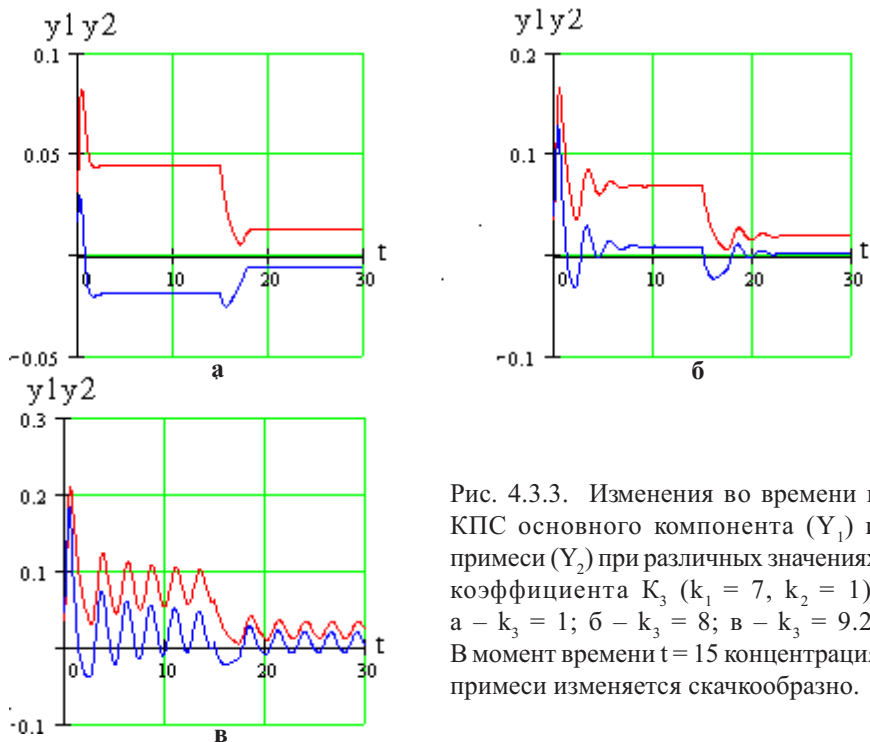


Рис. 4.3.3. Изменения во времени в КПС основного компонента (Y_1) и примеси (Y_2) при различных значениях коэффициента K_3 ($k_1 = 7$, $k_2 = 1$). а – $k_3 = 1$; б – $k_3 = 8$; в – $k_3 = 9.2$. В момент времени $t = 15$ концентрация примеси изменяется скачкообразно.

Анализ условий устойчивости процессов массопереноса показывает, что влияние примеси на кинетику роста кристалла со временем будет уменьшаться. В результате следует ожидать последовательную смену состояний текущего равновесия (центр - устойчивый фокус - устойчивый узел), что приведет к определенной периодической зависимости поглощения примеси растущим кристаллом, определяющей структуру его зональности. Система уравнений, в которой учитывается изменение концентрации примеси в растворе (4.3.11) имеют следующую форму:

$$\bar{Y}_1 = -Y_1 + 7\theta \left[A - Y_1 + E \left(1 - e^{-\alpha t} - Y_2 \right) \right], \quad (4.3.12)$$

$$\bar{Y}_2 = 1 - e^{-\alpha t} - Y_2 - k_2 Y_1 + k_3 (1 - Y_2) \theta \left[A - Y_1 + E \left(1 - e^{-\alpha t} - Y_2 \right) \right]. \quad (4.3.13)$$

Соотношение между концентрацией примеси в кристалле и в растворе возле грани определяется коэффициентом захвата примеси $k = C_{kr}/C_2$. Однако реальное распределение примеси в кристалле не повторяет периодическое ее изменение в КПС. Дело в том, что скорость роста граней кристалла в определенные периоды времени, в течение которых в результате процессов диффузии происходит изменение концентрации примеси возле граней кристалла, равна нулю. Поэтому концентрация примеси в зонах кристалла, соответствующих значительному уменьшению скорости роста граней кристалла или ее остановке, должна иметь резкие изменения. Кроме того, коэффициент захвата зависит от степени пересыщения раствора (Чернов, 1968):

$$k = k_0 / \left(1 + \Delta\mu / \Delta\mu^* \right), \quad (4.3.14)$$

где k_0 – равновесный коэффициент захвата примеси, $\Delta\mu$ – степень отклонения от равновесия, $\Delta\mu^*$ – постоянная, положительная для примеси, адсорбирующая на изломах грани сильнее, чем частицы кристаллизующего компонента и отрицательная в обратном случае.

На рис. 4.3.4 изображен график изменения концентрации примеси в пирамиде роста кристалла, вытекающий из уравнений (4.3.12, 4.3.13). Необходимо отметить резкие изменения концентрации примеси в моменты остановки роста грани и плавные изменения по вершинам пиков, а также постепенное уменьшение их высоты. Данная структурная закономерность зональности подтверждается экспериментально. На

Рис. 4.3.4. Распределение примеси в пирамиде роста кристалла с учетом истощения раствора данной примесью по экспоненциальному закону в соответствии с уравнением.

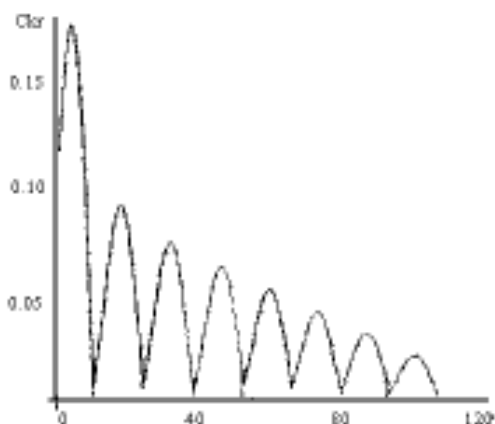


рис. 4.3.5 представлено распределение марганца в краевой части кристалла синтетического кальцита (Русинов, 1995). С учетом изменения коэффициента захвата

примеси (4.3.14) возможна обратная закономерность изменения концентрации примеси в зонах, когда в моменты остановки роста грани кристалла концентрация примеси имеет острый максимум. Подобная закономерность имеет место в кристаллах хромового хлорита (каммерерита), содержащего 8.13% Cr_2O_3 (Д.П.Григорьев, 1961).

При росте микрокристаллов увеличивается вероятность возникновения неустойчивых состояний процессов массопереноса. Это связано с тем, что растворимость микрокристалла зависит от его размера, поэтому по мере роста микрокристалла увеличивается степень пересыщения окружающего его раствора.

Существует два режима, характеризующихся различными законами роста микрокристалла. При $\beta R/D \ll 1$ скорость роста кристалла радиуса R определяется кинетикой поверхностных процессов и слабо зави-

сит от его размера (кинетический режим роста). Если $\beta R/D \gg 1$, то скорость роста микрокристалла изменяется по закону $V = (C_{10} - C_{no})/R$ (диффузионный режим роста) (Чернов, 1968). Кинетические уравнения изме-

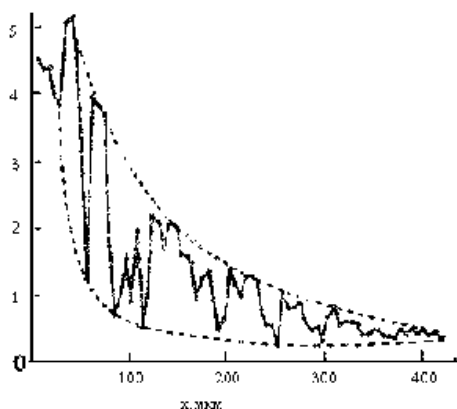


Рис. 4.3.5. Распределение марганца в краевой части кристалла синтетического кальцита, x — расстояние от начала градиентной зоны.

нений концентрации основного компонента Y_1 , примеси Y_2 и радиуса кристалла Y_3 имеют вид:

$$\bar{Y}_1 = -Y_1 + k_1\theta[A - Y_1 + mY_2 - A/Y_3],$$

$$\bar{Y}_2 = -Y_2 - k_2Y_1 + k_3(1 - Y_2)\theta[A - Y_1 + mY_2 - A/Y_3],$$

$$\bar{Y}_3 = k_4(1/Y_3)\theta[A - Y_1 + mY_2 - A/Y_3] \text{ (диффузионный режим),}$$

$$\bar{Y}_3 = k_4\theta[A - Y_1 + mY_2 - A/Y_3] \text{ (кинетический режим),}$$

где $Y_3 = R/R_{kr}$, R_{kr} – критический радиус кристалла, $k_4 < R_{kr}$.

Коэффициенты k_2 и k_3 для диффузионного режима роста больше, чем в случае роста микрокристалла в кинетическом режиме. Временные изменения Y_1 , Y_2 и Y_3 изображены на рис. 4.3.6.

В случае диффузионного режима роста в соответствии с условием устойчивости (4.3.7) процессы массопереноса компонентов протекают в режимах центра или устойчивого фокуса, а в случае кинетического режима роста имеет место состояние текущего равновесия типа устойчивого узла. Обычно в сильно пересыщенном растворе происходит зарождение и рост множества микрокристаллов, поэтому степень пересыщения раствора с течением времени должна уменьшаться, соответственно изменяются и условия роста микрокристаллов. С уменьшением пересыщения раствора происходят последовательные переходы динамики процессов массопереноса: центр - устойчивый фокус - устойчивый узел. Соответственно, тонкая зональность микрокристалла должна проявляться на начальном и промежуточном этапах роста и исчезать на конечном. Существуют факты, говорящие о последовательном исчезновении возникавших при росте зональности мелких кристаллов. Например, кристаллы пирохлора из Гулинского карбонатитового комплекса в Полярной Сибири (Григорьев, 1961). Таким образом, при диффузионном режиме роста микрокристаллов, более вероятно возникновение тонкой зональности пирамид роста.

Рассмотренные модели позволяют выдвинуть новую гипотезу возникновения ритмичной *зональности второго порядка* реальных кристаллов на примере индивидов кварца в хрусталеносных полостях (рис. 4.3.16, в). Основные типы анатомии кристаллов кварца жил Приполярного Урала представлены в работе В.В.Буканова (1974). В кристаллах встречаются следующие разновидности зональной окраски:

- равномерная, свидетельствующая о стабильном режиме роста;

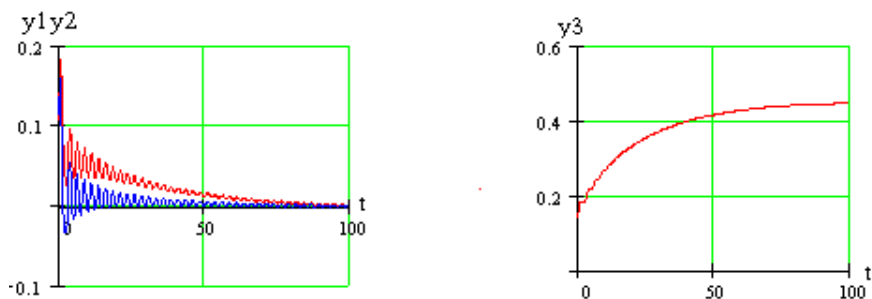


Рис. 4.3.6. Изменения во времени концентраций основного компонента (Y_1), примеси (Y_2) в КПС и линейного размера микрокристалла при диффузионном режиме роста.

- с постепенно увеличивающейся плотностью окраски к концу роста кристалла ;
- с уменьшающейся плотностью окраски к головной части кристаллов;
- ритмически чередующаяся грубо-тонкая полосчатость, свидетельствующая об изменениях кислотно-щелочности раствора и поступлении примеси во времени.

По данным ИК-спектроскопии в цитриновых и в радиационно-устойчивых кристаллах кварца устанавливаются максимальные концентрации водорода, что свидетельствует об образовании их в нейтральных и кислых системах. На относительно более щелочные условия указывает дымчатая и дымчато-цитриновая окраска. Характерна тенденция возрастания содержания структурной примеси Al при увеличении щелочности минералообразующих растворов. В области дымчатой и дымчато-цитриновой зональности наблюдаются проявления следов растворения-регенерации, что указывает на нестабильность условий кристаллизации и значительные флуктуации физико-химического состояния среды. Таким образом, изменения дефектности строения различных зон является следствием изменения кислотно-щелочности и окислительно-восстановительного потенциала раствора. На этом фоне наблюдаются локальные пульсации состояния растворов, обусловленные тектоническими движениями.

Растворимость кварца увеличивается с ростом температуры и pH раствора. При росте кварца в щелочных растворах, согласно уравнениям (4.3.3, 4.3.4), имеют место автоколебательные процессы. Умень-

шение скорости роста грани приводит к увеличению концентрации примеси на границе кристалл-раствор и, соответственно, к увеличению плотности окраски пирамид роста. Пульсации термодинамического состояния раствора нарушают состояние равновесия, в результате чего происходит переход к новому состоянию равновесия на фоне затухающих автоколебательных процессов. Переход к слабощелочным и нейтральным растворам приводит к изменению параметров в уравнениях (4.3.3, 4.3.4). При таких изменениях наиболее устойчив только один тип стационарного состояния – устойчивый узел. Причина неоднократно повторяющихся ритмов в отдельных агрегатах связана с функционированием мегасистем, которые разбиваются на ряд взаимодействующих мезосистем*. Возможность применения различных уровней описания определяется наличием нескольких характерных временных шкал (быстрые и медленные процессы). Исключая при усреднении из рассмотрения быстрые процессы, можно получить систему уравнений, описывающих эволюцию медленных процессов, в нашем случае, эволюцию раствора в пределах каждого ритма. Функционирование мезосистемы связано с мегасистемой потоков тепломассопереноса. Степень его воздействия определяет длительность существования мезосистемы и влияет на периодические явления.

В работах В.А.Петровского (1981, 1992) приводятся результаты исследований ритмично зональных кристаллов кварца, отобранных из хрусталеносных гнезд на одном из месторождений Центрального Памира. Установлено, что распределение и характер зональной окраски индивидов в пределах гнезда подчиняются определенной закономерности: наиболее крупные и зональные кристаллы кварца приурочены к верхним частям полости; в направлении сверху вниз размер кристаллов постепенно уменьшается, а зональность исчезает и вновь возникает в нижней части гнезда.

Такая закономерность связана с гравитационной стратификацией раствора. Легкие газовые фракции (кислотные компоненты) скапливаются в верхней части полости. Соответственно, изменение кислотности по высоте изменяет растворимость кварца и сказывается на скорости роста и размерах кристаллов. В нижней части полости, наоборот, увеличивается рН раствора и создаются условия для проявления авто-

*Мезосистема – это система, находящаяся в фиксированном агрегатном состоянии и формирующаяся в одинаковых физико-химических условиях.

колебательных режимов роста, приводящих к зональной структуре кристаллов.

С изменением рН раствора связаны дымчатая и дымчато-цитриновая окраски и зональность кристаллов. Ослабление интенсивности окраски в направлении головок кристаллов обусловлено понижением температуры флюида и увеличением кислотности раствора (Балицкий, 1973; Комов, Самойлович, 1985). На конечном этапе роста, по-видимому, происходит сброс давления в полости, что приводит к увеличению щелочности раствора, возникновению неустойчивых автоколебательных процессов роста и к появлению цитриново-дымчатой окраски головок кристаллов.

Экзогенные факторы также могут стать причиной изменения энтропии в системе. В результате образуются пространственно-временные диссипативные структуры на различных уровнях: в объеме раствора, пограничном слое и в кристаллической матрице индивида (Петровский и др., 1992).

Нелинейные процессы в системе “пограничный слой - кристалл” при определенных условиях приводят к автоколебаниям. Данное явление удовлетворительно объясняет образование тончайшей, микроскопической зональности в кристаллах природных минералов, когда по нормали в 1 мм можно насчитать 500–800 и более различных в оптическом микроскопе зон.

На основе проведенных исследований могут быть сделаны следующие выводы:

1. Нелинейные процессы в системе “кристалл-среда” подчиняются фундаментальным законам неравновесных необратимых явлений, протекающих в открытых системах.

2. Массоперенос компонентов раствора сквозь концентрационный пограничный слой раствора около кристалла и кинетика роста граней кристалла могут протекать в трех режимах: устойчивый узел, устойчивый фокус и центр. Определяющими параметрами данных режимов являются: коэффициент захвата примесей, коэффициенты диффузии и взаимной диффузии, значения термодинамических параметров, степень пересыщения раствора и влияние примеси на процесс роста кристалла.

3. Тонкая зональность (1–100 мкм) кристаллов возникает в случае, если его рост происходит в режимах центра или устойчивого фокуса. При росте в режиме устойчивого узла имеет место стабильный механизм роста плоскими гранями.

Дальнейшие исследования кристаллогенезиса связаны с изучением процессов, происходящих в области адсорбционного пограничного слоя кристалла. Авторами предложена модель самоорганизующегося процесса кристаллогенезиса, основанная на симметрии нормальных колебаний кристаллической решетки и теории поверхности потенциальной энергии (Петровский и др., 1996). Механизм и скорость процесса кристаллогенезиса определяется взаимодействием в молекулярной системе, состоящей из молекул растворителя и молекул (ионов) растворенного компонента (сольватного комплекса), кристалла и их нормальными колебаниями в области адсорбционного пограничного слоя (АПС). При этом потенциальная энергия взаимодействий, определяющая нормальные колебания, представляет собой многомерную гиперповерхность (поверхность потенциальной энергии – ППЭ). ППЭ представляет собой многомерный геометрический объект. Его основные элементы – стационарные точки (минимумы и седловые точки), хребты и долины непосредственно связаны с описанием устойчивых состояний молекулярной системы и переходов между ними. В нашем представлении, процесс роста кристалла определяется взаимодействием сольватного комплекса с кристаллом в области АПС. Сольватный комплекс в асимптотических областях имеет свой набор нормальных колебаний, отличных от нормальных колебаний решетки. В седловых точках координаты кристаллогенетического процесса (область АПС) при взаимодействии сольватного комплекса с фононами, излучаемыми кристаллом, возникает перестройка конфигурации атомов сольватной структуры, изменение спектра нормальных колебаний комплекса, что приводит к разрыву связей с молекулами растворителя и к последующему встраиванию строительных частиц в грань кристалла. Уровень (значение) концентрации раствора, при котором появляется (или исчезает) путь кристаллогенетического процесса, называется уровнем протекания (растворимость кристалла). Расчет значения данного уровня осуществляется в рамках теории протекания.

4.4. НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ МИКРО- И НАНОСТРУКТУРНАЯ ЛОКАЛЬНАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ В НЕКОТОРЫХ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ

Одним из основных признаков некристаллическости является рентгеноаморфность, вызываемая отсутствием дальнего трансляционного порядка в расположении атомов и невозможности вследствие этого получить достаточно четкие дифракционные максимумы. Основные модели, описывающие геометрическую структуру некристаллического состояния на атомарном масштабном уровне, в настоящий момент делят на три группы: 1) паракристаллическая, представляющая аморфные тела топологически разупорядоченными кристаллами, состоящими из случайно ориентированных кристаллитов; 2) модель случайной плотной упаковки твердых сфер, корреляция взаимного расположения которых транслируется не более чем на несколько межатомных расстояний; 3) конгломератная, представляющая собой нечто среднее между двумя предыдущими (упорядоченные области в среде с топологическим беспорядком) (Займан, 1982; Бакай, 1987).

Общим моментом в данных моделях при структурном описании аморфного состояния является ограничение масштабов упорядоченности и локальный подход к геометрической структуре, определяющийся в основном статистически через нахождение распределений метрических характеристик (длин и углов связей и т.п.) посредством, например, построения функций радиального распределения по рентгенодифракционным данным.

Организация вещества часто происходит и на других структурных уровнях – молекулярном и надмолекулярном (Алесковский, 1990). Наиболее адекватными при изучении подобного рода структурирования на нынешнем этапе показали себя высокоразрешающие методы прямого наблюдения. Самые распространенные из них, использующие для исследования электронные микроскопы как растрового, так и просвечивающего типа, в ряде случаев не позволяют получать подходящие для локального структурного анализа снимки, в основном вследствие особенностей приготовления образцов и физико-химических свойств некристаллического состояния, характеризуемого метастабильностью, отсутствием морфологической оформленности и т.д. В настоящее время все более широкое распространение в изучении структуры

твердых тел находят методы сканирующей зондовой микроскопии, принцип работы которых основан на формировании и получении изображения посредством сканирования острым микрозондом (иглой) над поверхностью исследуемого образца, благодаря относительной простоте, возможности получать трехмерные топографические изображения поверхности в различных средах (вакуум, газ, жидкость) с высоким пространственным разрешением (вплоть до моноатомного уровня). В данной работе с использованием сканирующей туннельной (СТМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии проведено изучение надмолекулярной организации на микро- и наноуровне ряда некристаллических веществ различного состава и генезиса.

Для визуализации надмолекулярной наноструктуры применялись сканирующий туннельный микроскоп ARIS-2200 и атомно-силовой микроскоп ARIS-3500 (Burleigh). Съемки осуществлялись в комнатных условиях при постоянном токе (для СТМ) и как при постоянной силе взаимодействия зонд-поверхность, так и при постоянной дистанции между кончиком зонда и поверхностью в контактном режиме (для АСМ). В качестве зондов использовались механически приготовленные иглы из платино-иридиевой проволоки (в СТМ) и стандартные кремниевые кантилеверы с жесткостью 0.1 Н/м и радиусом закругления кончика 10 нм (Burleigh) (в АСМ).

Образцами для исследования служили некристаллический углерод шунгитовых пород Карелии как первично-осадочный (месторождения Максово (М), Шуньга (Ш), Чеболакша (Ч)), так и переотложенный (месторождения Загогино (З), Нигозеро (Н)), рентгеноаморфный коллоидный фосфат иттрия (КФИ) с Кольского п-ова (коллекция А.В.Волошина), благородный опал (Австралия). Надмолекулярный уровень структурной организации данных веществ образован глобулами (Ковалевский, 1986; Денискина, 1987; Юшкин, 1994; Голубев, 1999). Шунгитовый углерод исследовался методами как СТМ, так и АСМ, съемки КФИ и опала проводились методом АСМ, метод СТМ не применялся в силу непроводящего характера этих веществ. Для съемок использовались свежеприготовленные сколы образцов.

Известно, что регулярная структура может присутствовать не только на атомном, но и на молекулярном и надмолекулярном организационных уровнях вещества. Характерным примером подобного уровня организации материи является благородный опал (Денискина, 1987). Давая диффузную рентгеновскую картину, на надмолекулярном уровне опал образует регулярную решетку с кубической или гексагональной плот-

нейшей упаковкой, состоящую из глобул размерами 400–600 нм. Эта структура дает дифракционную картину в оптическом диапазоне. Можно привести в качестве примера АСМ-изображения структуры образцов как австралийских благородных опалов, так и искусственно полученных в нашей лаборатории Д.В.Камашевым (рис. 4.4.1, 4.4.2). Данные по ИК-спектрометрии и рентгенодифрактометрии исследованных образцов соответствуют аморфным опалам. Вследствие размеров глобул эти структуры хорошо просматриваются и на растровых электронных микроскопах.

Однако не у всех веществ с надмолекулярной организацией она является регулярной и отчетливо наблюдается на электронномикроскопических снимках, как у опала. У многих веществ упорядоченность строения на надмолекулярном уровне проявляется не столь явно, либо не визуализируясь вследствие маленького размера структурообразующих элементов или трудностей с их отдельным разрешением, либо локализуясь в небольших областях, не имеющих взаимно упорядоченного расположения.

У углерода шунгитовых пород на СТМ- и АСМ-изображениях нанометрового масштаба, показывающих глобулярную структуру (Юшкин, 1994; Голубев, 1999), часто прослеживается цепочечный структурный мотив. Длина цепочек варьируется от трех-пяти звеньев (которые представляют собой структурообразующие элементы-глобулы) до нескольких десятков. При этом цепочки могут переплетаться, располагаться параллельно и сворачиваться в круглые или эллипсоидальные кольца (для примера можно показать шести- и двенадцатизвенные, рис 4.4.3, 4.4.4). Не исключено, что в некоторых случаях центрами данных колец могут являться минеральные включения нанометровых размеров, поскольку внутри некоторых колец наблюдаются морфологически оформленные зерна (рис. 4.4.4). Причиной подобного рода структурирования может служить природа шунгитовых глобул, сворачивавшихся из цепочечных молекул углеводов в клубки (Ковалевский, 1986). У углерода М ровные параллельные цепочки образуют довольно масштабные (до нескольких десятков микрометров) упорядоченные структуры (Голубев, 1999). При увеличении масштабов просмотра наблюдаются более масштабные надмолекулярные структуры, отмеченные в работах (Ковалевский, 1986).

В надмолекулярной структуре водного фосфата иттрия преобладающего структурного мотива не прослеживается. На снимках можно увидеть как локальные области с фрагментами гексагональной плот-

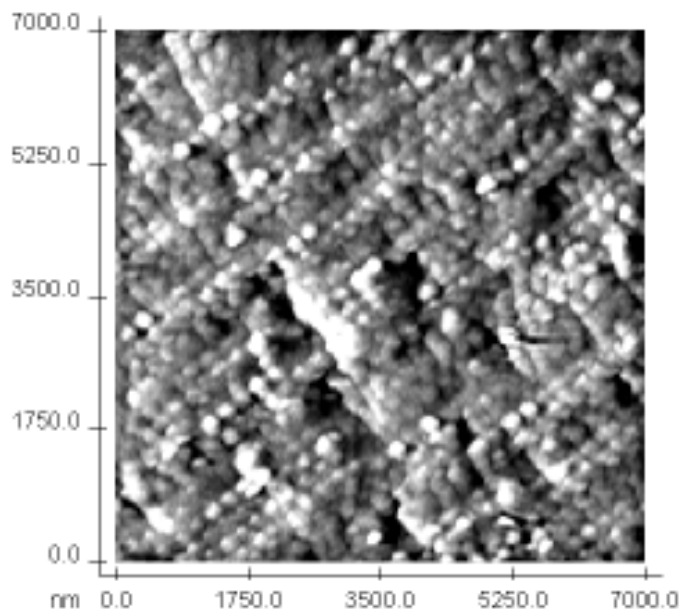


Рис. 4.4.1. АСМ-изображение благородного опала.

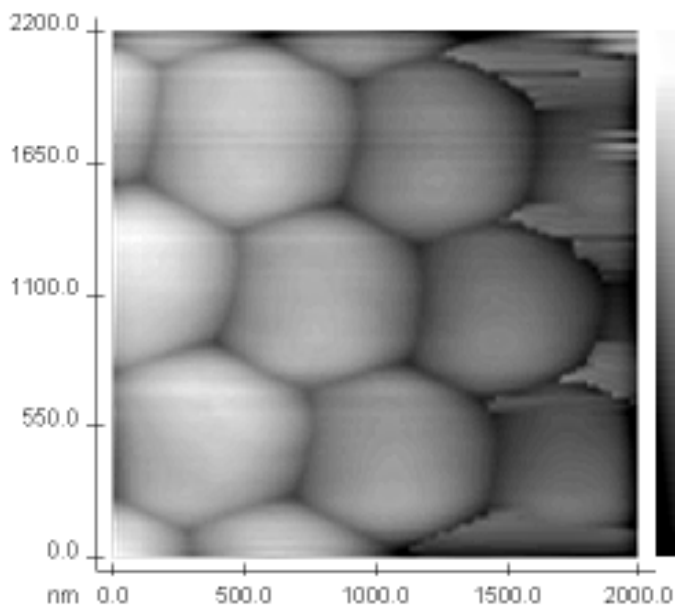


Рис. 4.4.2. Искусственный опал.

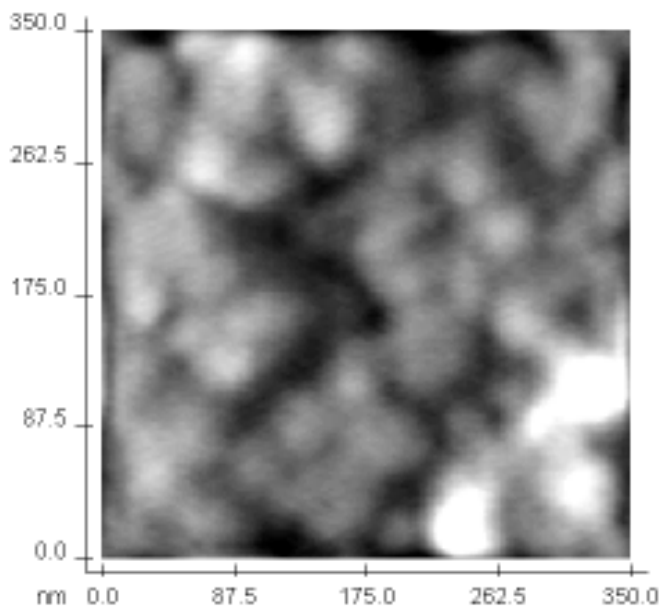


Рис. 4.4.3. АСМ-изображение шунгитового углерода Ш.

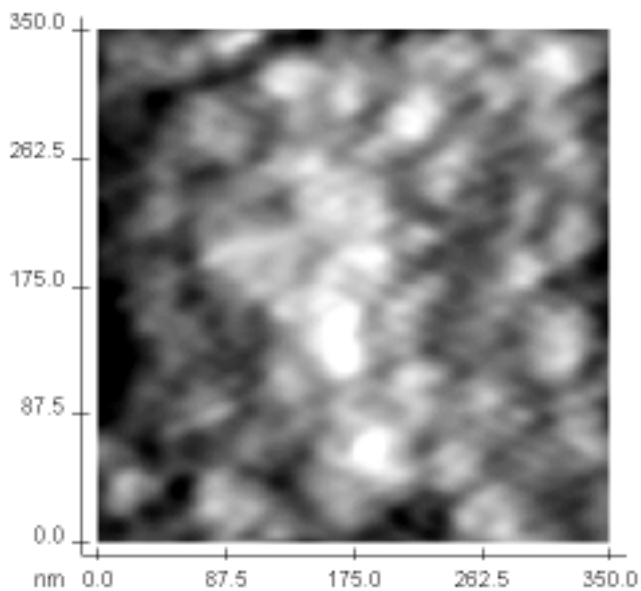


Рис. 4.4.4. АСМ-изображение шунгитового углерода М.

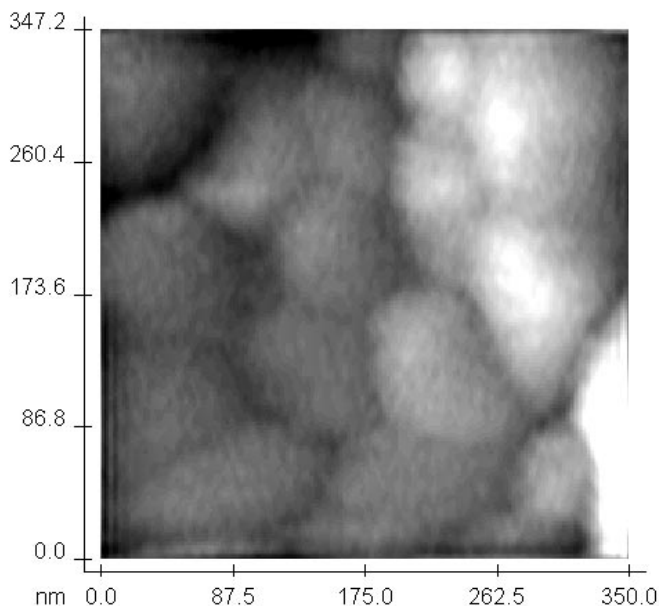


Рис. 4.4.5. Участок гексагональной упаковки на КФИ.

нейшей упаковки (рис. 4.4.5), так и участки с кубической плотнейшей упаковкой (рис. 4.4.6). Глобулы часто сплюснуты, их длинные оси ориентированы преимущественно в одном направлении.

В целом отмеченные по данным снимкам структурные элементы позволяют интерпретировать надмолекулярную структурную упорядоченность данных веществ в рамках конгломератной модели. Кластеры с геометрически правильной конфигурацией находятся в окружении, где структурный мотив визуально проследить в плоскости просмотра не удается.

При анализе атомных структур ближнего и среднего порядка часто применяется геометрический подход, в котором данные структуры описываются при помощи полиэдров (полигонов) Дирихле-Вороного (Займан, 1982; Полухин, Ваголин, 1985). Число граней (сторон) данных полиэдров (полигонов) соответствует числу геометрических соседей элемента структуры, что является существенной характеристикой для некристаллического твердого тела (Займан, 1982). Данный подход применим и для анализа надмолекулярной структуры по двумерным проекциям высокоразрешающих снимков, сделанных методами сканирующей зондовой микроскопии. По приведенным на рис. 4.4.7 функциям

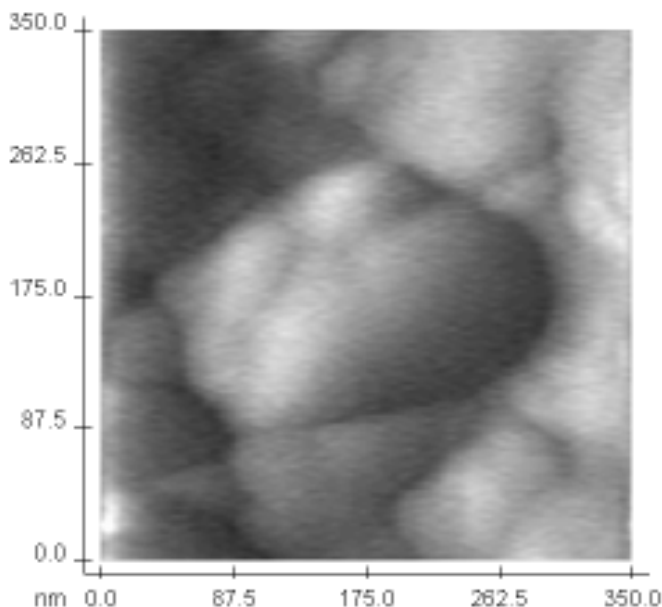


Рис. 4.4.6. Четверная конфигурация глобул КФИ.

распределения и средним значениям числа сторон полигонов Дирихле-Вороного, рассчитанных по экспериментальным данным, можно отметить, что в структуре шунгитового углерода М число соседей ближе к таковому для идеальной статистически плотно упакованной структуры, что может свидетельствовать о более упорядоченной топологической организации ближнего порядка на надмолекулярном уровне по срав-

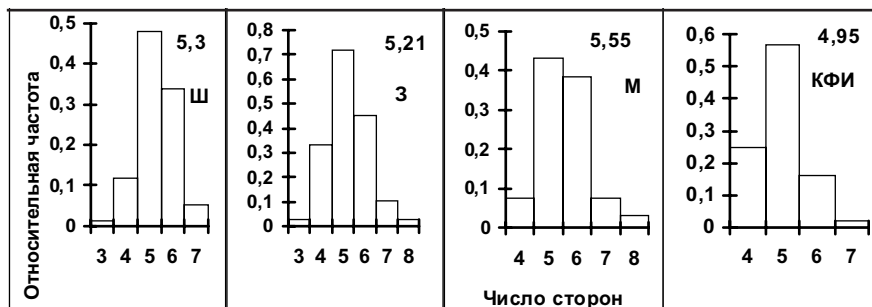


Рис. 4.4.7. Функции распределения топологических характеристик полигонов Дирихле-Вороного для шунгитовых углеродов Ш, М, З и КФИ.

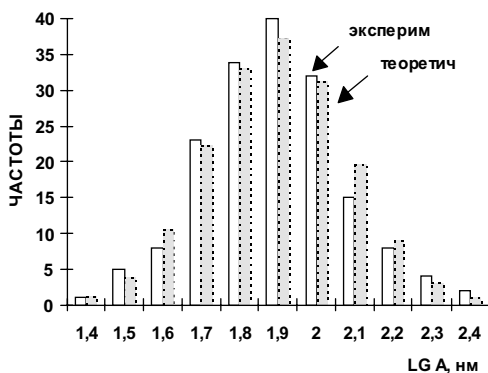
нению с остальными исследованными образцами. Это, вероятно, вызвано наличием высокотемпературного воздействия (Органическое вещество..., 1994).

Для решения вопроса, в какой степени случайными являются наблюдаемые геометрически правильные конфигурации, была проведена статистическая проверка случайности взаимного расположения структурообразующих элементов методом подсчета симметрично расположенных ближайших “точек”, которым в нашем случае отвечают центры элементов надмолекулярной структуры (Миллер, Кан, 1965). Установлено, что в рамках наблюдаемых структурных фрагментов взаимное расположение ближайших “точек” в двумерной проекции не отвечает соответствующему пуассоновскому случайному распределению и для всех исследованных веществ имеет для некоторого числа ближайших соседей тенденцию к взаимному отталкиванию, что отвечает упорядоченному состоянию. У шунгитового углерода III область упорядочения распространяется на пять ближайших точек, шунгитового углерода З – на три ближайшие точки. В целом надмолекулярная упорядоченность шунгитов, имеющих первично-осадочное происхождение, выше, чем у переотложенных. У КФИ область упорядочения меньше, чем у шунгитового углерода, и захватывает две ближайшие точки. Последующие ближайшие точки пересекают линию случайного распределения и располагаются в зоне, свидетельствующей о наличии для них тенденции к группированию. Эти скопления глобул особенно отчетливо можно наблюдать на изображениях шунгитового углерода III и Ч (Голубев, 1999).

Для шунгитовых углеродов и КФИ были рассчитаны статистические распределения элементов надмолекулярной структуры по максимальным линейным размерам. Данные распределения представляют интерес в связи с зависимостью межатомных расстояний от размеров кристаллитов и соответственного влияния на распределение интенсивности максимумов при рентгенодифракционном анализе (Бакай, 1987; Беленков, Карнаухов, 1999). В нашем случае они носят для всех исследованных веществ логнормальный характер (пример распределения для глобул КФИ показан на рис. 4.4.8).

Сканирующая зондовая микроскопия как метод локального анализа структуры твердых тел на различных масштабных уровнях, с одной стороны, позволяет наблюдать эти локальные структурные образования, с другой, при накоплении достаточного количества материала, дает возможность применять аппарат статистической геометрии и находить распределения метрических характеристик, таких, как размеры

Рис. 4.4.8. Экспериментально рассчитанное и соответствующее ему теоретическое распределение глобул КФИ по максимальным линейным размерам.



структурообразующих элементов, длины связей и т. п. Из многообразия наблюдаемых локальных структур, где это оказалось возмож-

ным, были выделены те, которые являются характерными и составляют основной структурный мотив на надмолекулярном уровне для исследованных веществ. На их примере можно проследить взаимодействие структурного строения на различных масштабных уровнях, некоторые закономерности их образования и упорядочения в зависимости от геологических условий нахождения.

Глава 5

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРО- И НАНООБЪЕКТОВ

5.1. 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 уже отмечалось (Белянин и др., 1998; Самойлович и др., 1997; 1998; 1999), вызывают в связи с этим 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 посвящена настоящая работа*.

Изучение некристаллических тетраэдрических структур и, в частности, алмазоподобных пленок основывается на необходимости замены принципа трансляционной инвариантности более общим принципом

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

(в рамках модульного подхода), который должен иметь под собой эмпирическую 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. Двугранный угол правильного тетраэдра 70.53° немного меньше $72^\circ = 360^\circ/5$ и поэтому такое разбиение E^3 не реализуется. Однако 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, т.е. платоновым телом в E^4), каждая вершина которого является центром 27-точечного Т-узла, образованного 18 твист-ваннами (рис. 5.1.1a). В МДНАС образование кластера по закону политопу $\{240\}$ энергетически выгодно до 50 атомов, дальнейший рост по этому закону неэкономичен 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 политопу $\{240\}$. Симметрия тетракоординированного политопу $\{240\}$ 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. 5.1.1, 5.1.2).

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,

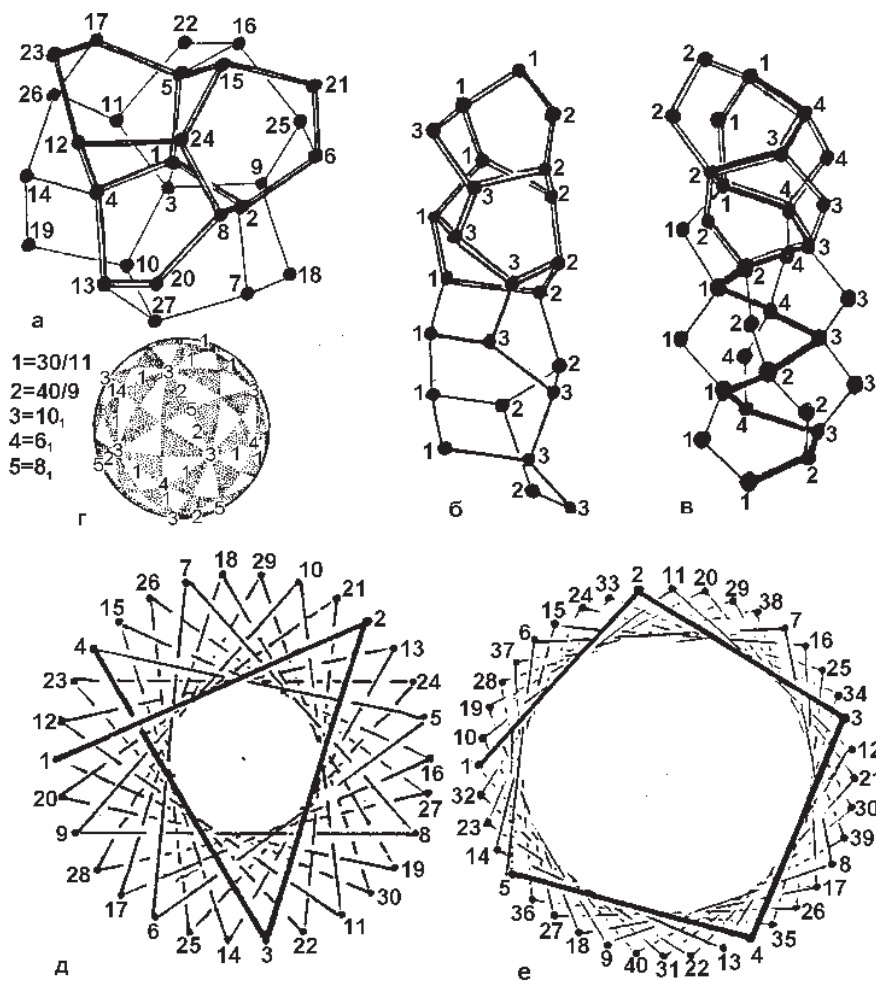


Рис. 5.1.1. Подструктуры и оси политопа {240}: а – 27-атомный Т-узел, где 2–5, 24–27 – тетраэдр; 6–17 – икосаэдр; 18–23 – октаэдр, “пропеллер” выделен двойными линиями; б, в – геликоиды {30/11}, {40/9} – объединение трех, четырех $\langle 110 \rangle$ -подобных цепочек, модули выделены двойными линиями, канал геликоида {40/9} – жирной; г – оси симметрии, проходящие через вершину политопа {240}; д, е – полигоны 30/11 и 40/9, возникающие при ортогональной проекции {240} вдоль осей 30/11 и 40/9.

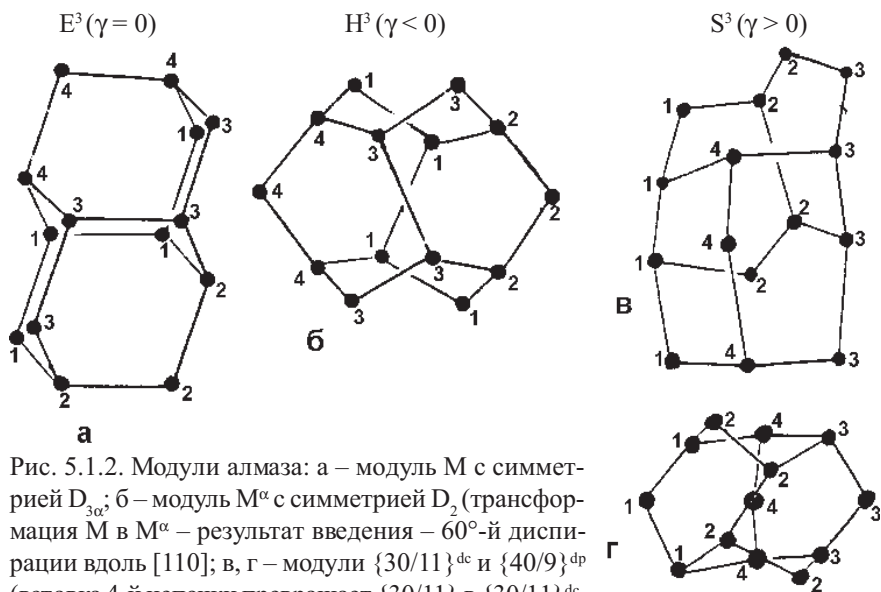


Рис. 5.1.2. Модули алмаза: а – модуль M с симметрией $D_{3\alpha}$; б – модуль M^α с симметрией D_2 (трансформация M в M^α – результат введения 60° -й дисперсии вдоль $[110]$; в, г – модули $\{30/11\}^{dc}$ и $\{40/9\}^{dp}$ (вставка 4-й цепочки превращает $\{30/11\}$ в $\{30/11\}^{dc}$, а разворот 2-й цепочки – $\{40/9\}$ в $\{40/9\}^{dp}$).

поскольку таков характер полей при образовании твердотельных систем и, что самое главное, таковы зависимости 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 с 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 n -мерных целочисленных представлений (с точностью до автоморфизмов R) и класс кохомологий (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 модульный подход (Самойлович и др., 1997), согласно которому структура генерируется модулем – особым нецентрированным кластером. Для политопа $\{3, 3, 5\}$ таким модулем является пентагональная бипирамида (пять тетраэдров вокруг общего ребра), для политопа $\{240\}$ – “пропеллер” (рис. 5.1.1а), модули геликоидов $\{30/11\}$ и $\{40/9\}$ (рис. 5.1.1б, в). Модуль алмаза М (рис. 5.1.3а) – 60° -ной диспирацией (дисклинацией с трансляцией) может быть преобразован в модуль M^α (рис. 5.1.3б), который можно рассматривать как низкоэнергетический конфигурационный дефект из собственных атомов. M^α генерирует двухслойную структуру из седловидных слоев, которая представляет собой “выпрямленную” в евклидовом пространстве E^3 подструктуру трехмерного гиперболического пространства H^3 ($\gamma < 0$).

В более общем случае (можно употребить термин квазипериодичности) следует рассматривать введение в многообразие группы “искусственной” топологии, такой, что если задана функция $f(s)$, то для всех элементов многообразия выполняется условие, что 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 что рассмотрение почти периодичности надо комбинировать с унитарными группами, поскольку они 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; Самойлович и др., 1997; 1998). Однако рассмотрение МДНАС, т.е. структур с упорядочением, большим, чем в стеклообразных системах, невозможно без использования соответствующего математического аппарата, а именно, аппарата расслоенных про-

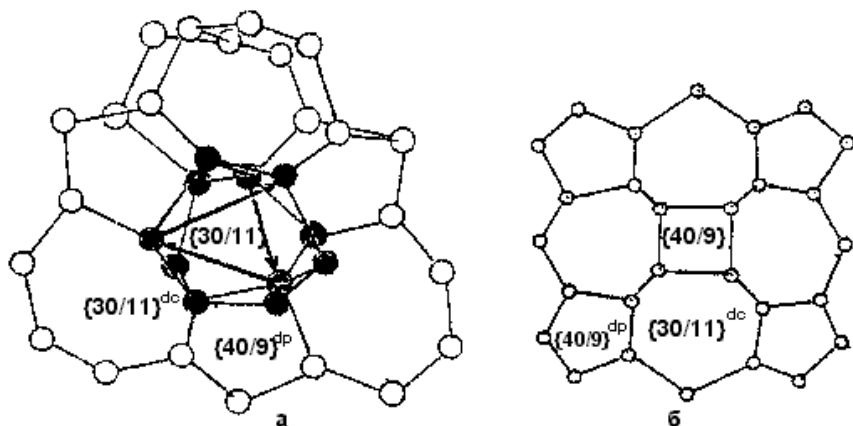


Рис. 5.1.3. Объединение геликоидов $\{40/9\}^{dp}$ и $\{30/9\}^{dc}$ вокруг центрального геликоида $\{30/11\}$ (а); атомы, принадлежащие $\{30/11\}$, зачерчены. Схема источника геликоидального роста в алмазе вдоль $[100]$ (б).

странств (или аппарата сплетений), 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 (Бульенков, 1991). Согласно А.Л.Талису (1995), в структуре алмаза модуль M_A представляет 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 модуль содержит алгоритм сборки системы (алмаза), и нет необходимости задавать элементарную ячейку и вектора трансляции. Введение модуля, 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; 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, подвергшееся 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 нашем случае рассмотрение можно свести к полупростым алгебрам). Во-вторых, задание в качестве образующего элемента модуля (многогранника) позволяет перейти к рассмотрению случаев “искажений” этого многогранника, а именно к проблеме задания целочисленных f -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 (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 модулю 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 фунда-

ментального симплекса, а во-вторых – ограничениями типов преобразований (например, носящих сдвиговый характер). В этом случае способ заполнения пространства – что необходимо для сохранения единства электронной подсистемы – многогранниками Вороного не ограничивается параллельным переносом, т.е. это не параллелепидры, 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” сохранение центра тяжести и переход к абстрактным группам. Можно отметить, что использование определенных типов конформных преобразований (в частности, отвечающих псевдовращениям) в сочетании со стандартными процедурами определения форм связности обеспечивает не только выполнение этого требования, но и калибровочную инвариантность. В свою очередь задание модуля как комплекса вершин и ребер (граней) фактически переводит рассмотрение модуля 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 $D_n = D_n^+$), а также политоп {240} (Талис, 1995), можно построить по стандартной процедуре квазирешетку. Формальное определение алмазной упаковки – $D_n^+ = D_n V([1] + D_n)$, 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 Н.А. Бульenkова (1991). 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 связанные 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 этой 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 (Медеи, 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 поатомной “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^4) и алгебры. Это 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

ния о построении квазикристалла (одного из возможных вариантов) на основе ячейки {960} приведены в работе А.Ф. Белянина и соавторов (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.

Модульный 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 модулей или, по физическому смыслу, задание кристаллографической эквивалентности атомов углерода. Введение конечного числа искажений определенного типа (т.е. уход от правильного тетраэдра с переходом к тетракоординированным структурам) не только значительно расширяет 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 модулей) обусловлена требованием минимальности числа разорванных связей. Если число разорванных связей не минимизировать, то мы можем получить алмазоподобные пленки, собранные из отдельных осевых подструктур (тетракоординированных политипов) или отдельных кластеров. Таким кластером может быть, например, Т-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 модульной сборке ставит новые вопросы, и 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*. Такой материал (один из возможных алмазных аналогов аморфного кремния) может быть сконструирован, например, при сборке с использованием только двух модулей: алмазного и {30/11}. Модуль {30/11} представляет собой часть линейной подструктуры политапа {240}, которую с допустимыми напряжениями удастся выпрямить в трехмерном евклидовом пространстве E^3 (рис. 5.1.4). 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 $\Delta E_a = ka(\Delta \theta)^2/2$ 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.

*Получение “каркаса” из молекул трициклического углеводорода за счет отрыва протонов при УФ-лазерном воздействии возможно в двух вариантах: $CH_2 \rightarrow CH + H$ – основная реакция, $CH_3 \rightarrow CH_2 + H$ – “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).

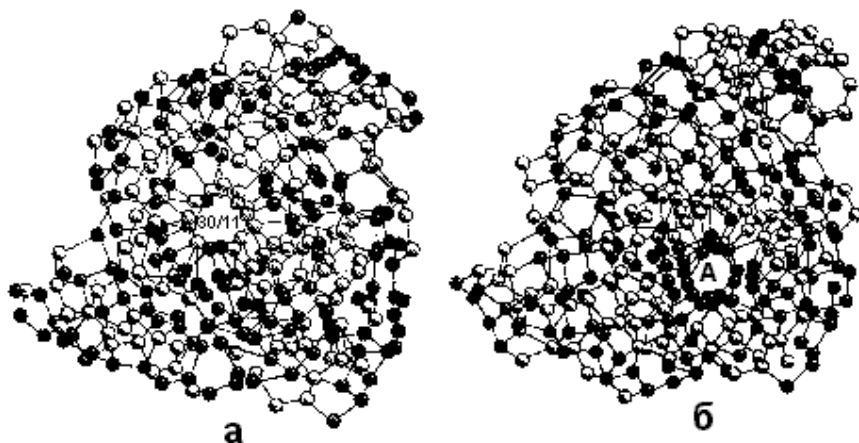


Рис. 5.1.4. “Выпрямленная” в E^3 подструктура политона, состоящая из модулей $m_{30/11}$ M_a : а – канал 30/11, светлые атомы; б – канал А, темные атомы.

Итак, модульная “сборка” позволяет в обмен на потерю монокристаллическости 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]–“дитвис-тана” или 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. Это определяет и сохранение соответствующих физических характеристик у таких МДНАС.

Указанные выше адамантоидные углеводороды получили название углеродов алмазного строения с общей формулой $C_{4n+6}H_{4n+12}$, 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°).

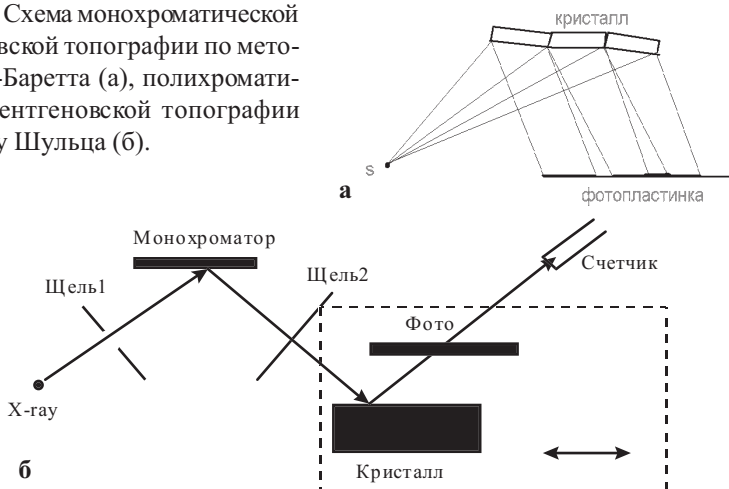
Поскольку обсуждаются возможности получения как бы алмазного аналога аморфного кремния, соответствующие усилия скорее всего окупятся. МДНАС могут стать основой для электронных приборов, работающих в высокотемпературных и агрессивных средах, включая среды с повышенной радиационной обстановкой.

5.2. ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОБЛОЧНОСТИ КРИСТАЛЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

Искусственно создаваемые и природные минеральные индивиды практически всегда имеют мозаичную структуру, состоящую из блоков разных размеров. Характерная мозаичная структура образуется в процессе роста кристаллов, а также при различных внешних воздействиях. Цель настоящей работы состоит в разработке методики обнаружения и исследования блочности кристаллов с использованием высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии и топографии. Особое внимание уделяется изучению микроблочности минеральных индивидов с блоками малых размеров, не превышающих нескольких микрон.

Одним из способов визуализации дефектов в кристаллах является рентгеновская топография. Основным ее преимуществом является хорошее разрешение (~ 10 мкм) в сочетании с высокой проникающей способностью (~ 100 мкм). В работе исследовались искусственные монокристаллы флюорита. Рентгенотопографические измерения проводились по методу Шульца с использованием полихроматического излучения (рис. 5.2.1а) и на двухкристальной установке по схеме Берга-

Рис. 5.2.1 Схема монохроматической рентгеновской топографии по методу Берга-Баретта (а), полихроматической рентгеновской топографии по методу Шульца (б).



Барретта ($n_1, -n_2$) на CuK_{α} -излучении с кристаллом монохроматора из почти совершенного кремния (рис. 5.2.1б).

На топограмме (рис. 5.2.2а) хорошо видны дезориентированные блоки. По смещениям изображений на фотопластинке можно определить величину границы наклона соседних блоков (от $0.59 \pm 0.02'$ до $1.56 \pm 0.06'$). Минимальная величина ограничена угловым разрешением метода. По топограмме определяется размер блоков (~ 0.01 – 0.1 мм в направлении оси ОХ и ~ 0.1 – 1 мм в направлении оси ОУ). Границы блоков ориентированы вдоль направления оси роста кристалла, и по мере удаления исследуемой области от центра кристаллизации растет дезориентация соседних блоков.

Двухкристальная топография (рис. 5.2.2б) дает более детальную информацию о структуре отдельных блоков. Видны дефекты полировки, выходы на поверхность дислокаций, ямки травления. Не все блоки из-за разориентировки удовлетворяют условию Брэгга. Контраст изображения отдельных блоков очень неоднороден, поэтому делается предположение о том, что сами блоки обладают структурными дефектами.

Рентгеновская дифрактометрия дает возможность получить более подробную информацию об этих структурных дефектах.

Рентгенодифрактометрические измерения проводились с использованием двух- и трехкристального дифрактометра на $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении с трехкратным монохроматором из почти совершенного кремния.



Рис. 5.2.2. Рентгеновская топография флюорита. а – полихроматическая по методу Шульца (негатив), б – двухкристалльная по методу Берга-Баррета (позитив).

Для определения типа дефектов и получения информации о них использовалось численное моделирование с применением статистической теории дифракции рентгеновских лучей, основы которой были заложены в работе Н.Като (Kato, 1980). Эта теория, спустя несколько лет, была модернизирована для исследования реальной структуры монокристаллов с однородным (Бушуев, 1989) и неоднородным (Пунегов, 1990) распределением дефектов. Основными параметрами статистической теории являются статический фактор Дебая-Валлера E и корреляционная длина τ . Согласно статистической модели мозаичного кристалла произвольно выбранный блок смещен относительно идеальной атомной решетки на случайное расстояние u_0 . Кроме этого блок имеет случайный угол разворота α относительно выбранной системы отражающих плоскостей идеального кристалла.

Статистический фактор Дебая-Валлера характеризует степень совершенства кристаллической решетки в целом. Численное значение этого фактора ($0 \leq E \leq 1$) зависит от среднеквадратичного смещения блоков мозаичного кристалла, разориентации и размеров блоков. Длина корреляции τ характеризует среднюю толщину блока и полуширину функции углового распределения мозаичной структуры.

Двухкристалльная рентгеновская дифрактометрия (рис. 5.2.3) показала наличие крупных блоков с углами разориентировки порядка угловых минут.

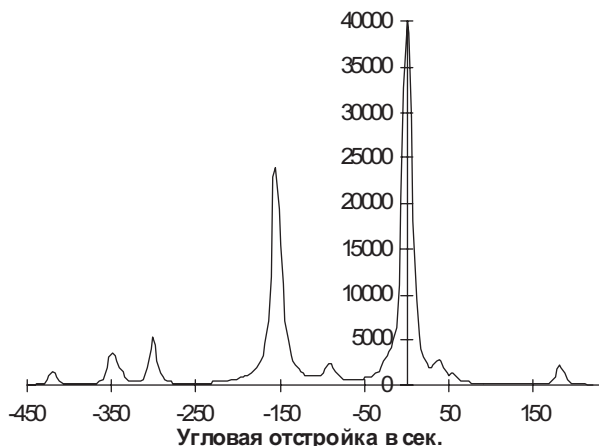


Рис. 5.2.3. Кривая дифракционного отражения (КДО) кристалла флюорита.

Трехкристалльная дифрактометрия свидетельствовала об отсутствии деформации в блоках.

На рис. 5.2.4 представлены экспериментальные данные (точки) и моделированный диффузный фон вблизи дифракционного максимума. Расчет проводился в рамках статистической динамической теории рентгеновской дифракции. Использовались разные модели дефектов: случайная мозаичность, дефекты “кулоновского” типа (сферические аморфные кластеры, дислокационные петли малого радиуса и точечные дефекты) и дефекты, корреляционная длина которых аппроксимируется

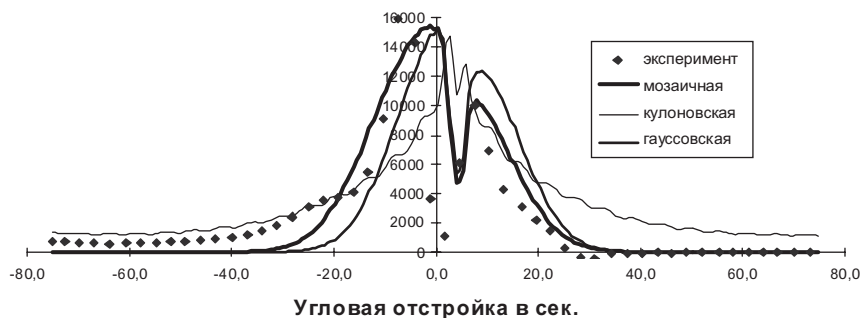


Рис. 5.2.4. Диффузный пик вблизи дифракционного максимума: эксперимент (точки) и моделирование для различных моделей дефектов (кривые).

гауссовой функцией. Видно, что дефекты типа микроблоков мозаики наиболее хорошо соответствуют экспериментальным точкам. Некоторое несоответствие расчетов с экспериментом на “хвостах” кривой отражения возможно связано с присутствием малой концентрации других дефектов. Так, слева профиль диффузно рассеянной интенсивности более соотносится с моделью кулоновских дефектов, но это может быть связано и с наличием близко расположенного пика другого крупного блока.

Путем подбора оптимальных параметров (размер блоков мозаики, статический фактор, отклонение блоков мозаики от среднего) для модели микромозаичности было определено: среднеквадратичное отклонение блоков от точного брегговского положения – 7.5° ; статический фактор – 0.77; размер блоков мозаики – 0.9 мкм, что находится ниже предела разрешения рентгеновской топографии.

5.3. РЕНТГЕНОВСКИЕ ФАЗОКОНТРАСТНЫЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ СЛАБОПОГЛОЩАЮЩИХ ОБЪЕКТОВ

Определение внутренней макроскопической структуры некристаллических материалов является важной задачей ряда разделов физики конденсированного состояния, физики полимеров, биофизики и медицины. В основе традиционных рентгеновских не дифракционных методов лежит анализ изменения пространственного распределения интенсивности рентгеновского излучения в результате поглощения исследуемым объектом.

Однако, чувствительность этих абсорбционных методов сильно понижается при изучении слабо поглощающих материалов. Решить проблему можно, применяя метод рентгеновского фазового контраста (ФК) (Ingal, Beliaevskaya, 1995; Davis et al., 1995; Ингал, Беляевская, 1977; Петраков, Бушуев, 1999). В основе метода лежит использование явления преломления рентгеновских лучей. Излучение, прошедшее через объект, отклоняется на углы $\beta(x)$ и падает затем на кристалл-анализатор (КА), установленный в окрестности брегговского отражения. Так как для излучения с длиной волны $\lambda \leq 1 \text{ \AA}$ коэффициент преломления $n(x, z) = 1 - \delta(x, z)$ очень слабо отличается от единицы ($\delta \sim 10^{-6}$), то углы преломления $\beta \sim \delta$ составляют единицы и доли угловой секун-

ды. Тем не менее такие малые отклонения могут приводить к весьма значительному контрасту изображения на фотопленке, помещенной в пучке, отраженном от КА. Это связано с тем, что угловая ширина кри-вых дифракционного отражения (КДО) анализатора соизмерима с величиной $\beta(x)$.

Метод ФК позволяет повысить контраст изображения в десятки раз по сравнению с обычно используемыми абсорбционными методами. Особенно это важно для изучения внутренней структуры медико-биологических объектов (Ingal, Beliaevskaya, 1996, 1997а, 1997б), в которых изменение коэффициента поглощения $\mu(x, z)$ в разных частях объекта составляет всего несколько процентов.

Схема экспериментальной установки и форма кривой дифракционного отражения (КДО) от анализатора, приведены на рис. 5.3.1. На КДО $\Delta\theta = 0$ соответствует точному брэгговскому положению, отрицательные значения соответствуют меньшим углам, а положительные – большим. Для увеличения чувствительности, измерения проводятся с анализатором, отклоненным от точного брэгговского положения в сторону меньших углов на величину 4° . Как видно из рис. 5.3.1б отрицательный склон КДО имеет более высокий градиент интенсивности по сравнению с положительным.

Интенсивность лучей, прошедших без преломления и зарегистрированных детектором соответствует точке “А” на КДО анализатора. Преломление, приводящее к уменьшению угла падения на КА сопровождается уменьшением интенсивности (точка “В” на КДО). Аналогичное изменение угла падения в противоположную сторону вызывает увеличение интенсивности (точка “С”).

На рис. 5.3.2а показана интенсивность рентгеновского излучения, прошедшего сквозь однородный стержень из углеводородного материала. За ноль на оси абсцисс принят центр стержня. На левой границе объекта наблюдается резкое уменьшение, а на правой – увеличение интенсивности.

Уменьшение интенсивности указывает на то, что в результате преломления угол падения рентгеновского излучения на анализатор стал отличаться от точного брэгговского на величину больше 4° . Увеличение же интенсивности означает приближение к брэгговскому углу. На рис. 5.3.2б приведены аналогичные результаты для цилиндра из того же материала. Картина дополнена резким изменением интенсивности на внутренних границах объекта.

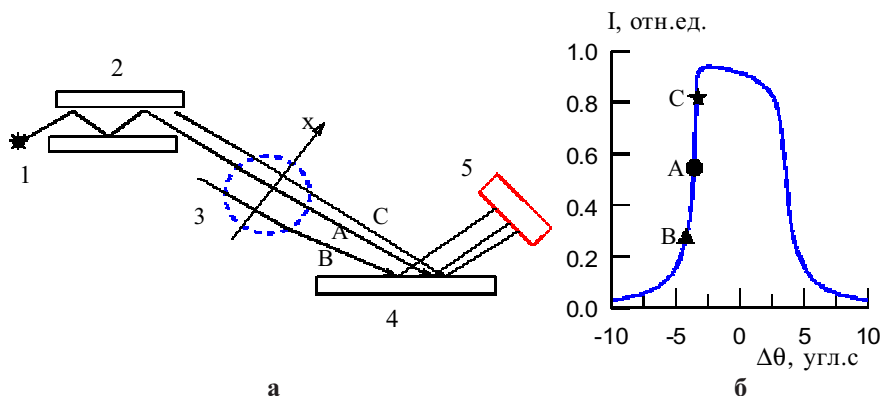


Рис. 5.3.1. Схема эксперимента. а – ход рентгеновских лучей, б – КДО анализатора. 1 – источник рентгеновского излучения, 2 – монохроматор, 3 – исследуемый объект (лазерный луч), 4 – анализатор, 5 – детектор, x – направление движения объекта, A, B, C – ход рентгеновских лучей и соответствующие им точки на КДО анализатора.

Распределение интенсивности в отраженном от КА пучке определяется выражением (Бушуев и др., 1998; Afanas'ev, Kohn, 1971; Gureyev, Wilkins, 1997):

$$I(x) = \left| \int_0^{\infty} G(\xi) A(x/y - \xi) \exp(ik\gamma_0 \Delta\theta \xi) d\xi \right|^2,$$

где $A(x) = \exp(-\sigma + i\Phi)$ – амплитуда волны, прошедшей через объект,

$$\sigma(x) = 0.5 \int_{-\infty}^{\infty} \mu(x, z) dz, \quad \Phi(x) = -k \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x, z) dz, \quad G(\xi) = \frac{k\gamma_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} R(\alpha) \exp(-ik\gamma_0 \alpha \xi) d\alpha.$$

Здесь $\Phi(x)$ – изменение фазы волны, $k = 2\pi/\lambda$, $G(\xi)$ – функция Грина для брэгговской дифракции (Afanas'ev, Kohn, 1971), $R(\alpha)$ – амплитудный коэффициент отражения плоской волны, падающей на кристалл с угловой отстройкой α от угла Брэгга θ_B ; $\Delta\theta$ – фиксированный угол поворота КА; $\gamma_0 = \sin(\theta_B + \psi)$, ψ – угол наклона отражающих плоскостей к поверхности анализатора. Зависимость фазы $\Phi(x)$ от поперечной координаты приводит к преломлению на углы $\beta(x) = (1/k)d\Phi(x)/dx$.

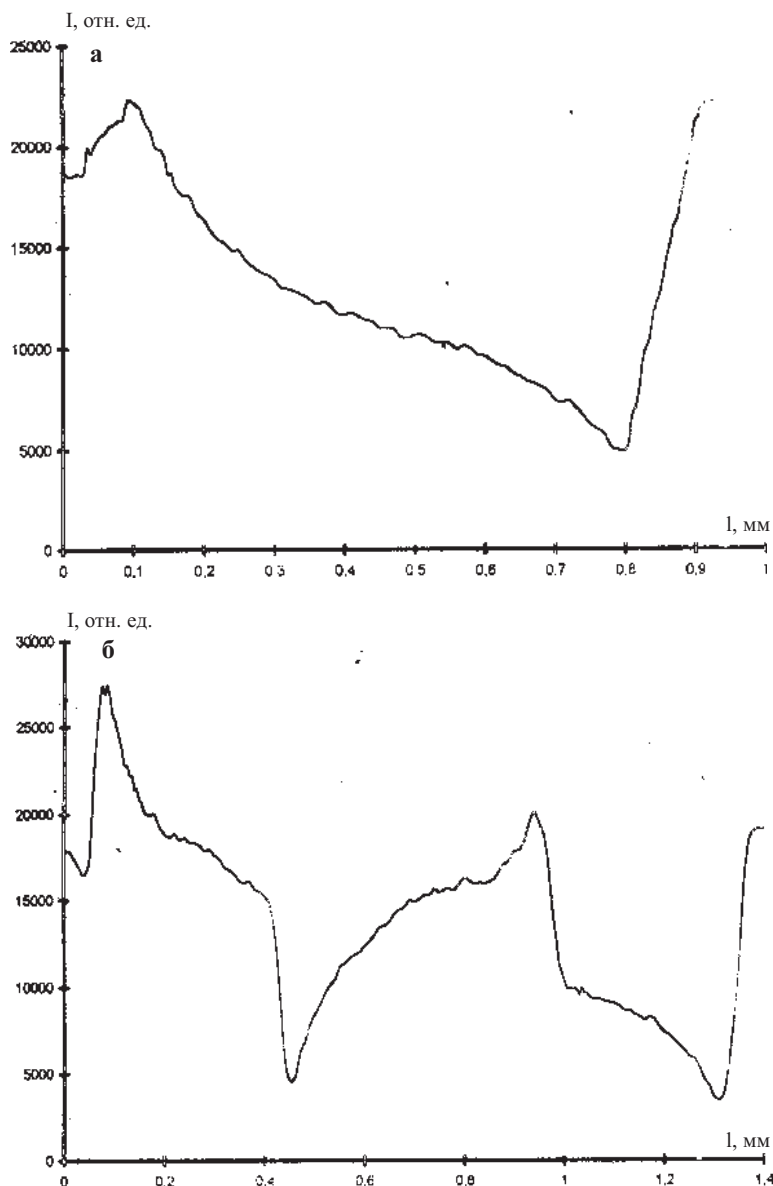


Рис. 5.3.2 Изменение интенсивности рентгеновского излучения, зарегистрированного детектором (в относительных единицах), прошедшего через однородный стержень (а) и цилиндр (б).

Задача расчета ФК сильно упрощается, если выполняется приближение геометрической оптики при брэгговской дифракции. В этом случае (Бушуев и др., 1998; Gureyev, Wilkins, 1997)

$$I(x) = I_a(x)P(\Delta\theta - \beta), \quad (5.3.1)$$

где $I_a(x) = \exp[-2\sigma(x)]$ – интенсивность абсорбционного изображения, $P(\alpha) = |R(\alpha)|^2$ – КДО от анализатора. Соотношение (5.3.1) справедливо, если поперечный размер объекта $r \gg \Delta\xi = \lambda/\pi\gamma_0\Delta\theta_B$ и градиент углов преломления $d\beta/dx \ll \Delta\theta_B/\Delta\xi$, где $\Delta\theta_B = 2C|\chi_h|/b^{1/2}\sin 2\theta_B$ – ширина КДО КА, C – фактор поляризации, χ_h – фурье-компонента поляризуемости кристалла, $b = \gamma_0/\gamma_h$, $\gamma_h = \sin(\theta_B - \psi)$. Типичные значения $\Delta\xi$ составляют 5–30 мкм. В этом приближении изображение (5.3.1) определяется интенсивностью локального (в той же точке x) отражения рентгеновского луча, падающего на анализатор с угловой отстройкой $\Delta\theta - \beta(x)$.

В случае однородного сферического объекта с резкой границей фаза $\varphi(x) = -k\delta l_0(x)$, поглощение $\sigma(x) = 0.5\mu l_0(x)$, где $l_0(x) = 2(R^2 - \gamma_0^2 x^2)^{1/2}$ – длина пути рентгеновских лучей в цилиндре. Угол преломления $\beta(x) = 2\gamma_0 \delta x/l_0(x)$ при $|\gamma_0 x| \leq R$ и $\beta = 0$ вне цилиндра. Видно, что $\beta(x)$ резко возрастает вблизи краев цилиндра ($|\beta| \rightarrow \infty$ при $|x| \rightarrow R/\gamma_0$).

В то же время известно, что поверхность реальных объектов практически всегда имеет переходный слой. Для учета этого слоя будем считать, что в (5.3.1) $\delta(x, z) = \delta F(\rho)$ и $\mu(x, z) = \mu F(\rho)$, где сглаживающая функция $F(x, z)$ имеет вид $F(\rho) = [1 + \exp\{(\rho - R)/\Delta R\}]^{-1}$. Здесь $\rho = (x^2 + z^2)^{1/2}$. Функция $F(\rho) \rightarrow 1$ при $\rho < R$, $F(R) = 0.5$ и $F(\rho) \rightarrow 0$ при $\rho - R \gg \Delta R$, она плавно меняется в интервале ΔR и правильно описывает $\delta(\rho)$ и $\mu(\rho)$ для цилиндра с резкой границей при $\Delta R \rightarrow 0$. Вычисление длины пути $l(x) = \int F(x, z)dz$ и дифференцирование $dl(x)/dx$ при расчете угла преломления $\beta(x)$ проводится численно.

5.4. ВИЗУАЛИЗАЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЧЕК 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 цветовые разновидности криптокристаллического кремнезема окрашены за счет механических

примесей посторонних минеральных и органических красителей. 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 нано-дефектов 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 помощью 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 разновидности синей каменной соли с коллоидными частичками “металлического натрия” размером не более 400 нм, проявляющихся в оптическом микроскопе 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 10×15×7 см, содержащий темно-синее пятно неправильной формы с поперечным размером около 5 см. В.Н.Аполлонов, 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 фазами самородного золота. Имеющиеся у нас данные по элементам-примесям изучаемого образца галита причинную связь синей окраски соли с повышенным содержанием какого-либо элемента не обнаруживают (табл. 5.4.1). Рентгеноструктурный анализ показал также отсутствие различий в постоянной кристаллической структуре бесцветных и синих областей образца.

Вместе с тем, в синей области кристалла отчетливо проявляется конус Тиндаля, свидетельствующий о наличии в галите рассеивающих

Таблица 5.4.1

Содержания примесных элементов в разноокрашенных частях кристалла галита по данным инструментального нейтронно-активационного анализа (г/г; * – масс.%)

Окраска	Na*	Ca*	Fe*	Sc	Cr	Co	Ni	Zn	As	Se	Br	Rb
Бесцветная	41.2	0.36	0.015	0.025	1.92	н.о.	40	н.о.	н.о.	н.о.	1.05	6.32
Синяя	42.3	0.21	н.о.	0.024	5.36	н.о.	н.о.	н.о.	3.39	4.23	1.45	5.28

Окраска	Sr	Zr	Sb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
Бесцветная	10	5	н.о.	2.7	3.6	0.13	0.94	0.19	0.1	0.26	0.044	0.28
Синяя	н.о.	н.о.	0.85	1.3	2.61	0.31	1.21	0.34	0.058	0.53	0.092	0.6

Окраска	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Cs	Ba	Hf	Ta	Au	Th	U
Бесцветная	0.066	0.2	0.032	0.18	0.034	0.6	56	0.41	н.о.	0.03	0.49	2.57
Синяя	0.15	0.46	0.076	0.47	0.087	0.21	48	0.026	н.о.	н.о.	0.062	3.65

Примечание: анализы выполнены в ГЕОХИ Г.М. Колесовым и Д.Ю. Сапожниковым

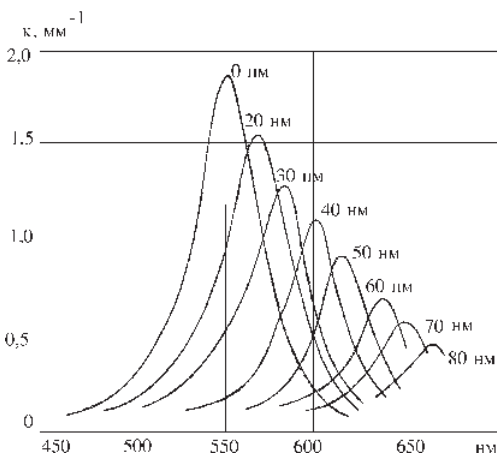
и поглощающих свет коллоидных частичек, которые можно отнести к агрегатизированным F-центрам или включениям “металлического натрия” (Пшибрам, 1959). Для определения коэффициента поглощения ими света с длиной волны λ К.Пшибрам приводит выражение, полученное для случая малых металлических частиц ($r \ll \lambda$) 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. 5.4.1, где видно, что с ростом размера частиц максимум кривой поглощения смещается в длинноволновую область, так что частицы с диаметром более 100 нм вклад в окраску галита не вносят.

В спектрах оптического поглощения синей части галита проявляется пять полос поглощения (рис. 5.4.2). Полосы с максимумами в коротковолновой части спектра ($\lambda < 600$ нм) связаны с собственными точечными дефектами структуры кристалла: F-центрами (443 нм), их парами –

Рис. 5.4.1. Кривые поглощения системы Na - NaCl для объемной доли натрия по отношению к хлористому натрию равной 10^{-6} (Пшибрам, 1959).



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. Со-
поставление положения максимума и значения коэффициента поглощения в этой полосе с результатами расчетов (рис. 5.4.1) показывает, что объемная доля металлического натрия составляет более $3 \cdot 10^{-6}$, а размеры коллоидных частиц около 80 нм.

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, в предположении их равномерного распределения по объему, вероятность найти на сколе площадью в 8×8 мкм² одно включение составляет около 3 %. Регистрация одной частицы на указанной площади вполне соответствует разрешающей способности прибора.

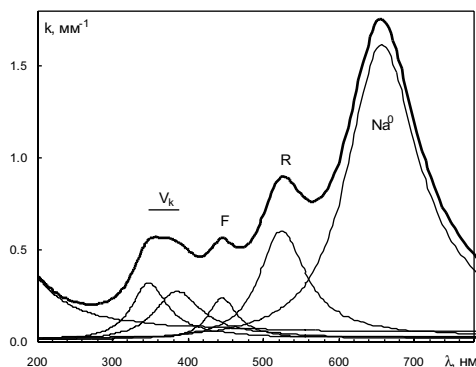


Рис. 5.4.2. Спектр оптического поглощения синего галита. Разложение на лоренцевы компоненты производилось в энергетическом представлении спектра. Съемка спектров оптического поглощения производилась на стандартном двухлучевом абсорбционном спектрофотометре Specord UV VIS.

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. 5.4.3а). На поверхности сколов из синей части кристалла аналогичные по форме и размерам одиночные включения встречаются в большем количестве (рис. 5.4.3б). 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. 5.4.3б, в). Похожие частицы в синей соли ранее под электронным микроскопом наблюдал А.М.Пустыльников (1975), который предположил, что центральные области частиц представляют собой слипшиеся коллоидные частицы. Проверить это предположение не удалось. На ряде полученных нами изображений с помощью атомно-силового микроскопа видна глобулярная структура поверхности крупных 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

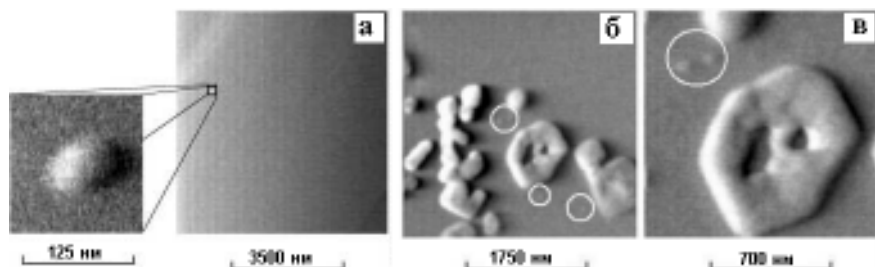


Рис. 5.4.3. Увеличенное изображение пластинок каменной соли, полученное на атомно-силовом микроскопе: а – бесцветной, б, в – синей. Мелкое включение “окрашивающей” частицы эллипсоидальной формы показаны на врезке снимка а; на снимках б и в подобные частицы выделены кругами.

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 РТ-параметрами возможно позволит визуализировать динамическое поведение нанометрических объектов в кристаллической матрице.

5.5. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ОПРЕДЕЛЕНИИ РАЗМЕРОВ МИКРОЧАСТИЦ

Процессы полимеризации, агрегации, кристаллообразования одно-значно 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 различаются 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 (β) к направлению распростра-

нения 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, октапольей 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 условие $4\pi(n_1 - n_0) \cdot d/\lambda \ll 1$, (d – размер частицы), то расчет интенсивности можно вести на основе дипольной теории Рэлея-Дебая. Суммарная интенсивность рассеяния I_β от N молекул определяется формулой, совпадающей с законом Рэлея для газов:

$$I_\beta = I_0 \cdot N \cdot \alpha^2 \frac{16\pi^4}{\lambda^4 \cdot r^2} \cdot v \cdot \frac{1 + \cos^2 \beta}{2} \cdot f(g),$$

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 не-

обходимо 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

$$N = \frac{I_{\beta}}{I_0} \cdot \frac{A}{r^6 \cdot f^2(g)}, \quad (5.5.1)$$

где r – средний радиус рассеивающих центров, $A = \text{const}$.

На рис. 5.5.1 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 $I_{\beta \text{ д\text{в}}}$, 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 ($T'_{\text{гел}}$) принимается точка, в которой значение dI/dt максимально. За вторую характеристику, описывающую продолжительность процесса золь-гель перехода, принимается ширина кривой dI/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 $pH = 0.05$. 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. 5.5.1, кривая “с”. 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 (λ) и вкладом частиц, кратных этой величине, можно прене-

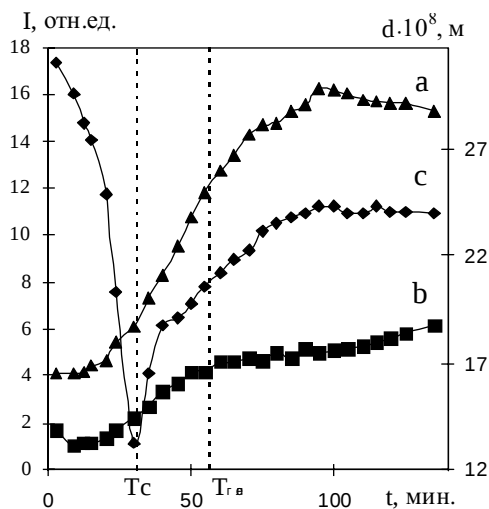


Рис. 5.5.1. Зависимость интенсивности рассеянного света ($a - I_{45}$, $b - I_{135}$) и среднеквадратичного диаметра рассеивающих частиц (c) от времени гелеобразования (гель на основе $C_2H_2O_2$, pH = 5.96).

бречь. Результат расчета размеров частиц методом двойной экстраполяции расходитсся с результатами, полученными по методу асимметрии, на 25 % в начальный момент времени (в течение первых 8 минут) 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 pH.

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 . Потенциалоопределяющими 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: $H_2SiO_3 \leftrightarrow 2H^+ + SiO_3^{2-}$. Скорость этого процесса определяется кислотностью (pH) 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 (5.5.1), показывает, что в момент времени T_c происходит скачкообразное увеличение плотности рассеивающих частиц, что согласу-

ется 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 ($150 \text{ \AA}$), 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. 5.5.2 приведена зависимость среднеквадратичного диаметра рассеивающих частиц в застывших щавелевокислых гелях от pH (pH геля считается равной первоначальному значению). Минимальный размер рассеивающих частиц получается при $\text{pH} = 7.5$, максимальный – при $\text{pH} = 3$. Рассчитанные нами размеры пор геля ($2000\text{--}3000 \text{ \AA}$) имеют тот же порядок, что и параметры геля с радиоактивными элементами, определенные М.Блицем (от 100 до $5000 \text{ \AA}$), и размеры пор, полученные Е.Хальберштадтом с помощью электронного микроскопа (в плотных гелях от 1000 до $5000 \text{ \AA}$, менее плотных – от 1000 до $40000 \text{ \AA}$), но на порядок отличаются от размеров пор высушенного геля, определенных С.Планком гравиметрическим методом ($50\text{--}160 \text{ \AA}$) (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 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, концент-

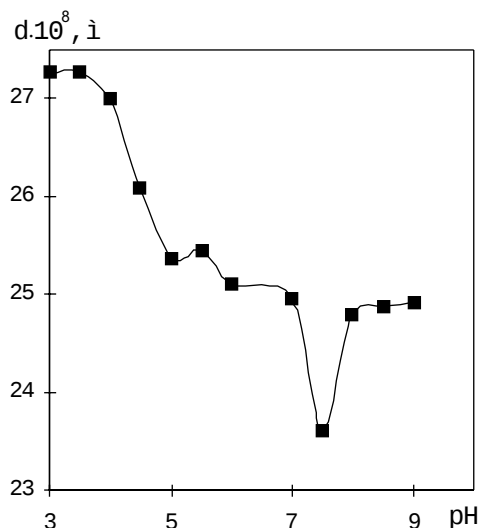


Рис. 5.5.2. Зависимость средне-квадратичного диаметра рассеивающих частиц от pH (для застывших гелей на основе щавелевой кислоты).

рация 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 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, которые более реакционноспособны и образуют более короткие полимерные цепочки. Длинные сегменты из-за слабой их подвижности образуют поперечные связи медленнее, чем короткие.

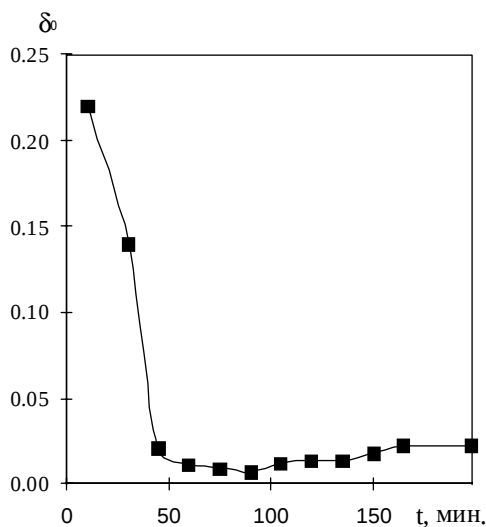
Поляризационный метод исследования отличается тем, что через сосуд с раствором пропускается вертикально (V) или горизонтально (H) поляризованный свет. Поворотом поляроида на входе ФЭУ выделяется вертикальная (V) или горизонтальная (H) составляющая рассеянного света. Измерения проводятся при рассеянии 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 (по сравнению с λ) рассеивающих частиц, или из-за оптической анизотропии этих частиц. Состояние деполяризации вещества характеризуется тремя коэффициентами Кришнана (δ):

$$\delta_v = \frac{H_v}{V_v}, \delta_h = \frac{H_h}{V_h}, \delta_u = \frac{H_u}{V_u} = \frac{1 + \delta_h}{1 + \delta_v^{-1}}.$$

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. 5.5.3 приведен график изменения коэффициента деполаризации 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 деполаризации 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 во следующий момент времени связано с анизотропией структуры геля в взаимно перпендикулярных направлениях. Исследования данным методом застывших гелей показывают, что компонент деполаризации 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, 1973, стр. 96), т.е. анизотропия рассеивающих частиц возникает из-за неидентичности 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 экспери-

Рис. 5.5.3. Зависимость коэффициента δ_v от времени гелеобразования (для геля на основе $C_2H_2O_2$, $pH = 5.96$).

ментаторов 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. 5.5.4 приведен трехмерный график изменения коэффициента деполяризации δ_v от времени t и от положения по столбу геля y . За ноль по оси Oy принимается граница раздела гель-раствор. Отсчет времени начинается с момента введения второго кристаллизационного компонента в виде водного раствора над гелем. В качестве объекта исследования рассматривается кристаллизация оксалатов кадмия в щавелевокислом геле ($pH = 10$). 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 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 деполяризации в соседних с рассматриваемым телом областях пространства. Таким образом по изменению

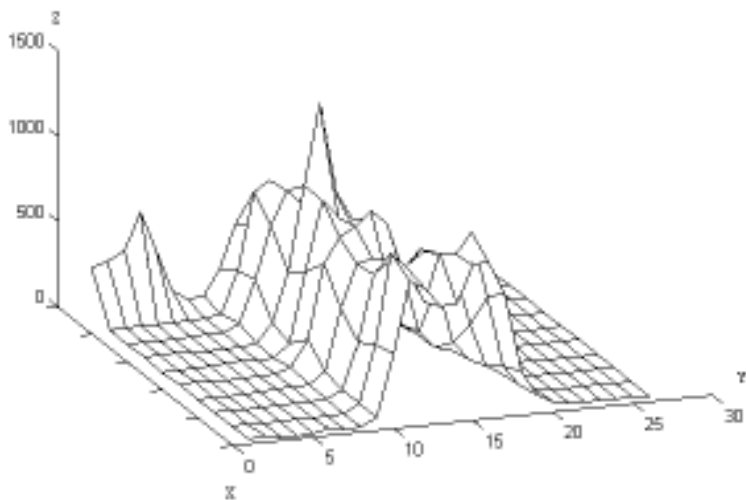


Рис. 5.5.4. Зависимость коэффициента δ_v от времени кристаллизации и от положения по столбу геля.

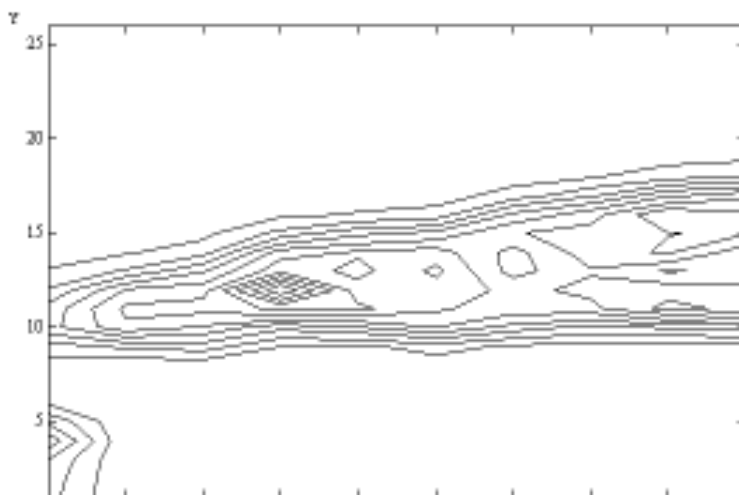


Рис. 5.5.5. График изменения изолиний δ_v от времени кристаллизации и от положения по столбу геля.

коэффициента деполяризации можно зафиксировать возникновение зародившейся частицы. Минимальный размер частицы, который можно определять по данной методике, порядка 100–200 мкм.

На рис. 5.5.5 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 (двойникование, образование 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.

ПРОБЛЕМЫ И ПУТИ РАЗВИТИЯ МИКРО- И НАНОМИНЕРАЛОГИИ

Исследования минерального мира на микро- и наноразмерных уровнях, как можно заключить из приведенных в этой книге данных, находятся на самых начальных этапах, и самые главные результаты еще впереди. Те методические подходы и теоретические концепции, которые хорошо отработаны при изучении макроминералов, более или менее применимы к объектам размером в несколько микрометров, но они зачастую оказываются бессильны на границе кристаллических и предкристаллических структур, там, где в минералообразующих средах зарождаются и формируются в привычные нам габитусы и облики минеральных индивидов. В замикронных глубинах меняются свойства минералов, проявляются необычные структурные и морфологические тенденции, меняются видовые отношения. Во всем этом еще предстоит разобраться.

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 биомиире. Предстоит выяснить особенности микроминеральных парагенезисов, ответить на вопрос, существуют ли особые микроминераль-

ные виды и как меняются видовые отношения при переходе от микроскопических к ультрамикроскопическим уровням.

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 значение между насыщенным раствором и кристаллом состояния вещества, что дает пищу для конструирования новых кристаллогенетических концепций и постановки специальных экспериментов. Современная электронномикроскопическая техника позволяет проводить прямые наблюдения процессов зарождения наночастиц, их агрегации, встраивания в растущий кристалл. Все это стимулирует новый рынок в экспериментальной минералогии, обещающий появление принципиально новой генетической информации.

Исследования нано- и микрообъектов неживой природы, сравнительный анализ их с биологическими структурами позволит глубже понять природу биоминеральных взаимодействий, механизмы биоминералообразования, внести весомый вклад в решение вечной проблемы сущности, происхождения и развития жизни.

Уходящее последнее десятилетие 20-го века, как мы уже отмечали, ознаменовалось яркой вспышкой всеобщего интереса к наноразмерным объектам и структурам, и во всех науках, как естественных, так и технических, стремительно накапливается новая информация. Изучение нанодисперсного состояния вещества стало междисциплинарной проблемой. Анализ накапливающейся информации, ее обобщение, создание рабочих концепций, поэтому становится одним из необходимых условий развития наноминералогии. Любопытно, что технологические разработки в области наноструктур нередко опережают природные и экспериментальные исследования, и мы ищем в природе то,

что технологи уже сконструировали, ввели в практику. На уровне макрообъектов было наоборот – природа подсказывала технологии.

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, благороднометалльных. 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 уже в начале наступающего 21-го века 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.

ЛИТЕРАТУРА

Акчурин М.Ш., Галиулин Р.В. Кристаллохимия нанокристаллов // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тезисы докладов к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН.- СПб, 1999.- С. 21.

Алесковский В.Б. Курс химии надмолекулярных соединений.- Л.: Изд-во ЛГУ, 1990.- 284 с.

Андреев Н.С., Котельников В.А. Фотоиндуцированная адсорболоминесценция на окиси алюминия // Кинетика и катализ.- 1974.- Т. 5.- Вып. 6.- С. 1612–1613.

Аполлонов В.Н., Кошуг Д.Г. Исследование окраски галита из сильвино-калийных месторождений // Физико-химические закономерности осадконакопления в солеродных бассейнах.- М.: Наука, 1986.- С. 44–53.

Асхабов А.М. Процессы и механизмы кристаллогенезиса.- Л.: Наука, 1984.- 168 с.

Асхабов А.М., Галиулин Р.В. // ДАН.- 1998.- Т. 363.- № 4.- С. 513–514.

Асхабов А.М., Остащенко Б.А. Кристалл-кластеритовая структура самородного золота // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. № 6.- Сыктывкар: Геопринт, 1998.- С. 16.

Асхабов А.М., Рязанов М.А. // ДАН.- 1998.- Т. 362.- № 5.- С. 630–633.

Бакай А.С. Поликластерные аморфные тела.- М.: Энергоатомиздат, 1987.- 192 с.

Балабонин Н.Л. Минералы платиновых металлов как объект наноминералогии // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тезисы докладов к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН.- СПб, 1999.- С. 21.

Балицкий В.С. Экспериментальное изучение процессов хрусталеобразования.- М.: Наука, 1973.- 144 с.

Барсанов Г.П., Яковлева М.Е. Минералогия поделочных и полудрагоценных разновидностей тонкозернистого кремнезема.- М.: Наука, 1984.- 144 с.

Беленков Е.А., Карнаухов Е.А. Влияние размеров кристаллов на межатомные расстояния в дисперсном углероде // ФТТ.- 1999.- Т. 41.- В. 4.- С. 744–747.

Белянин А.Ф., Самойлович М.И., Миронов М.И. Пленки алмаза и алмазоподобного углерода (получение, обработка и строение).- М.: МАИ, 1998.

Бойко Н.И., Хардилов А.Э. Кремнистые породы – нетрадиционное наноминеральное сырье на Северном Кавказе // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тезисы докладов 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.

- Боровский Е.В. и др.* Биология полости рта.- М.: Медицина, 1991.- 340 с.
- Буканов В.В.* Горный хрусталь Приполярного Урала.- Л.: Наука, 1974.- 210 с.
- Булатов Ф.М., Эйриш М.В.* Гамма-резонансное исследование структурных разновидностей хризотил-асбеста // Физические методы исследования твердого тела.- Свердловск: УПИ, 1982.- С. 45–49.
- 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.* // Кристаллография.- 1989.- Т. 34.- № 2.- С. 279–287.
- Бушуев В.А., Ингал В.Н., Беляевская Е.А.* // Кристаллография.- 1998.- Т. 43.- № 4.- С. 630–639.
- Вейль Т.* Классические группы и их инварианты.- М.: ФМЛ, 1949.- 175 с.
- Вилли К., Детье В.* Биология (биологические процессы и законы).- Москва: Мир, 1974.- 824 с.
- Власов К.А.* Эманионный процесс и кристаллизационная дифференциация как ведущие факторы образования ряда месторождений редких элементов // Вопросы геохимии и минералогии.- М.: Изд-во АН СССР, 1956.- 146 с.
- Вол А.Е., Коган И.К.* Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 3: Системы золота, индия, иттербия и иттрия.- М.: Наука, 1976.- 814 с.
- Вотьяков С.Л., Краснобаев А.А., Крохалев В.Я.* Проблемы прикладной спектроскопии минералов.- Екатеринбург: Наука, 1993.- 235 с.
- Гамарник М.Я.* Размерный эффект в кварце // Доклады АН УССР.- 1982.- № 4.- С. 68.
- Гамянин Г.Н., Жданов Ю.Я.* Сфероидное минералообразование – составная часть эндогенных процессов // Минералогическое общество и минералогия на пороге XXI века: Тезисы докладов к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН.- СПб, 1999.- С. 219–220.
- Гениш Г.* Выращивание кристаллов в гелях.- М.: Мир, 1973.- 112 с.
- Гленсдорф А., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. - М., 1973.- 280 с.
- Годовиков А.А., Рипинен О.И., Моторин С.Г.* Агаты.- М.: Недра, 1987.- 368 с.
- Голубев Е.А.* Локальные надмолекулярные структуры шунгитового углерода // Углеродсодержащие формации в геологической истории: Сборник материалов межд. симпозиума, 3–8 июня 1998 г.- Петрозаводск, 1999.
- Григорьев Д.П.* Естественные объекты минералогии: минеральные индивидуы и минеральные виды // Записки ВМО.- 1975.- № 4.- С. 513–514.
- Григорьев Д.П.* О законах анатомии кристаллов // Кристаллография.- 1971.- Т. 16.- № 6.- С. 1226–1229.
- Григорьев Д.П.* Онтогенез минералов.- Львов: Изд-во ЛГУ, 1961.- 284 с.
- Григорьев Д.П.* Телесные модели генезиса минералов // Записки ВМО.- 1979.- № 2.- С. 129–140.

Денискина Н.Д., Калинин Д.В., Казанцева Л.К. Благородные опалы (природные и синтетические).- Новосибирск: Наука, 1987.- 185 с.

Думанский А.В. Учение о коллоидах.- М.: Химия, 1970.

Екимова Т.Е., Лаврова Л.Д. и др. Коренная и россыпная алмазонасность Северного Казахстана.- М.: ЦНИГРИ, 1992.- 168 с.

Зайденберг А.З., Ковалевский В.В., Рожкова Н.Н., Туполев А.Г. О фуллереноподобных структурах шунгитового углерода // ЖФХ.- 1996.- Т. 70.- № 1.- С. 107–110.

Займан Дж. Модели беспорядка.- М.: Мир, 1982.- 592 с.

Звягин Б.Б. Кристаллохимические особенности серпентиновых минералов // Изв. АН СССР. Сер.геол.- 1981.- № 11.- С. 106–117.

Золотухин И.В. // Соросовский образовательный журнал.- 1998.- № 7.- С. 108–113.

Золотухин И.В., Янченко Л.И., Белоногов Е.К. // Письма в ЖЭТФ.- 1998.- Т. 67.- Вып. 9.- С. 684–685.

Зона межформационного контакта в каре оз.Грубепендиты / Я.Э.Юдович, Л.И.Ефанова, И.В.Швецова и др.- Сыктывкар: Геопринт, 1998.- 97 с.

Ивановский А.Л. Квантовая химия в материаловедении. Нанотабулярные формы вещества.- Екатеринбург: УрО РАН, 1999.- 176 с.

Ингал В.Н., Беляевская Е.А. // ЖТФ.- 1997.- Т. 67.- № 1.- С. 68–77.

Ковалевский В.В. Электронографическое исследование шунгитов: Дис.... канд. физ.-мат. наук.- М.: ИК АН СССР, 1986.

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.

Колясников Ю.А. Динамическая наноминералогия воды - ключ к тайнам биопоэза, генетического кода и сущности жизни // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тезисы докладов к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН.- СПб, 1999.- С. 23.

Комов И.Л., Самойлович М.И. Природный кварц и его физико-химические свойства.- М.: Недра, 1985.- 124 с.

Конеев Р.И., Кушмурадов О.К., Турсебеков А.Х. Микроминералогия – предмет, методы, применение.- Ташкент: Университет, 1994.- 90 с.

Конеев Р.И., Турсебеков А.Х., Кушмурадов О.К. Микроминералогия – от макроминералогии к наноминералогии // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тезисы докладов к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН.- СПб, 1999.- С. 24.

Кораго А.А. Введение в биоминералогию.- СПб: Недра, 1992.- 280 с.

Корякин А.С. Особенности гранулометрии и морфологии мелкого золота Приполярного Урала // Тез. XIII Коми респ. молод. науч. конф.- Сыктывкар, 1997.- С. 66.

Костоянов А.И. Модельный Re-Os-возраст платиновых минералов // Геология рудных месторождений.- 1998.- № 6.- С. 545–550.

Костюкова Е.П., Лютцау В.Г., Фишман Ю.М. // Тезисы докладов на IV Всесоюзном совещании по росту кристаллов.- Ереван, 1972.- С. 150–185.

Котова О.Б. Адсорбофизические методы обогащения тонкодисперсного минерального сырья.- СПб: Наука, 1999.

Котова О.Б. Фотопроцессы в приповерхностной области кристаллов.- Сыктывкар, 1992.- 18 с. (Серия препринтов “Научные доклады”/ Коми НЦ УрО РАН; Вып. 277).

Кристаллохимическая природа Ni-Co асболана / *Ф.В. Чухров, А.И. Горшков, И.В. Витовская и др.* // Изв. АН СССР. Сер. геол.- 1980.- № 6.- С. 73–81.

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.

Кукушкин С.А., Сакало Т.В. Коалесценция островковой пленки на реальной поверхности кристалла в случае послойного роста островков // Поверхность.- 1994.- № 1.- С. 10–17.

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 (Теоретическая физика. Т IV).- М.: Наука, 1964.- 567 с.

Летников Ф.А. Синергетика геологических систем.- Новосибирск: Сиб. отд. РАН, 1992.- 230 с.

Локальный критерий правильности системы точек / *Б.Н. Делоне, Н.П. Долбилин, М.И. Штогрин, Р.В. Галиулин* // ДАН СССР.- 1976.- Т. 227.- № 1.- С. 19–21.

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., 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).

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.

Ляхович В.В. О роли микровключений при минералого-геохимических исследованиях // Минеральные микровключения.- М.: Наука, 1965.- С. 5–16.

Мазыкин В.В., Польшин 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. (Серия препринтов “Научные доклады” Коми НЦ УрО РАН; Вып. 375).

Макеев А.Б., Брянчанинова Н.И., Костянов А.И. Минералогия платиноидов из аллювия бассейна реки Печора // Золото, платина и алмазы Республики Коми и сопредельных регионов: Материалы Всерос. конф.- Сыктывкар: Геопринт, 1998.- С. 75–77.

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., Филиппов В.Н., и др. AgIn_2 – новая природная фаза // Теоретическая, минералогическая и техническая кристаллография.- Сыктывкар, 1998.- С. 130–131.

Мальшева Т.В., Грачев В.И., Чацукин 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.

Мартовицкий В.П., Надеждина Е.Д. и др. Внутреннее строение и морфология мелких некимберлитовых алмазов // Минер. журн.- 1987.- Т. 9.- № 2.- С. 26–37.

Марфунин А.С., Берцов 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.

Медеи А., Шо М. Физика и применение аморфных полупроводников.- М.: Мир, 1991.- 267 с.

Миллер Р.Л., Кан Д.С. Статистический анализ в геологических науках.- М.: Мир, 1965.- 483 с.

Минералогические таблицы. Справочник / Е.И.Семенов, О.Е.Юшко-Захарова, И.Е.Максимюк и др.- М.: Недра, 1981.- 399 с.

Надеждина Е.Д., Посухова Т.В. и др. Морфология кристаллов алмаза из метаморфических пород // Минер. журн.- 1990.- Т. 12.- № 2.- С. 3–15.

Никкел Е., Мандарино Д. Порядок рассмотрения материалов, представленных в Комиссию по новым минералам и названиям минералов по международной минералогической ассоциации, и некоторые вопросы минералогической номенклатуры // Минер. журн.- 1989.- Т. 1.- № 1.- С. 51–86.

Новая разновидность родонита из марганцевых проявлений Полярного Урала / *М.Н.Таран, В.И.Силаев и др.* // Докл. АН СССР.- 1989.- Т. 308.- № 5.- С. 1211–1213.

Новгородова М.И. Фрагменты фуллереновых структур в пластически деформированном графите // Докл. РАН.- 1999.- Т. 367.- № 2.- С. 241–243.

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. 15–30.

О природе 10 Å марганцевого минерала океанических конкреций / *Ф.В.Чухров, Л.Е.Штеренберг, А.И.Горшков и др.* // Литология и полезные ископаемые.- 1983.- № 3.- С. 33–34.

Озеров В.С. Метаморфизованные россыпи золота Приполярного Урала // Руды и металлы.- 1996.- № 4.- С. 28–37.

Онищенко С.А. Хром в золоторудных проявлениях хребта Малдынырд (Приполярный Урал) // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: новые результаты и новые перспективы: Материалы XIII Геол. съезда Респ. Коми.- Т. IV.- Сыктывкар, 1999.- С. 96–97.

Органическое вещество шунгитонесных пород Карелии / Под 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.- В. 3.- С. 238–239.

Осинов Ю.С. Академия устойчива к потрясениям // Вестник Российской академии наук, 1998.- Т. 68.- № 8.- С. 684–690.

Остащенко Б.А. Минералы в природных гелях базальтов Тимана // Сыктывкар, 1985.- 30 с. (Серия препринтов “Научные доклады” // АН СССР, Коми филиал; Вып. 140).

Остащенко Б.А., Усков Н.Н., Тюманок А.Н. Способ преобразования формы пластинчатого золота.- Патент № 1727261, 1992.

Петраков А.П., Бушуев В.А. // Тезисы второй национальной конференции РСНЭ-99.- Москва, 1999.- С. 154.

Петровский В.А. К вопросу о природе зонального строения кристаллов // Докл. АН СССР.- 1981.-Т.260. №3.-С. 639-633.

Петровский В.А. Рост кристаллов в гетерогенных растворах.- Л.: Наука, 1983.- 144 с.

Петровский В.А., Мальцев А.С., Трошев С.А. Роль колебательной симметрии в процессах самоорганизации системы “кристалл – среда”.- Сыктывкар: Геопринт, 1996.- 23 с.

Петровский В.А., Трошев С.А. Самоорганизация процессов массопереноса в кристаллообразующей системе и ее роль в формировании зональности кристаллов.- Сыктывкар: Геопринт, 1995.- 16 с.

Петровский В.А., Трошев С.А., Щанов М.Ф. Взаимодействие кристалла и среды.- Сыктывкар, 1992.- 328 с.

Пилипенко П.П. К вопросу о генезисе агатов // Бюл. МОИП, Отд. геол.- 1934.- Т. 12 (2).- С. 281–295.

Платонов А.Н. Природа окраски минералов.- Киев: Наукова думка, 1976.- 262 с.

Поваренных М.Ю. Значение понятия “поверхность” при рассмотрении основного объекта минералогии // Теория минералогии.- Л.: Наука, 1988.- С. 20–22.

Поваренных М.Ю. Микро- и наноминералогия. Шаги на пути к протоминералу // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тезисы докладов к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН.- СПб, 1999.- С. 24.

Поваренных М.Ю. Фуллерены как протоминералы // Записки ВМО.- 1996.- № 5.- С. 17–103.

Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование аморфных металлов, М.: Наука, 1985.- 288 с.

Попов М.Я. Геолого-промышленные типы и прогнозная оценка золота территории Республики Коми // Золото, платина и алмазы Республики Коми и сопредельных регионов: Матер. Всерос. конф.- Сыктывкар, 1998.- С. 10–12.

Проблема белка / Е.М.Попов, В.В.Демин, Е.Д.Шибанова и др. - М.: Наука, 1996.- 480 с.

Прусс Ю.В. Проблема учета запасов “мелкого” и “тонкого” золота россыпей // Разведка и охрана недр.- 1987.- № 12.- С. 22–23.

Пунегов В.И. // Кристаллография.- 1990.- Т. 35.- № 3.- С. 576–583.

Пунин Ю.О. Адсорбционная патология кристаллов // Закономерности эволюции земной коры. Т. 2.- СПб: Наука, 1996.- С. 286.

Пустыльников А.М. О происхождении синей окраски галита кембрийских соляных отложений Сибирской платформе // Литология и полезные ископаемые.- 1975.- № 3.- С. 152–157.

Пишибрам К. Окраска и люминесценция минералов.- М.: ИЛ, 1959.- 458 с.

Розанов А.Ю. // Наука в России.- 1998.- № 6.- С. 25–29.

Русинов В.Л., Кудря П.Ф., Зотов А.В., Лапутина И.П. Самоорганизация в системе кристалл - раствор на примере возникновения осцилляторной зональности в марганцовистом кальците // Докл. РАН.- 1995.- Т. 337.- № 4.- С. 511–513.

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. Некристаллические алмазоподобные структуры // Сыктывкарский минералогический сборник №28.- Сыктывкар, 1999.

Самойлович М.И., Талис А.Л., Петровский В.А. Топологические особенности некристаллических алмазоподобных структур // Материалы ко Второму Уральскому совещанию “Кристаллография - 98”. - Сыктывкар, 1998. - С. 158–159.

Самойлович С.М., Петровский В.А., Самойлович М.И. Высокоупорядоченные трехмерные некристаллические системы (3D-сверхрешетки) // Вестник Института геологии КНЦ УрО РАН, № 1. - Сыктывкар, 1999. - С. 4–6.

Самусиков В.П., Павлова Л.А. Субмикроструктурные особенности кюстелита // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тезисы докладов 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. - 114 с.

Силаев В.И. Геохимическая дифференциация в условиях гипергенеза как фактор минерального видообразования // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. - Пермь, 1999. - С. 16–18.

Силаев В.И., Филиппов В.Н. Микроминералы в зонах вторичного гипергенно-инфильтрационного обогащения // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тезисы докладов к IX съезду Минералогического общества при РАН, посвященному 275-летию РАН. - СПб, 1999. - С. 26.

Силаев В.И., Янулова Л.А. Кристаллохимические особенности кобальтсодержащей разновидности родонита // Докл. РАН. - 1993. - Т. 332. - № 5. - С. 624–627.

Силаев В.И., Янулова Л.А., Лютое В.П., Егорова Н.Л. Кобальтсодержащие карбонаты ряда родохрозит-кутнагорит из Верхнетышорского проявления (Поллярный Урал) // Записки ВМО. - 1993. - № 6. - С. 65–78.

Смешанослойные минералы асболян-бузерит и асболяны в океанических железо-марганцевых конкрециях // Изв. АН СССР. Сер. геол. - 1983. - № 5. - С. 91–99.

Совершенствование технологии переработки песков и методики оценки россыпей, содержащих упорные формы золота / Брик К.А., Мурзин В.В., Киселева В.В. 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.

Соколова Е.В. Полисоматическая серия сейдозерит-накафит // Записки ВМО. - 1998. - № 2. - С. 111–114.

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.

Таусон В.Л., Абрамович М.Г. Размерные дефекты в минералах // 27 Междунар. геол. конгресс, Москва, 4-14 авг. 1984: Тез. докл. секц. 10–11. - М. - 1984. - С. 185–187.

Трошев С.А., Петровский В.А., Коснырев Н.В. Нелинейные процессы в кристаллообразующих системах и их роль в морфолого-анатомическом строении кристалла // Минеральные индивиды, агрегаты, парагенезисы.- Сыктывкар, 1995.- С. 73–84. (Тр. ин-та геол. Коми Науч. центра УрО РАН; Вып. 88).

Трошев С.А., Петровский В.А., Хитюнин В.П. Образование структур при необратимых процессах кристаллогенезиса.- М., 1994.- 61 с. Деп. в ВИНТИ 11.08.94 №2088-В94.

Труфанов В.Н., Гипич Л.В., Мещанинов Ф.В. Наноминеральные ассоциации горящих терриконов Восточного Донбасса // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тезисы докладов к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН.- СПб, 1999.- С. 27.

Туров В.В. Шлиховой экспресс-метод определения содержаний золота в горных породах // Научно-технические достижения и передовой опыт в области геологии и разведки недр.- М., 1992.- С. 41–44.

Фекличев В.Г. К вопросу о “микроминералогии” // Минеральные микро-включения.- М.: Наука, 1965.- С. 17–20.

Ферсман А.Е. Занимательная минералогия.- Л.: Время, 1928.- 318 с.

Ферсман А.Е. Кристаллы-гиганты и монолиты-гиганты // Природа.- 1926.- № 3–4.- С. 86–88.

Филимонова Л.Г. Дисперсные частицы глубинных аэрозолей - возможная новая форма миграции металлов // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тезисы докладов к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН.- СПб, 1999.- С. 28.

Франке В.Д., Пунин Ю.О., Платонова Н.В., Котельникова Е.Н., Иванова Т.И. Эпитаксиальная адсорбция как механизм образования гетерогенных кристаллов // Закономерности эволюции земной коры. Т. 2.- СПб, 1996.- С. 309.

Франклин Р., Клуг А., Холмс К. Изучение структуры и морфологии вируса табачной мозаики методом рентгеноструктурного анализа.- М.: ИЛ, 1958.- С. 47–63.

Халцедоны Северо-Востока СССР / В.И.Гончаров, М.Е.Городинский, Г.Ф.Павлов и др.- М.: Наука, 1987.- 191 с.

Хомяков А.П. Размер индивидов и эволюция представлений об общей системе минеральных видов // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тезисы докладов к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН.- СПб, 1999.- С. 29.

Чернов А.А. Процессы кристаллизации // Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов.- Л.: Наука, 1968.- 232 с.

Чернозатонский Л.А., Гальперин Е.Г., Станкевич И.В. // Письма в ЖЭТФ.- 1998.- Т. 67.- Вып. 9.- С. 678–683.

Чесноков Б.В. Зависимость формы от размера 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.- 671 с.
Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца.- М.: Наука, 1989.- 208с.

Шафрановский Г.И. Параморфозы кристаллического углерода – природные наносистемы // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тезисы докладов к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН.- СПб, 1999.- с.30.

Шемякин Ф.М., Михалев П.Ф. Физико-химические периодические процессы.- М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1938.- 184 с.

Шумилова Т.Г. Минералогия скелетных алмазов из метаморфических пород.- Сыктывкар: Геопринт, 1996.- 44 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: Тезисы докладов к IX съезду Минералогического общества при РАН, посвященному 275-летию РАН.- СПб, 1999.- С. 31.

Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах.- М.: Мир, 1979.- 279 с.

Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров.- М., 1973.- 350 с.

Юшкин Н.П. Биоминеральные взаимодействия: от биоминералогии до витаминологии // Минералогический сборник №26.- Сыктывкар, 1997.- С. 5–30. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра Российской АН; Вып. 93).

Юшкин Н.П. Биоминеральные гомологии // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тезисы докладов к IX съезду Минералогического общества при РАН, посвященному 275-летию РАН.- СПб, 1999.- С. 5.

Юшкин Н.П. Глобулярная надмолекулярная структура шунгита: данные растровой туннельной микроскопии // Докл. РАН.- 1994.- Т. 337.- № 6.- С. 800–803.

Юшкин Н.П. Минералогические миссии в абиогенезе и астробиологии // Вестник Института геологии Коми научного центра УрО РАН.- 1998.- № 11.- С. 12–15.

Юшкин Н.П. Наноминералогия: объекты, функции, перспективы. // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тезисы докладов к IX съезду Минералогического общества при РАН, посвященному 275-летию РАН.- СПб, 1999.- с.20.

Яночкина З.А., Букина Т.Ф. Электронно-микроскопические исследования горючих сланцев Волжского бассейна // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века. (Тезисы докладов к IX съезду Минералогического общества при РАН, посвященному 275-летию РАН).- СПб., 1999.- С. 31.

Afanas'ev A.M., Kohn V.G. // Acta Cryst. A.- 1971.- V. 27.- № 5.

Allegre C.J., Luck J.-M. Osmium isotopes as petrogenetic and geological tracers // *Earth. Planet. Sci. Lett.*- 1980.- V.48.- P. 148–154.

Bancroft P. The World's finest minerals and crystals.- London: Thomas and Hudson, 1973.

Bjorklund M., Ciftcioglu N., Kajander E.O. Extraordinary survival of nanobacteria under extreme conditions // *SPIE*, 1998.- V. 3441.- P. 123–129.

Bovey F.A. Macromolecules in the solid state: morphology / Bovey F.A., Winslow F.H. (editors) *Macromolecules*.- New York: Academic Press, 1979.- P. 317–337.

Brooks C.L., Grubele M., Onuchic J.N., Wolynes P.G. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*.- 1998.- V. 95.- P. 11037–11038.

Buseck P.R., Tsipurski S.J., Hettich Fullerenes from geological environment // *Science*.- 1992.- V. 257.- P. 215–217.

Caruso F., Caruso R.A., Mohwald H. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating // *Science*, 1999.- V. 282.- P. 1111–1114.

Ciftcioglu N., Bjorklund M., Kajander E.O. Stone formation and calcification by nanobacteria in human body // *SPIE*, 1998.- V. 3441.- P. 105–111.

Crerar D.A., Axtmann E.V., Axtmann R.C. Growth and ripening of silica polymers in aqueous solutions // *Geochimica et Cosmochimica Acta*.- 1981.- V. 45.- P. 1259–1266.

Davis T.J., Gureyev T.E., Gao D. et al. // *Phys. Rev. Lett.*- 1995.- V. 74.- № 16.- P. 3173–3176.

Exposition “Cristaux geants” // *Monde et Miner.*- 1983.- № 55.- P. 27–29.

Fersht A.R. // *FEBS Lett.*- 1993.- V. 325.- P. 5–16.

Fischer W. Zum Problem der Achatgenese / *N. Jb. Min. Abh.*- 1954.- Bd. 86.- H. 3.- P. 367–392.

Fron del C. The size of crystals // *Amer. miner.*- 1935.- V. 20.- P. 469–473.

Fron del C. Systematic compositional zoning in the quartz fibres of agates // *Amer. Miner.*- 1985.- V. 70.- P. 975–979.

Gureyev T.E., Wilkins S.W. // *Nuovo Cimento D*.- 1997.- V. 19.- № 2–4.- P. 545–552.

Heaney P.J. A proposed mechanism for the growth of chalcedony // *Contributions to Mineralogy and Petrology*.- 1993.- V. 115.- № 1.- P. 66–74.

Heaney P. J., Davis A. M. Observation and Origin of Self-Organized Textures in Agates // *Science*.- 1995.- V. 269.- P. 1562–1565.

Hirai H., Kondo K. Changes in structure and electronic state from C₆₀ fullerene to amorphous diamond // *Physical Review. B*, 1995.- V. 51.- № 21.- P. 15555–15558.

Holten T., Jamtveit B., Meakin P. Self-affine fractal geometry of agate // *European Journal of Mineralogy*.- 1998.- V. 10.- № 1.- P. 149–153.

Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas) / *Reviews in Mineralogy*.- 1988.- V. 19.- 725 p.

Iler R.K. Effect of adsorbed alumina on the solubility of amorphous silica in water // *Journal of Colloid Interface Science*.- 1973.- V. 43.- P. 399–408.

Ingal V.N., Beliaevskaya E.A. // *J. Phys. D*.- 1995.- V. 28.- № 10.

Ingal V.N., Beliaevskaya E.A. // Nuovo Cimento D.- 1997a.- V. 19.- № 2–4.- P. 553–560.

Ingal V.N., Beliaevskaya E.A. // Surface Investigation.- 1997b.- V. 12.- № 3.- P. 441–450.

Ingal V.N., Beliaevskaya E.A. // The Physica Medica.- 1996.- V. 12.- № 2. P. 75–81.

Kajander E.O., Bjorklund M., Ciftcioglu N. Mineralization by nanobacteria // SPIE, 1998.-V. 3441.

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 // Geochimica et Cosmochimica Acta.- 1977.- V. 41.- № 8.- P. 1041–1059.

Kato N. // Acta Cryst. A.- 1980.- V. 36.- № 5.- P. 763–769, 770–778.

Keith H.D., Padden F.J. Spherulitic crystallization from the melt. I. Fractionation and impurity segregation and their influence on crystalline morphology // Journal of Applied Physics.- 1964.- V 35.- P. 1270–1285.

Klug A., Finch J.T. // J. Mol. Biol.- 1965.- V. 11.- P. 403.

Koruqa D., Hameroff S., Withers J. et al. Fullerene C₆₀.- Amsterdam: Elsevier, 1993.- 381 p.

Kroto H.W., Walton D.R.M. (Eds) The Fullerenes.- Oxford: Pergamon Press, 1993.

L'enigme des cristaux geants // Sci et avenir.- 1983.- № 434.- P. 40–45.

Liesegang R.E. Die Achate.- Dresden-Leipzig: T.Steinkopf, 1915.- 126 p.

Liu Xinbo, Lu Xiaozhen, Yao De, Xu Dongyu Determination on crystalline size and lattice distortion of Manganese minerals in oceanic manganese nodules // Acta petrologica et mineralogica.- 1997.- V. 16.- P. 251–254.

Makeyev A.B., Kostoyanov A.I., 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.

Mellini M. The crystal structure of lizardite 1T: hydrogen bonds and polytypism // Amer. Miner.- 1982.- V. 67.- P. 587–598.

Palache C. The largest crystals // Amer. Miner.- 1923.- V. 17.- P. 342–363.

Pawlikowsky M. Mineralizacia organizmu cztowieka zyjacego // Prase Mineral.- 1988.- № 79.- 873 p.

Penn R.L., Banfield J.F. Formation of rutile nuclei of anatase {112} twin interfaces and the phase transformation mechanism in nanocrystalline titania // Amer. Miner.- 1999.- V. 89.- № 5–6.- P. 871–876.

Penn R.L., Banfield J.F. Oriental attachment and growth, twinning, polytypism and formation of metastable phases: Insights from nanocrystalline TiO₂ // Amer. Miner.- 1998.- V. 83.- № 9–10.- P. 1077–1082.

Price G.D., Putnis A, Smith D.G.W. A spinel to β -phase transformation in (Mg, Fe)₂SiO₄ // Nature.- 1982.- V. 296.- P. 729–731.

Rickwood P.C. The largest crystals // Amer. Miner.- 1981.- V. 66.- № 9–10.- P. 885–907.

Rolff Paulo A.M.A. Crystals gigantes de quartzos // Rev. Esc. Minas.- 1975.- V. 32.- № 4.- P. 21–23.

Rozenson T., Bauminger E.R., Heller-Kallai L. Mossbauer spectra of iron in 1:1 phyllosilicates // Amer. Miner.- 1979.- V. 64.- № 7–8.- P. 893–901.

Sharrock P. Chrysotile asbestos fibres from Quebec: electron magnetic resonance identification // Geochimica et Cosmochimica Acta.- 1982.- V. 46.- P. 1311–1315.

Silaev V.I. Formation of Mineral Species as a Result of Differentiation Under Conditions of Supergenese // Journ. of Conf. Abstr.- 1999.- V. 4.- № 1.- P. 768.

Stoink G., Blaauw C., White C.G., Leiper W. Mossbauer characteristics of UICC standard reference asbestos samples // Can. Mineral.- 1980.- V. 18.- P. 285–290.

Thompson J.B. Biopyriboles and polysomatic series // Amer. Miner.- 1978.- V. 63.- P. 239–249.

Vainshtein M., Kudryashova E., Suzina N., Ariskina E., Voronkov V. Formation of bacterial nanocells // SPIE, 1998.- V. 3441.- P. 95–104.

Viti C., Mellini M. Contrasting chemical compositions in associated lizardite and chrysotile in veins from Elba, Italy // Eur. J. Mineral.- 1997.- V. 9.- P. 585–596.

Wang, Y., Merino E. Self organizational origin of agates: Banding, fiber twisting, composition, and dynamic crystallization model // Geochimica et Cosmochimica Acta.- 1990.- V. 54.- № 6, P. 1627–1638.

Wiks F.J., O'Hanley D.S. Serpentine minerals: structures and petrology // Hydrous Phyllosilicates / Reviews in mineralogy.- 1988.- V. 19.- P. 92–167.

Williams L.A., Crerar D.A. Silica diagenesis II: General mechanisms // Journal of Sedimentary Petrology.- 1985.- V. 55.- № 3.- P. 312–321.

Yushkin N.P. // J. Cryst. Growth.- 1996.- Vol. 167.- P. 237–247.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ГЛАВА 1. МИКРО- И НАНОДИСПЕРСНЫЕ СОСТОЯНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА	5
1.1. Размерность минеральных индивидов (<i>Н.П.Юшкин</i>)	5
1.2. Минералогическая интервенция в микромир: от микро- минералогии к наноминералогии (<i>Н.П.Юшкин</i>)	11
1.3. Наноминералогия: объекты, задачи и методы исследований (<i>Н.П.Юшкин</i>)	13
1.4. Кватаронный механизм генезиса наноструктур (<i>А.М.Асха- бов, Н.П.Юшкин</i>)	28
1.5. Адсорбофизические поля тонкодисперсных минеральных систем (<i>О.Б.Котова</i>)	33
ГЛАВА 2. МИКРОМИНЕРАЛЫ И НАНОМИНЕРАЛЫ	42
2.1. Наноминералогия платиноидов, геохимические следствия (<i>А.Б.Макеев</i>)	42
2.2. Микроминералогия природных и искусственных серебро- индиевых фаз (<i>Б.А.Макеев</i>)	48
2.3. Микро- и наноструктура микроиндивидов алмазов из мета- морфических пород (<i>Т.Г.Шумилова, Л.А.Янулова, С.С.Бука- лов</i>)	52
2.4. Микрозолото: проблемы минералогии и технологии обога- щения (<i>Б.А.Остащенко, И.Х.Шумилов, Т.П.Майорова</i>)	58
ГЛАВА 3. МИКРОМИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ	64
3.1. Микроминералы золотоносных руд Приполярного Урала (<i>И.Х.Шумилов, Б.А.Остащенко</i>)	64
3.2. Микроминералы и микроминеральные парагенезисы в зо- нах вторичного гипергенно-инфильтрационного обогаще- ния как новая филогеническая проблема (<i>В.И.Силаев, В.Н.Филиппов</i>)	82

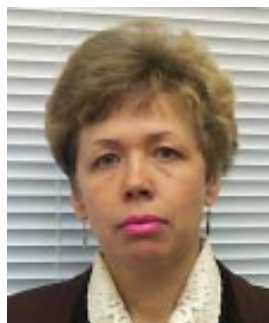
3.3. Микроминеральные ассоциации железо-марганцевых конкреций (<i>Г.Н.Лысюк</i>)	94
3.4. Минеральные новообразования в пульповой камере зубов человека (<i>В.И.Каткова, Л.А.Янулова</i>)	102
ГЛАВА 4. ГЕНЕЗИС МИНЕРАЛЬНЫХ МИКРОСТРУКТУР И НЕОДНОРОДНОСТЕЙ	105
4.1. Периодическое зарождение микроиндивидов в агатах (<i>В.И.Ракин, И.В.Коданев</i>)	105
4.2. Влияние надкристаллической организации на состав и структуру парамагнитных центров в серпентине (<i>В.П.Лютоев</i>)	114
4.3. Генезис тонкой зональности кристаллов (<i>В.А.Петровский, С.А.Трошев, А.С.Мальцев</i>)	131
4.4. Надмолекулярная микро- и наноструктурная локальная упорядоченность в некоторых некристаллических твердых веществах (<i>Е.А.Голубев</i>)	146
ГЛАВА 5. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРО- И НАНООБЪЕКТОВ	155
5.1. Алмазоподобные структуры нового поколения (<i>М.И.Самойлович, В.А.Петровский, А.Л.Талис</i>)	155
5.2. Исследование микроблочности кристаллов рентгенодифракционными методами (<i>Г.Н.Каблис, В.И.Пунегов</i>)	167
5.3. Рентгеновские фазоконтрастные изображения слабопоглощающих объектов (<i>А.П.Петраков, В.А.Бушув</i>)	171
5.4. Визуализация коллоидных наночастичек в синем галите (<i>В.П.Лютоев, Ю.В.Глухов, С.И.Исаенко, Е.А.Голубев</i>)	175
5.5. Оптические методы в определении размеров микрочастиц (<i>Ф.И.Демин</i>)	180
ПРОБЛЕМЫ И ПУТИ РАЗВИТИЯ МИКРО- И НАНОМИНЕРАЛОГИИ	189



Н.П.Юшкин,
академик РАН,
директор ИГ,
зав. кафедрой Сыкт.ГУ



А.М.Асхабов,
чл.-корр. РАН,
зав. лабораторией ИГ,
профессор Сыкт.ГУ



О.Б.Котова,
к.ф.-м.н., ст.н.с.,
ученый секретарь ИГ



А.Б.Макеев,
д.г.-м.н.,
зав. лабораторией ИГ



Б.А.Макеев,
аспирант ИГ



Т.Г.Шумилова,
к.г.-м.н.,
ст.н.с. ИГ



Л.А.Янулова,
к.г.-м.н.,
н.с. ИГ



Б.А.Остащенко,
д.г.-м.н.,
зав. лабораторией ИГ



И.Х.Шумилов,
к.г.-м.н.,
н.с. ИГ



Т.П.Майорова,
к.г.-м.н.,
ст.н.с. ИГ,
доцент Сыкт.ГУ



В.И.Силаев,
к.г.-м.н.,
вед.н.с. ИГ



В.Н.Филиппов,
инженер ИГ



Г.Н.Лысюк,
к.г.-м.н.,
зав. лабораторией ИГ,
доцент Сыкт.ГУ



В.И.Каткова,
к.г.-м.н.,
ст.н.с. ИГ



В.И.Ракин,
д.г.-м.н.,
вед.н.с. ИГ,
доцент Сыкт.ГУ



И.В.Коданев,
м.н.с. ИГ



В.П.Лютюев,
к.г.-м.н.,
ст.н.с. ИГ,
доцент Сыкт.ГУ



В.А.Петровский,
д.г.-м.н.,
вед.н.с. ИГ



С.А.Трошев,
к.г.-м.н.,
доцент КГПИ



А.С.Мальцев
к.ф.-м.н.,
доцент КГПИ



Е.А.Голубев,
м.н.с. ИГ



Г.Н.Каблис,
аспирант ИГ



В.И.Пунегов,
д.ф.-м.н., профессор,
зав. кафедрой Сыкт.ГУ



А.П.Петраков,
к.ф.-м.н.,
доцент Сыкт.ГУ



Ю.В.Глухов,
к.г.-м.н.,
н.с. ИГ



С.И.Исаенко,
аспирант ИГ



Ф.И.Демин,
к.г.-м.н.,
доцент Сыкт.ГУ

Для заметок

Для заметок

Для заметок

Для заметок

Для заметок

Для заметок

МИКРО- И НАНОДИСПЕРСНЫЕ СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

Рекомендовано к печати научным советом
института геологии Коми НЦ УрО РАН

Редакторы

Е.Волкова, Г.Пономарева

Оригинал-макет

С.Рахматулин

Лицензия №0021

Компьютерный набор. Подписано в печать 19.10.99. Формат 60х90¹/₁₆.

Бумага офсетная №1. Печать офсетная. Усл. печ. л. 13.25.

Уч.-изд. л. 14.5. Тираж 200. Заказ №139.

Отпечатано на участке оперативной полиграфии Коми НЦ УрО РАН
167610 ГСП, Сыктывкар, ул. Первомайская, 48.