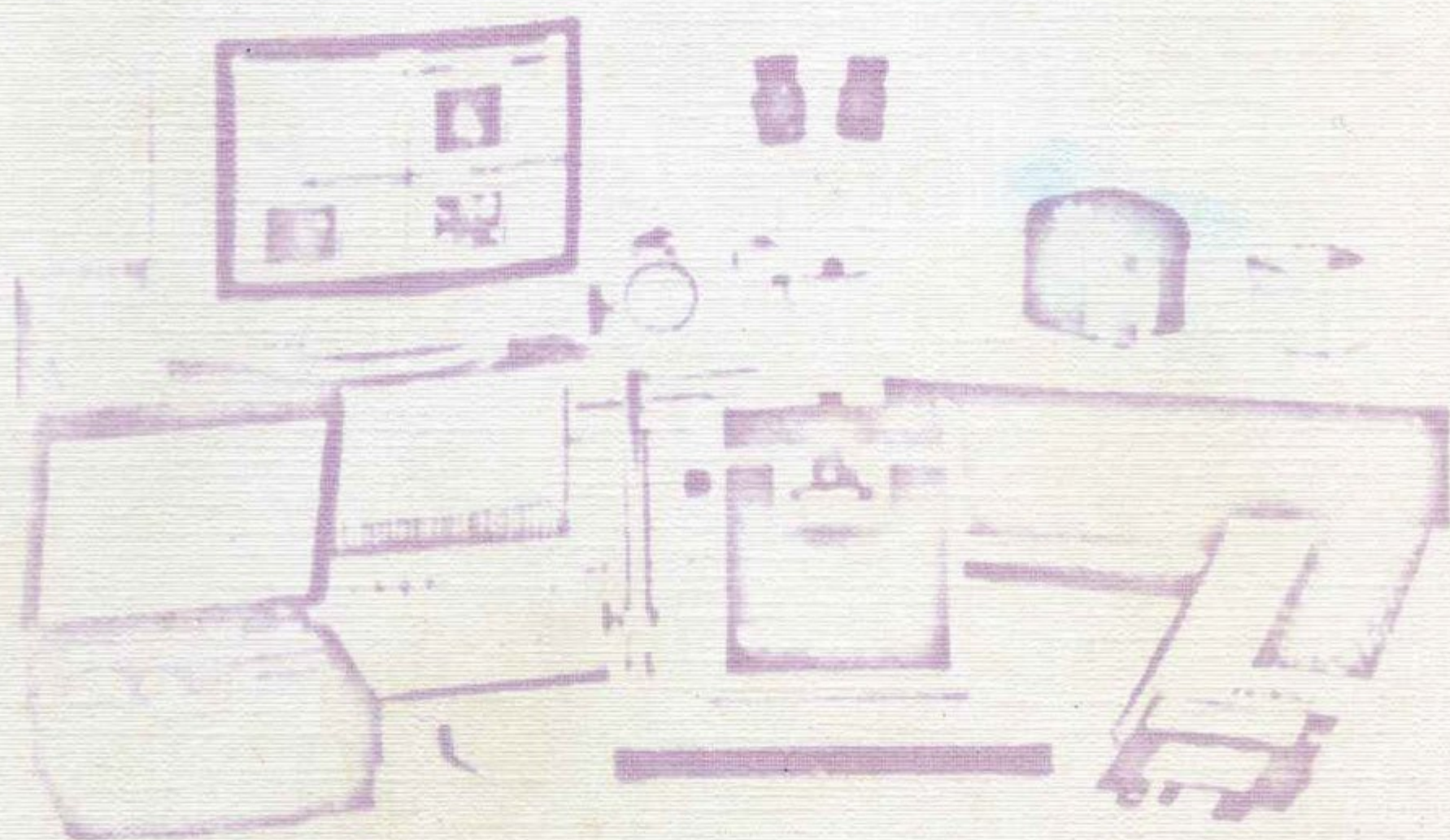


УЛЬТРАДИСПЕРСНОЕ СОСТОЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА



Российская академия наук
Уральское отделение
Коми научный центр
Институт геологии

Сыктывкарский государственный университет

УЛЬТРАДИСПЕРСНОЕ СОСТОЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

Ответственные редакторы:
академик **Н. П. Юшкин**,
д. г.-м. н. **В. И. Ракин**



Сыктывкар 2000

Ультрадисперсное состояние минерального вещества. – Сыктывкар: Геопринт, 2000. – 232 с.

Монография посвящена актуальным проблемам современной минералогии – проблемам микро- и ультрамалого масштаба организации минерального вещества. В работе рассмотрены многие теоретические и практические аспекты микроминералогии, изложены экспериментальные результаты по синтезу ряда ультрадисперсных веществ и разработки по совершенствованию методов исследования тонкой неоднородности кристаллических структур.

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

Рис. 143, табл. 20. Библиогр. 230 назв.

Авторы

Н. П. Юшкин, А. М. Асхабов, М. И. Самойлович, В. А. Петровский, А. Л. Талис, В. С. Крапошин, М. И. Миронов, И. Х. Шумилов, Б. А. Остащенко, Е. А. Голубев, В. Н. Филиппов, Т. Г. Шумилова, Г. Н. Модянова, Л. А. Янулова, В. А. Радаев, Ю. В. Данилова, О. С. Ветошкина, В. П. Лютое, Е. Н. Котова, Г. Н. Лысюк, А. Ю. Лысюк, В. И. Ракин, В. И. Каткова, Д. В. Камашев, В. А. Бушуев, А. П. Петраков, Я. И. Нестерец, В. И. Пуногов, В. Н. Сивков, С. В. Некипелов, Л. Л. Ширяева, О. Б. Котова

Рецензенты

профессор, д. г.-м. н. Б. А. Мальков; профессор, д. г.-м. н. Л. В. Махлаев

ПРЕДИСЛОВИЕ

Всего год назад нами была издана коллективная экспресс-монография “Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества” (Сыктывкар: Геопринт, 1999. 216 с.). Прошло совсем немного времени, но мы решили повторить опыт и издать новую книгу коллектива сыктывкарских минералогов и физиков, изучающих дисперсное и ультрадисперсное состояния вещества.

За прошедший год были получены новые результаты в исследовании микро- и наноструктур, проведен их теоретический анализ, сформированы оригинальные теоретические концепции, разработаны новые исследовательские методики. В научные коллективы приходят молодые исследователи, получившие профессиональную подготовку и выбравшие своей целью изучение минерального вещества. Объем новой информации стремительно нарастает, как, впрочем, нарастает и число возникающих проблем. С познанием структурных и функциональных особенностей наноструктур наметился серьезный концептуальный прогресс в минералогии и биологии.

В естествознании изучение дисперсного состояния вещества уверенно вышло на междисциплинарный уровень. Формируется новое веществovedческое направление со своими объектами исследования (наноразмерные индивиды и структуры), четко определяемыми предметом и методологией исследований, специфическим исследовательским инструментарием. Результаты исследований материального наномира практически мгновенно находят техническое воплощение в создании принципиально новых материалов и новых технических устройств. Оформляются и развиваются в качестве особых технических направлений нанотехнология и наноинженерия, которые уже поражают своими результатами. В электронике, например, произошла настоящая нанотехническая революция. Уровень в один нанометр предполагает

ся будет освоен в промышленном масштабе через 5–10 лет. В виду важности изучения строения, свойств и получения наноструктурированных материалов для развития современной науки и техники специальная комиссия ООН в 1994 г. включила в список самых перспективных технологий 21-го века технологию ультрадисперсных материалов. В России с 1996 г. действует целевая программа Минатома “Получения, исследование свойств и применение ультрадисперсных материалов – нанокристаллов”.

Содержание книги, приводимые в ней факты, теоретические и интерпретационные построения относятся в основном к конкретной научной сфере изучения дисперсных систем – к наноминералогии и микроминералогии. Однако, это не снижает их общенауралистического значения, и мы уверены, что предлагаемая книга не только послужит своего рода ориентиром в изучении наноминерального мира, но и внесет свой вклад в создание общего учения о природных ультрадисперсных системах.

Коллектив авторов выражает благодарность своим коллегам: А. А. Заячковскому, Т. Е. Екимовой, Л. Д. Лавровой, Ю. Н. Новикову, Л. М. Лялиной, В. Г. Лукину, И. И. Голубевой, А. В. Козлову, В. В. Золотовой, Е. В. Пушкареву, Л. Н. Любоженко, Л. И. Гурской, В. А. Демину, Е. У. Ипатовой, С. А. Попову, Г. Н. Каблису, консультировавшим, оказавшим помощь в получении материалов, проведении анализов, обработке результатов исследований

Монография подготовлена и издана за счет средств Министерства образования РФ (единый заказ-наряд темы № ГР 01.99.0011518, гранта № 97-0-7.2-116), Международной Ассоциации по сотрудничеству ученых стран СНГ и Западной Европы (грант INTAS № 247, грант INTAS-97-31907), проекта 408 Международной программы геологической корреляции, Института геологии Коми научного центра УрО РАН при поддержке ФЦП “Интеграция” (проект К0610) и при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты 99-05-64957, 99-05-64883, 99-05-65582, 00-15-98485).

Глава 1

ПРОБЛЕМА ОРГАНИЗАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА НА МИКРО- И НАНОУРОВНЯХ

1.1. УЛЬТРАДИСПЕРСНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА. НАНОСТРУКТУРЫ И НАНОИНДИВИДЫ

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

Развитие представлений об ультрадисперсном состоянии вещества

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

Исследования ультрадисперсного состояния вещества становятся мультидисциплинарными. На наших глазах и при нашем участии стремительно формируется новое волнующе интересное и исключительно перспективное междисциплинарное научное направление – учение об ультрадисперсном состоянии вещества, объединяющего названия ко-

тому еще не придумано. В рамках традиционных наук соответствующие разделы обозначаются приставкой нано- (нанохимия или химия наноструктур, наноминералогия, нанобиология, наноинженерия, нанотехнология и др.), хотя размеры ультрадисперсных систем не всегда точно укладываются в нанометрический интервал (Юшкин, 1999). Простейшие структуры, построенные из крупных молекул, особенно анизометричные, могут достигать величины в несколько микронов, а обычные дисперсные частицы, агрегативно устойчивые в коллоидных системах, имеют размер в сотни, а иногда и в десятки нанометров.

Физическая природа и размерные границы ультрадисперсных систем

Верхняя граница между дисперсными и ультрадисперсными частицами, между микро- и наночастицами в среднем оценивается размером в 100 нм, определяемым таким соотношением поверхностных атомов (N_s) к их общему числу в частице (N), т. е. $D=N_s/N$, когда число поверхностных атомов отличается от числа объемных на первые порядки (Смирнов, 1996). Общее число атомов в таком объеме около $n \cdot 10^3$ – $n \cdot 10^4$, и в случае их структурирования по законам дальнего порядка они могут формироваться минеральные наноиндивиды, нанокристаллы (рис. 1.1.1).

Нижняя граница наноструктур характеризуется величиной $D=1$, т. е. ситуацией, когда все атомы являются поверхностными. Это размер около 1 нм, или немного меньше. Для кристаллических структур он соответствует примерно размеру элементарной ячейки, т.е. протокри-

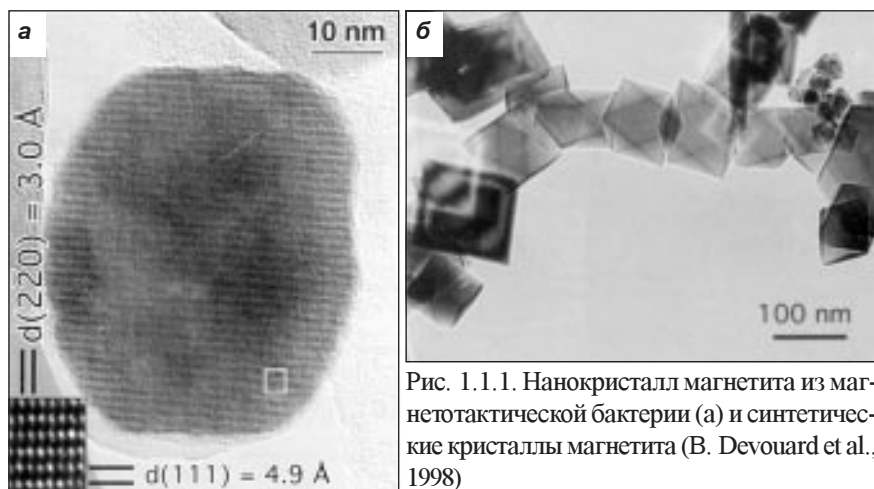


Рис. 1.1.1. Нанокристалл магнетита из магнетотактической бактерии (а) и синтетические кристаллы магнетита (В. Devouard et al., 1998)

сталлу, протоминералу, который при трансляционной достройке может эволюционировать в минеральный индивид. Типичной структурой с $D=1$ являются широко теперь известные фуллерены. К ним близки кватароны А. М. Асхабова (1999).

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

Конституционная специфика наноструктур и наноиндивидов

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

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

Мир наноструктур и наноиндивидов полигенен. К структурированию, конденсации или диспергации в наночастицы минерального вещества приводят самые разнообразные физико-химические процессы (Микро- и наноструктуры..., 1999). Организация атомов, ионов, молекул в периодические наноструктуры, т.е. кристаллизация наноиндивидов – далеко не единственный путь отвердевания вещества. Как микромир, так и наномир особенно, характеризуются широким структурным разнообразием дисперсных фаз, среди которых значительную роль играют некристаллические частицы с непериодической структурой, т.н. аморфные.

Подавляющее большинство природных коллоидных систем являются рентгеноаморфными, однако, это не означает, что они бесструктурные, хаотические. Для внешне аperiодичных структур характерны особые процессы упорядоченности, особые типы структур, о которых мы, к сожалению, знаем еще очень мало. Структурообразование даже аperiодических структур осуществляется по кристаллографическим законам и в их основе лежит шредингеровское понятие аperiодического кристалла, которым можно считать и ген, и биологический организм (Блюменфельд, 1977). Существует, наверное, какой-то общий пространственный скелет межатомных связей любого конденсированного вещества, из которого исходят частные структуры, как кристаллические, так и аperiодические. В. Б. Алесковский (1978, 1990) рассматривает, например, в качестве фундаментальной характеристики вещества не кристаллическую решетку, а конструкционные элементы ее остова – цепи, сети, каркасы, в которые объединяются атомы или их группировки в результате межатомных взаимодействий.

Наноатомные структуры, хотя они и имеют свою структурную индивидуальность, нередко не отграничиваются от среды или других структур четкими поверхностями раздела в их классическом виде, в отличие от микроблоков, кристаллитов, протокристаллов и других морфологически индивидуализированных частиц (Юшкин, 1971). Для них понятие “фаза” в его строгом смысле применимо лишь условно. А. Л. Ивановский очень метко назвал наноструктуры прокураторами новых фаз.

Структурно-морфологические особенности наноиндивидов

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

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

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

Сфероидальность. Одной из морфологических особенностей наноиндивидов является широкое развитие сферических форм, которые характерны для частиц как с неперiodической, так и кристаллической структурой, в частности, для металлов и их сплавов (Юшкин и др., 2000). Главная причина сферичности очевидна – это избыточная поверхностная энергия. Ионные нано- и микрокристаллы приобретают сферическую форму при достаточно большом числе атомов, а чаще всего в сферы агрегируются ультраиндивиды, в молекулярных их системах сферичность зарождается еще на молекулярном уровне.

Близсферическую форму имеют фуллерены (рис. 1.1.2а), у которых, как мы уже обращали внимание, все атомы являются поверхностными. Фуллерены могут играть роль кристаллообразующих частиц и кристаллизоваться в периодические структуры – фуллериты, могут входить в качестве структурных компонентов в сложные, молекулярные и ионно-молекулярные соединения (рис. 1.1.2б, в), могут обрастать новыми углеродными слоями и разрастаться в сферические углеродные наноиндивиды. Минералогические аспекты фуллеренологии детально рассмотрены В. В. Солодкевичем и другими (1999).

Удивительными наноразмерными образованиями близсферической формы являются гигантские неорганические кластеры, содержащие более сотни атомов (рис. 1.1.3). А Мюллер синтезировал целое семейство кластеров полиоксометаллатов, самый крупный из которых содержит более 500 атомов молибдена и кислорода, имеет икосаэдрическую симметрию и образует сфероподобную постройку диаметром около 2.5 нм. Внутри гигантских кластеров имеются полости, в которых могут разместиться несколько относительно больших молекул, таких, как фуллерен.

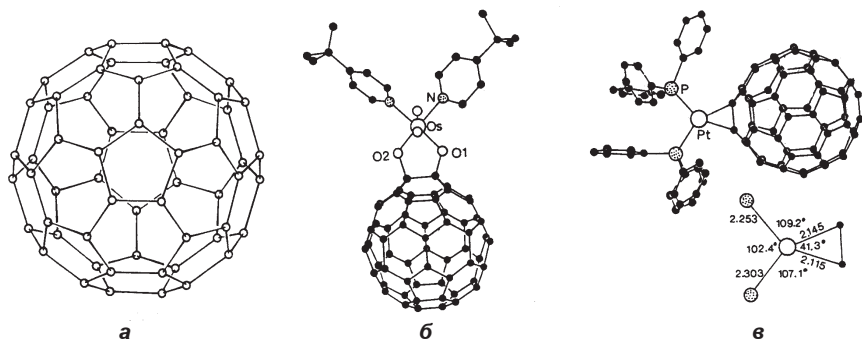


Рис. 1.1.2. Фуллерен C_{60} (а) и молекулярные структуры C_{60} (OsO_4) (б); $(Ph_3F)_2Pt$ (η^2-C_{60}) (в)

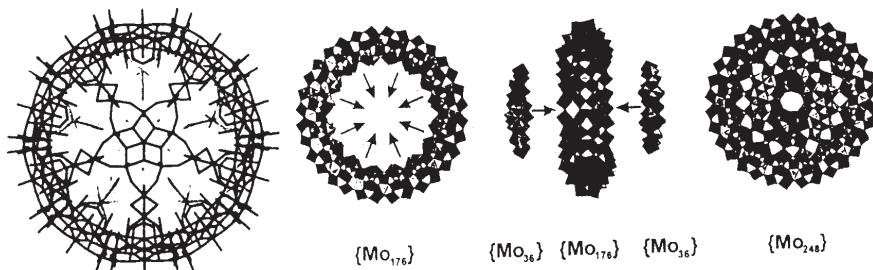


Рис. 1.1.3. Гигантские полиоксомолибдатные кластеры

Фиброидность. Другая характерная тенденция структурообразования на наноуровне – формирование трубчатых, волоконных, нитевидных, цилиндрических образований. Если среди сфероидов в качестве элементарной структуры может рассматриваться фуллереноподобная постройка из поверхностных атомов, то среди фиброидов ее аналогом является нанотрубка (рис. 1.1.4). Процесс тубуляции и особенности нанотубуленов сейчас широко обсуждаются в научной литературе разных направлений естественных и технических наук (см., например, Ивановский, 1999). Дальнейшие пути структурной эволюции нанотубуленов – те же, что и наносфероидов.

Спиральность. Третья структурная тенденция, развивающаяся с наноуровня и берущая истоки, как обратил на это внимание А. Лимаде-Фариа, из особенного электронного строения атомов, – это геликоизация свертывания структур и индивидов в спирали. Обычно спирализируются пластинчатые индивиды, нанотрубки (рис. 1.1.5а, б), волокна. Спиральные формы могут порождать и изометричные молекулы, такие, как фуллерены (рис. 1.1.5в). Причинами геликоизации могут быть структурные особенности кристаллизующего вещества (наличие винтовых осей), структурные дефекты, эпитаксиальные явления, механические деформации.

Капсулярность. Для большинства наноструктур, как гранных кристаллических, так и сферических, тубулярных, геликои-

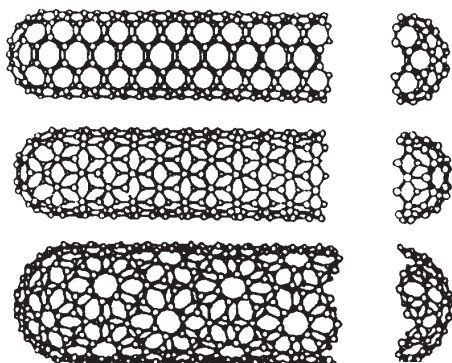


Рис. 1.1.4. Углеродные нанотрубки

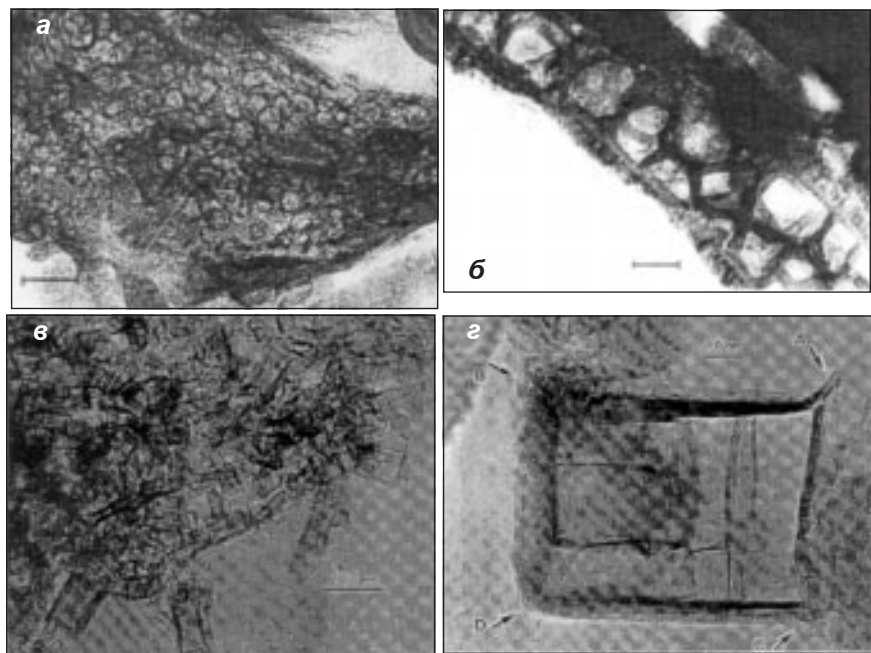
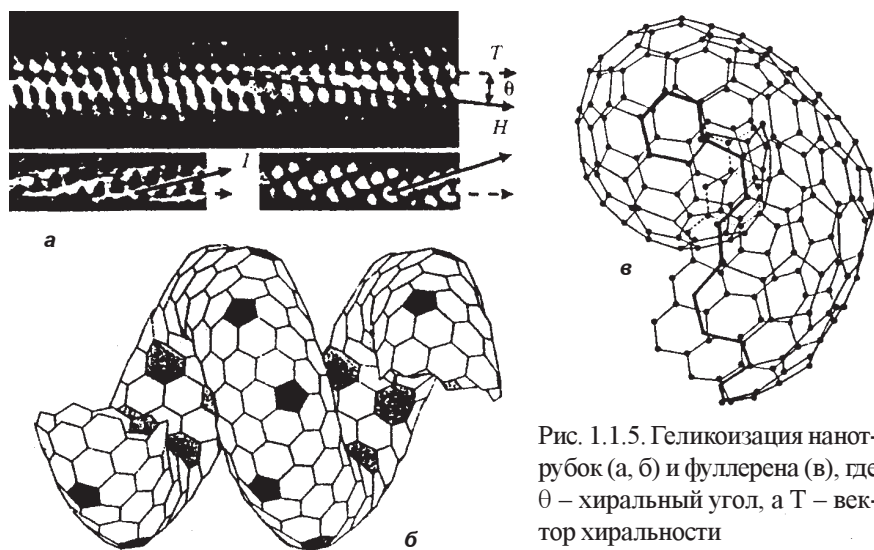


Рис. 1.1.6. Полые коробчатые индивиды углерода в природном шунгите (а), в продуктах пиролиза углеводородных соединений (б), в продуктах дугового испарения графита (в, г). Виды экструзии А, В и прорывы С на вершинах капсулы, слои на вершине D не нарушены

дальних, весьма характерно наличие внутренних полостей, благодаря которым наноиндивиды можно представить в качестве своеобразных капсул. Мы уже обращали внимание на полости в фуллеренах, гигантских кластерах, нанотрубках. Природная или искусственная фаршировка их атомами или молекулами другого сорта позволяет получать материалы с новыми свойствами и порождать функции, не типичные для исходных структур. На рис. 1.1.6 приведены фотографии В. В. Ковалевского пустотелых коробчатых индивидов углерода из природных карельских шунгитов (рис. 1.1.6а), из продуктов пиролиза углеводородных соединений (рис. 1.1.6б), а также фотографии полых нанопараллелепипедов углерода, полученных Я. Саито и Т. Матасумото при дуговом испарении графита (рис. 1.1.6в, г).

Наноструктурные биоминеральные гомологии

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

Простейшие биологические структуры – вирусы (рис. 1.1.7а, б) морфологически и структурно подобны углеродным и, особенно, наноуглеродным кристаллическим индивидам, сфероидам и волокнам. Углеводородная сфера представляет собой гомолог капсоида, сложенного из индивидов – капсомиров. Внутренняя полость является возможнымместилищем для генетического материала. Даже угловые антенны-щупальцы подобны цепочкам молекулярных связей фуллеренов в сложных соединениях (рис. 1.1.7в; ср. рис. 1.1.7 и рис. 1.1.2.), на что обратила внимание Бетина Хейнц (Heinz, 1999). Подобные образования можно усмотреть и в минеральных микро- и наноструктурах, например, на “рогатых” железомарганцевых глобулах (рис. 1.1.7г), описанных Б. А. Осташенко, И. Х. Шумиловым и Т. П. Майоровой (Микро- и нанодисперсные..., 1999).

Еще более похожи на минеральные, особенно на углеродные наноиндивиды, обнаруженные в последние десятилетия нанобактерии (рис. 1.1.8). И те, и другие представляют собой капсулоподобные структуры с минеральными оболочками и жидким содержимым полостей. В нанобактериальных полостях не видны никакие элементы живой клетки; их биологическая природа определяется по признаку размножения, подавляемого антибиотиками (Kajander and oth., 1998). Макробактерии, особенно те, которые участвуют в процессах минералообразования, тоже представляют собой своеобразные капсулы с минерализованной, а нередко и минеральной, например, нитронитовой оболочкой, минеральны-

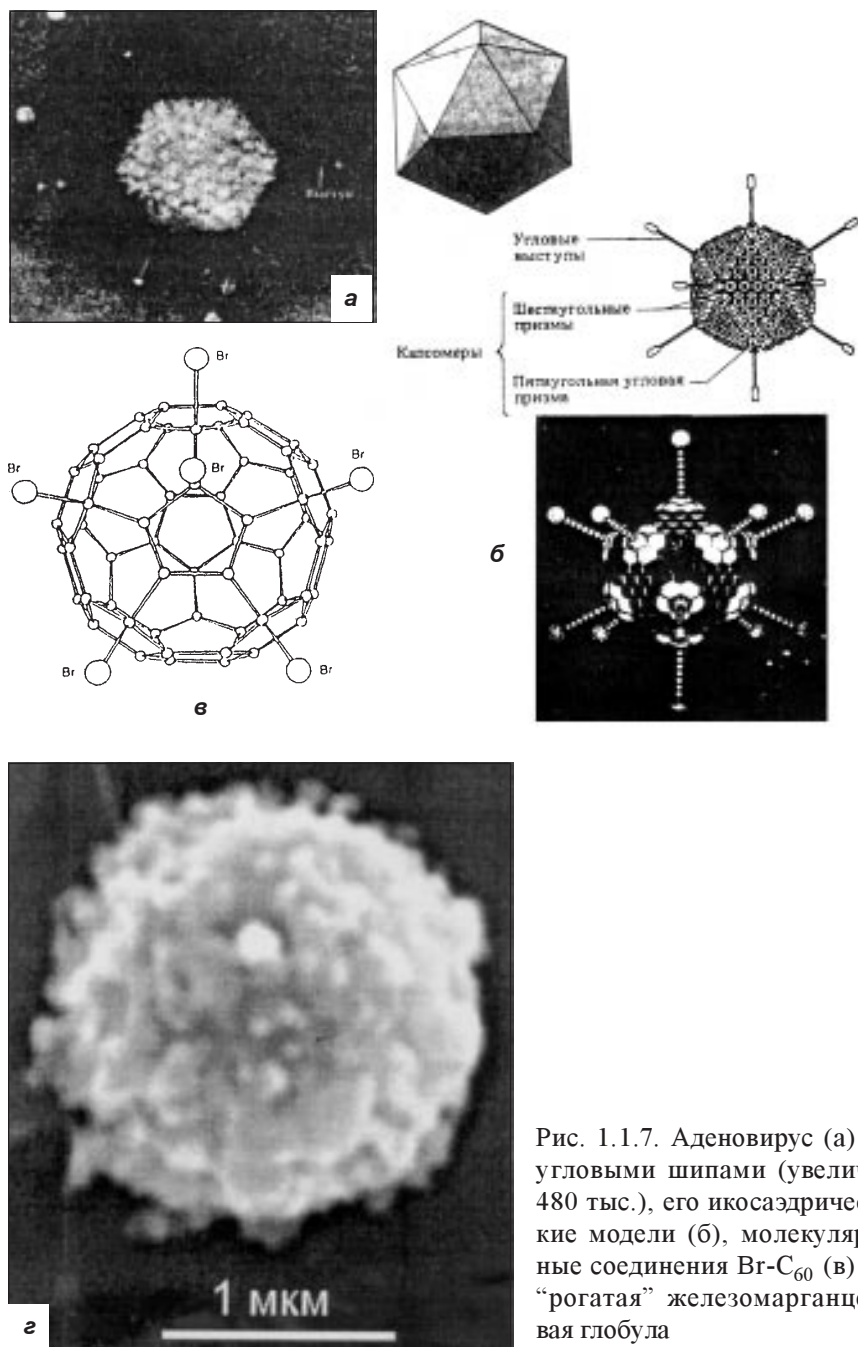


Рис. 1.1.7. Аденовирус (а) с угловыми шипами (увелич. 480 тыс.), его икосаэдрические модели (б), молекулярные соединения Br-C₆₀ (в) и "рогатая" железомарганцевая глобула

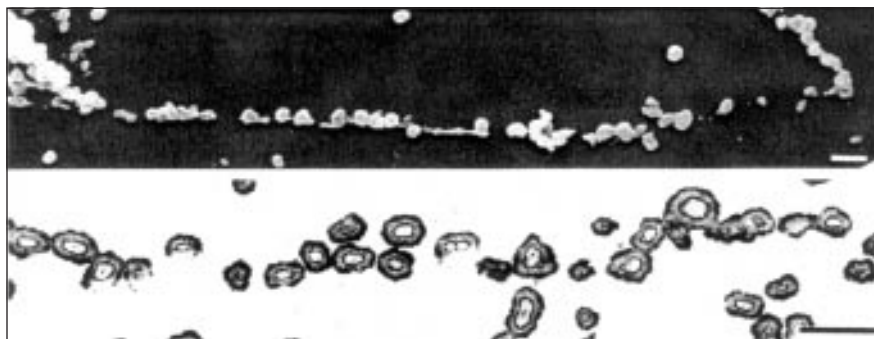


Рис. 1.1.8. Колонии нанобактерий. Сканирующий электронный микроскоп (а) и просвечивающий электронный микроскоп (б). Величина штриха 1 мкм

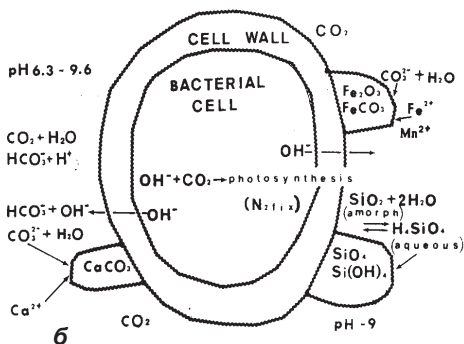
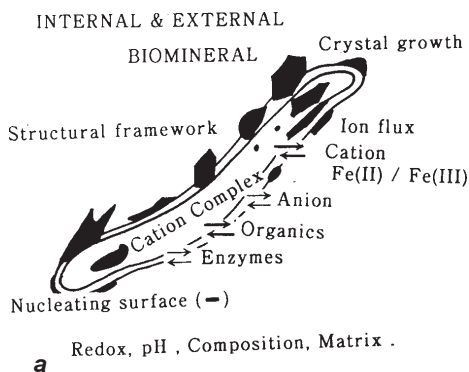


Рис. 1.1.9. Схемы, иллюстрирующие бактериальную минерализацию внутри и на поверхности клетки (а), процессы осаждения ионов Si, Ca, Mn и Fe на бактериальные клетки (б) и электронная фотография бактерии, на поверхности которой осаждается гидрат железа (в) (Microbial mats..., 1997)

ми индивидами на ее стенках и в бактериальной клетке (Tazaki, Ishima, 1996), но с нормальным клеточным строением (рис. 1.1.9). Иногда железобактерии сами имеют кристаллоподобные очертания (рис. 1.1.10). Своеобразие и высокая продуктивность бактериального минералообразования привела нас к необходимости выделить особый биологи-

Рис. 1.1.10. Одноклеточная водоросль *Euglena sp.* с наноиндивидами лепидокрокита (γ – FeOOH) внутри клетки. Обращают на себя внимание полигональные псевдогексагональные очертания клетки (Microbial mats..., 1997)

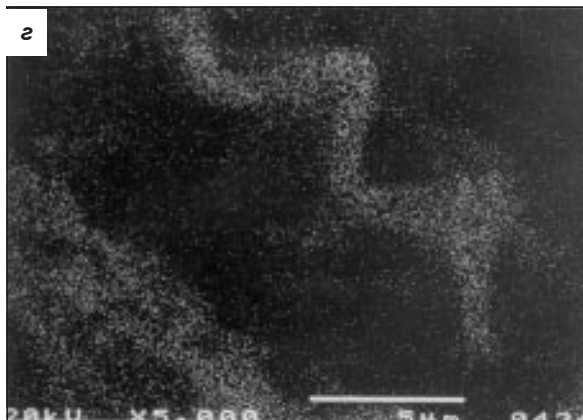
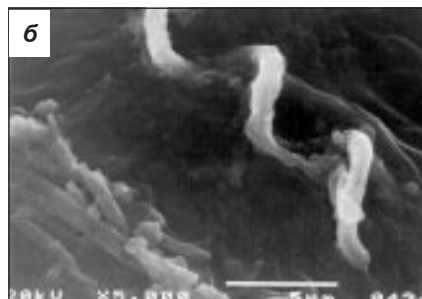
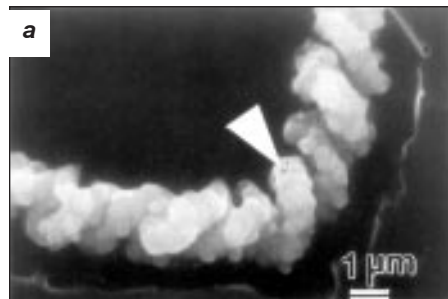
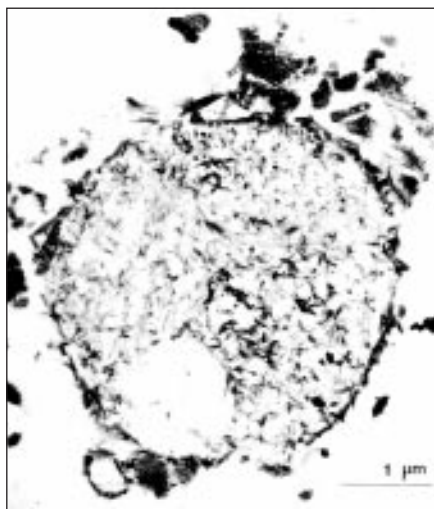


Рис. 1.1.11. Спиральные формы в бактериальных матах Японии: а – биоминеральный агрегат кальций-железо-кремниевый состава; б – двойная бактериальная спираль (главные элементы Fe, Si, немного Ca); в, г – спиральная форма *Callionella ferruginea* и картина распределения железа (Microbial mats..., 1997)

ческий способ зарождения кристаллов (Юшкин, 1971). Минеральные и биологические нанокапсулы весьма своеобразны как в структурном, так и в функциональном отношении. Они активно взаимодействуют со средой, вырабатывают защитные механизмы, развиваются. Их исследование весьма перспективно для познания механизмов развития структур.

Геликоизация с наноуровня трансформируется на макроминеральный уровень (где она выражается в развитии кристаллов с винтовыми осями, правых и левых) и на биологический уровень (где для спиральных структур характерен хиральный отбор: левые аминокислоты, правые сахара и т. п.). Недавно в материалах III Семинара “Минералогия и жизнь: биоминеральные гомологии” (Сыктывкар: Геопринт, 2000). М. Бабелем было показано, что органические вещества биогенного происхождения могут стимулировать хиральный отбор среди неорганических минеральных индивидов. Они являются, например, причиной преобладания левых двойников гипса. С другой стороны, не исключено, что спиральность биологических организмов может определяться минеральными факторами. К. Тазаки (Microbial mats..., 1997), приводя многочисленные фотографии спиральных форм (рис. 1.1.11) из современных бактериальных матов Японии, неизменно подчеркивает их биоминеральный характер, срастание бактерий с ленточными силикатами или алюмосиликатами, обязательное, аномально повышенное содержание железа. Похоже, что в этих случаях спиральность определяется не столько биологическими, сколько минеральными факторами.

Фрагментарные наноструктуры

Наноструктуры, как это уже отмечалось, не только образуют фазово обособленные наноиндивиды, но и являются структурными элементами макроиндивидов минералов и биологических организмов. Они выполняют свою роль в конституции минералов (структурные дефекты, блочный изоморфизм, нановключения и др.), определяют многие полезные свойства. Такие наноструктуры выделяются как прямым наблюдением методами высокоразрешающей электронной микроскопии (TEM, STM, AFM), так и специальными рентгеновскими методами и методами спектроскопии. Наноструктурная неоднородность минеральных индивидов проявляется при их механическом разрушении. Ее элементы, устанавливаемые электронно-микроскопической фрактографией сколов, иногда имеют необычные для материнского кристалла свойства. Примером могут служить нитевидные отщепы от торцов ступенек излома толщиной около мкм или менее, наблюдавшиеся

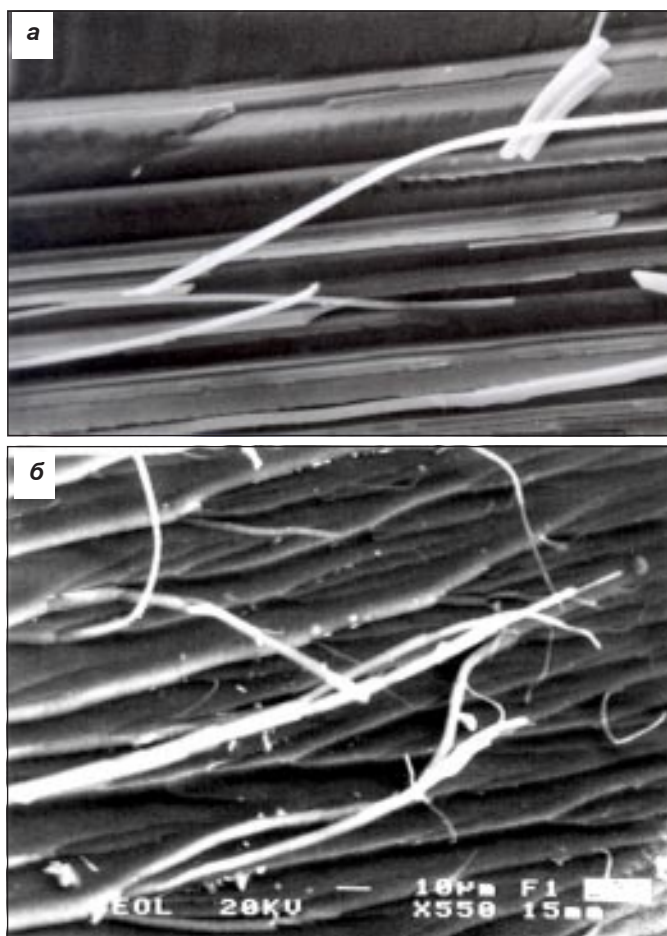


Рис. 1.1.12. Волокна механического отщепления на поверхностях скола галита (а) и асфальтита (б)

на кристаллах кварца, галита (рис. 1.1.12а). В отличие от хрупкого материала кристаллов, они пластичны, могут изгибаться в дуги и кольца (вероятно, это бездислокационные фрагменты кристалла; механические викерсы). Подобные волоконные образования наблюдаются и на изломах некристаллических твердых веществ, например, битумов (рис.1.1.12б). Они, очевидно, являются элементами фибральной надмолекулярной структуры битумов.

Перспективы

Структурный наноуровень – не просто один из уровней размерности дисперсных систем, это уровень особой структурной организации веще-

ства, его перехода в принципиально новое качество с новыми свойствами. Именно на наноуровне в полной мере происходит переход вещества из неконденсированного в конденсированное состояние. Здесь зарождается и реализуется фундаментальная его особенность – дискретность, т. е. индивидуализация, организация в относительно автономные внутренне упорядоченные функционирующие системы – индивиды. Только благодаря дискретности оказалась возможной дальнейшая эволюция вещества в весьма сложные многофункциональные биологические системы. С наноуровня исходят истоки вещественных структур и структурных функций, на нем формируются физико-химические и информационные механизмы структурообразования индивидуализации и агрегации вещества. Здесь скрыта вечная тайна абиогенеза, образования живого из неживого, создания биологических структур на небиологическом структурном субстрате. Исследовательский прорыв в минеральный наномир с микроминералогического плацдарма, подготовленного наукой и техникой последнего двадцатого века, открывает в новом тысячелетии широчайший простор для поисков и открытий.

1.2. КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ВЕЩЕСТВА НА НАНОУРОВНЕ И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Пути образования твердых наночастиц, соответственно и состоящих из них ультрадисперсных материалов ограничены. Они могут образоваться или в результате последовательного уменьшения размеров составляющих частиц с выходом их на нанометровый уровень или в процессе фазового перехода из жидкого или газообразного состояния в твердое с образованием наночастиц. Однако, классическая теория образования зародышей новой фазы непригодна для описания реальных процессов структурирования вещества на наноуровне. В предложенной в качестве альтернативы кватаронной концепции фазовых переходов (Асхабов, Рязанов, 1998; Асхабов, 1999а; Асхабов, 1999б) образованию новой фазы предшествует промежуточная кватаронная фаза. Собственно частицы новой фазы, к примеру кристаллической, могут образоваться только по достижению кластерами кватаронной фазы некоторых критических размеров. Это обстоятельство имеет решающее значение для образования как отдельных наноразмерных

частиц, так и формирующихся в результате их взаимодействия твердых кристаллических и некристаллических материалов.

Кватароны

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

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

$$\Delta G = S\gamma - n\varepsilon, \quad (1.2.1)$$

где S – поверхность кластера, γ – удельная поверхностная энергия, ε – энергия, приходящаяся на одну частицу (энергия связи). В нашем случае для сферического электрически нейтрального кластера с учетом зависимости γ от радиуса кривизны r выражение (1.2.1) приобретает следующий вид:

$$\Delta G = 4\pi^2\gamma_0\left(1 - \frac{2\delta}{r}\right) - \frac{4}{3}\pi^3\frac{N}{V_m}\varepsilon, \quad (1.2.2)$$

где γ_0 – удельная поверхностная энергия для плоской границы раздела фаз, N – число Авогадро, V_m – мольный объем, величина δ – имеет смысл толщины межфазной области. Физически это минимальное расстояние, на которое могут приблизиться атомы кластера и окружающей фазы без установления связей между ними.

Использованное нами для зависимости γ от r выражение

$$\gamma = \gamma_0\left(1 - \frac{2\delta}{r}\right), \quad (1.2.3)$$

было обосновано в работе (Reiss et al., 1960) в рамках теории масштабных единиц. Там же показано, что выражение (1.2.3) является хорошим приближением для $\gamma(r)$ при r , лежащих в интервале от молекулярных размеров до бесконечно большой величины.

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

$$\varepsilon = \frac{2\gamma_0 V_m}{rN}\left(1 - \frac{\delta}{r}\right). \quad (1.2.4)$$

Подставив его в (1.2.2), получим выражение для энергии образования кластера:

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

Формула (1.2.5) отличается от классической формулы Гиббса тем, что допускает возможность безактивационного ($\Delta G \leq 0$) образования кластеров, радиус которых $r \leq 4\delta$. Это и есть кластеры, которые мы называли кластерами “скрытой” фазы или кватаронами (Асхабов, Рязанов, 1998; Асхабов, 1999а; Асхабов, 1999б). Энергозатратным процесс образования кластеров становится только при $r > 4\delta$.

В рамках изложенного подхода находят термодинамическое обоснование широко известные экспериментальные факты, свидетельствующие об ультрамикрорегетерогенности пересыщенных сред, в частности, водных растворов солей (Хамский, 1975). Эти факты, как известно, находились в прямом противоречии с классической теорией зародышеобразования.

Для кватаронов, образующихся в пересыщенных растворах, аналог уравнения Гиббса-Томсона, связывающего пересыщение раствора с радиусом зародышей, в рассматриваемой модели имеет следующий вид:

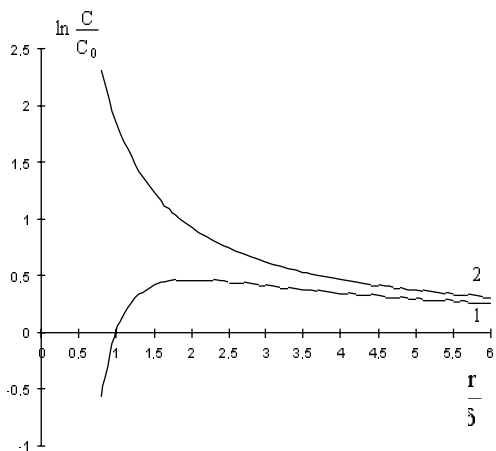
$$\ln \frac{c}{c_0} = \frac{2\gamma_0 V_m}{RT\delta} \left(1 - \frac{\delta}{r} \right), \quad (1.2.6)$$

где V_m – мольный объем, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, c_0 – равновесная концентрация. Эта зависимость, в отличие от аналогичной зависимости в классической теории зародышеобразования, допускает существование малых кластеров в области низких пересыщений (рис. 1.2.1).

В условиях нулевого пересыщения (при $\ln(c/c_0)=0$) радиус кватаронов равен δ . Однако, согласно формуле (1.2.4) это слабо связанные частицы и поэтому легко распадаются. Для их устойчивого существования необходимо, чтобы $r > \delta$. Если принять во внимание наличие заряда на кластерах, то уравнение, связывающее пересыщение и радиус кватаронов, приобретает следующий вид:

$$\ln \frac{c}{c_0} = \frac{2\gamma_0 V_m}{RT\delta} \left(1 - \frac{\delta}{r} \right) - \frac{V_m (Ze)^2}{16\pi^2 RT \epsilon \epsilon_0 r^4}, \quad (1.2.7)$$

Рис. 1.2.1. Связь между пересыщением раствора и радиусом кластеров в кватаронной (1) и классической (2) теориях образования новой фазы. Кривые построены для алюмокалиевых квасцов



где e – элементарный заряд, ε_0 – электрическая постоянная, ε – относительная диэлектрическая проницаемость. Расчеты показывают, что наличие заряда не-

сколько увеличивает (при $Z=2$ примерно на 20–30 %) радиус кватаронов, находящихся в насыщенном растворе. Этого уже достаточно для обеспечения их устойчивости.

Поскольку кватароны являются броуновскими частицами, к которым применима формула Эйнштейна для определения коэффициента диффузии D , то отношение расчетного значения D к измеренному при заданном пересыщении раствора можно использовать для количественной характеристики степени связанности вещества в кластеры. Произведенные нами вычисления для водных растворов ряда солей (квасцы, АДР, КДР) свидетельствуют о том, что 70–90 % вещества в растворе находится в состоянии кластеров. Примерно такой же порядок следует и из спектров комбинационного рассеяния (Gerreta, Berglund, 1987). Таким образом, благодаря тому, что для кватаронов $\Delta G \leq 0$, если не все, то значительная часть вещества в пересыщенных растворах может быть связана в кластеры.

Кристаллы

При вводе формулы (1.2.5) мы не делали никаких предположений о природе образующихся кластеров. Они рассматривались лишь как группа связанных физическими силами или химическими связями атомов или молекул. Такая группа при полной реализации валентности может превратиться в большую молекулу или, при установлении трехмерной упорядоченности (расположении атомов по законам решетки) – в кристаллическую частицу. На самом деле кватароны представляют собой кластеры переходного состояния вещества, которое реализуется между традиционными агрегатными состояниями. По существу

кватароны – это принципиально новая форма атомно-молекулярной организации вещества на наноуровне.

Наиболее общий подход к геометрической интерпретации кватаронов сводится к их интерпретации в терминах систем Делоне или (R, r) систем. Расположение атомов в кватаронах строго не фиксировано. Однако атомы в таком кластере не могут удаляться на значительные расстояния друг от друга (расстояние R в системе Делоне) и приближаться друг к другу ближе некоторого расстояния (расстояние r). Эти два условия собственно и определяют систему Делоне. Таким образом, кватароны – это конечные куски системы Делоне, также, как и кристаллические зародыши – это конечные куски бесконечных кристаллических структур.

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

Согласно теореме Кривовичева (1999), радиус R для правильной системы точек $\{x\}$ в пространственной группе G не должен превосходить диаметра фундаментальной области F_g этой группы ($R\{x\} \leq \text{diam} F_g$). Тогда по известному $\text{diam} F_g$ можно вычислить значение δ для любого кристалла, исходя из его структурных данных. Так кристаллы KCl и $NaCl$ кристаллизуются в пространственной группе

Fm 3m, максимальный $\text{diam}F_g$ которых составляет соответственно 0.315 и 0.282 нм. Следовательно, таковы для этих веществ и минимальные значения параметра δ . Из физической интерпретации параметра δ следует также, что его значение может быть оценено из атомных радиусов или радиальных функций распределения для жидких или аморфных сред (табл. 1.2.1).

Таблица 1.2.1.

Элементы	Из атомных радиусов	Значения величины δ (в нм)		Температура, К
		Из первого максимума функций радиального распределения		
		Интервал	Уточненные данные*	
Cu	0.256	0.253-0.261	0.252	1423
Au	0.288	0.286	0.275	1423
Pb	0.350	0.330-0.345	0.327	613
Ge	0.278	0.267-0.275	0.266	1253
Bi	0.364	0.336-0.355	0.335	573
Ga	0.278	0.280-0.290	0.276	293
Sn	0.316	0.310-0.327	0.312	523

*по Жукову и Попелю (1896)

При известном значении δ легко найти величину минимального кристалла для любого вещества. В любом случае фундаментальное значение величины 4δ заключается в том, что она определяет нижнюю геометрическую границу между кристаллами и некристаллами.

Фуллерены

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

С момента обнаружения стабильного кластера углерода, состоящего из 60 атомов и имеющего характерную икосаэдрическую симметрию, которому его авторы дали название “фуллерен C_{60} ”, прошло уже 15 лет (Kroto et al., 1985). Однако, механизм образования фуллерена C_{60} и других кластеров углерода из семейства фуллеренов остается не раскрытым. Предлагавшиеся до сих пор гипотезы таковы, что они или сразу отвергались новыми данными, или в принципе не могут быть экспериментально проверены. Так, известная схема сборки фуллеренов из плоских фрагментов графита (Heath et al., 1985) не получила подтверждения в изящных экспериментах (Ebbesen, Tanagaki, 1992), специально проведенных для решения вопроса об образовании фуллеренов из отдельных атомов или фрагментов графитовых слоев. Серия

моделей сборки фуллеренов (Chang et al., 1992; Wakabayashi, Achiba, 1992; Dias, 1993) исходит из предположения о существовании в фуллеренообразующей среде кластеров-предшественников. Но при этом в моделях не удастся разумно объяснить само образование и устойчивое существование кластеров с соответствующим числом атомов и структурой, из которых мог бы быть собран фуллерен. Не очень убедительными представляются также схемы (Von Helden et al., 1993; Lozovik, Popov, 1993) роста углеродного кластера в следующей последовательности: цепочка–кольцо–трехмерный полициклический кластер–фуллерен.

Подробный критический анализ моделей трансформации углеродных кластеров в фуллерены имеется в работе (Лозовик, Попов, 1997), где утверждается, что наиболее вероятным путем трансформации кластеров в фуллерен является кристаллизация жидкого кластера. В пользу этой идеи свидетельствуют и результаты исследования ЯМР фуллеренов C_{60} , обогащенных ^{13}C , показывающие, что атомы, бывшие соседями в аморфном углероде, не являются ими в фуллеренах (Hawkins, 1991; Jannoni et al., 1992). Однако в работе (Лозовик, Попов, 1997) предполагается, что зародыш кристаллизации представляет собой кластер в виде дерева Кэли или кластер C_{20} со структурой молекулы коранулена. Тем самым сводится на нет чрезвычайно интересная идея о возможном “жидком” предшественнике фуллерена.

Вместе с тем проблема образования фуллеренов легко разрешается в рамках теории кластерной самоорганизации вещества на наноуровне (Асхабов, 2000). При этом ключевой для расшифровки механизма образования фуллеренов оказывается идея полого кластера. Действительно, при образовании кластеров, размеры которых меньше 4δ , согласно формуле (1.2.5) выделяется тем больше энергии, чем больше их поверхность. Если кватароны полые, то поверхность удваивается и тогда формула для энергии образования приобретает следующий вид:

$$\Delta G = \frac{8}{3} \pi^2 \gamma_0 \left(1 - \frac{4\delta}{r} \right). \quad (1.2.8)$$

Из сравнения формул (1.2.5) и (1.2.6) следует, что при $r < 4\delta$ выгодно образование полых кватаронов (рис. 1.2.2).

Соответствующий аналог уравнения Кельвина, связывающего пересыщение с радиусом полых кватаронов для случая их образования из газовой или паровой фазы, имеет следующий вид:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{4\gamma_0 V_m}{RTr} \left(1 - \frac{\delta}{r} \right), \quad (1.2.9)$$

где V_m – мольный объем, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, пересыщение выражено через отношение давлений паровой (газовой) фазы над кватароном p и равновесным давлением пара над плоской поверхностью p_0 .

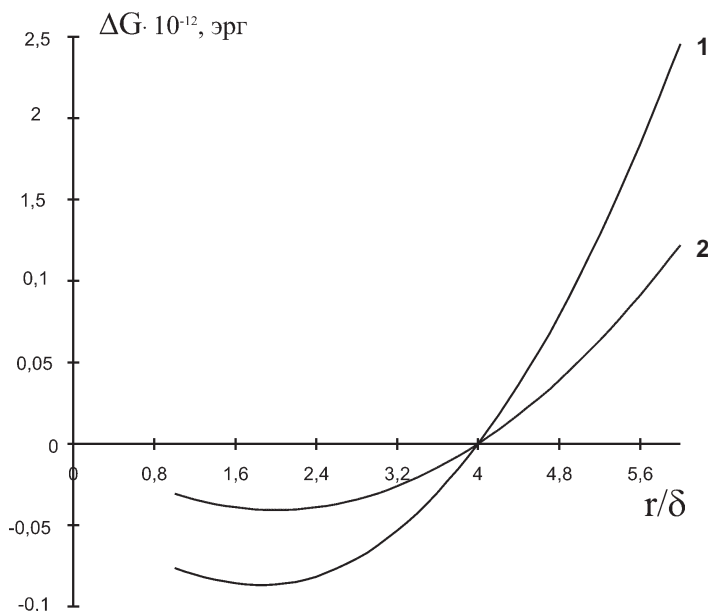


Рис. 1.2.2. Соотношение энергий образования полых (1) и плотных (2) кластеров

На графике зависимости $\ln(p/p_0) - (\delta/r)$ (рис. 1.2.3) имеются три характерные точки: $r=\delta$, 2δ и 4δ . $r=\delta$ – это размер кватаронов, существующих в условиях отсутствия пересыщения. Радиус 2δ имеют кватароны при максимально возможном (предельном) пересыщении. Они характеризуются наибольшей устойчивостью. 4δ – конечный размер самопроизвольно образующихся кластеров. При $r=4\delta$ полые и плотные кластеры характеризуются нулевой энергией образования.

Естественно предположить, что полые кватароны являются предшественниками фуллеренов. В этом случае фуллереновый каркас будет строится на сферической поверхности кватарона. Если на поверхности кватарона размещено n атомов, то жесткая структура, согласно теореме Эйлера, может быть построена из 12 пятиугольников

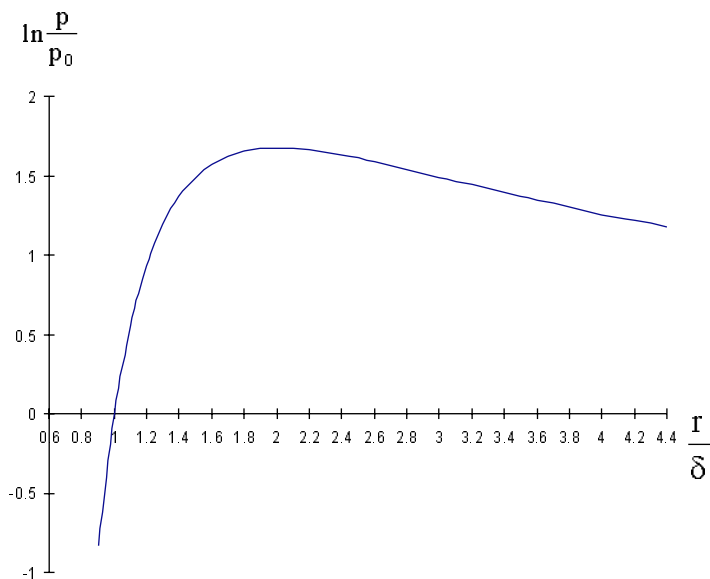


Рис. 1.2.3. Зависимость между радиусом полых кватаронов углерода и пересыщением среды

и $(n-20)/2$ шестиугольников, а число атомов в кватароне кроме его радиуса, очевидно, зависит также от расстояния между атомами на поверхности кватарона, которое уменьшается по мере установления связей между ними.

Легко показать, что в случае углерода формирование магического фуллерена C_{60} является одним из наиболее вероятных вариантов эволюции кватарона, радиус которого равен δ . Величина δ , как указывалось выше, представляет собой минимальное расстояние, на которое могут приблизиться атомы углерода без установления связей между ними. В структуре графита наиболее слабо связанные атомы находятся на расстоянии 0.356 нм. Следовательно, радиус первого магического кватарона ($r=\delta$) должен быть чуть больше этой величины. Действительный радиус C_{60} по рентгеновским данным составляет 0.357 нм (Kratschmer et al., 1990). Соответственно на таком же расстоянии друг от друга могут находиться атомы углерода на поверхности кватарона. Тогда число атомов на кватароне радиуса $r=\delta=0.357$ нм составит 16. С учетом не полного покрытия поверхности атомами ($k_{\text{уп.}}=0.91$) это число уменьшится до 14.56. При резком (скачкообразном) установлении связей между атомами кватарона радиуса $r=\delta$ должен формироваться минимальный жесткий кластер C_{15} . Однако, по

мере связывания, расстояние между атомами уменьшается, а их число на поверхности сферы того же радиуса может увеличиваться. Если радиус кватарона не изменяется, а расстояние между атомами уменьшается до 0.1415 нм (это среднее расстояние С–С связей в фуллеренах), то он должен содержать 101 атом, а с учетом коэффициента покрытия – 92 атома. После полной фуллеренизации кватарона число атомов уменьшится до 60, поскольку фуллерен (икосаэдр) состоит из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников, в которых отсутствуют центральные атомы. На самом деле, конечно, никакого испускания этих 32 атомов не требуется, поскольку фуллеренизация кватарона происходит постепенно и контролируется кинетическими факторами. В результате кватарон радиуса $r=\delta$ обеспечивает условия для образования семейства различных фуллеренов от C_{15} до C_{60} , но при очевидном преимуществе C_{60} . Отсюда следует, что обнаружение первого магического фуллерена C_{60} не было случайным. Именно такой фуллерен образуется из кватаронов, характерных для условий равновесия. Это обстоятельство, обеспечивающее относительную распространенность фуллерена C_{60} по отношению к другим фуллеренам, можно рассматривать как признак справедливости предложенного кватаронного механизма образования фуллеренов.

Аналогичным образом можно показать, что из начального кватарона с радиусом $r=2\delta=0.714$ нм могут быть образованы фуллерены от C_{182} до C_{58} в зависимости от степени связанности атомов в исходном кватароне. Если среда недосыщена, то $r<\delta$ и тогда формируются кластеры с меньшим числом атомов. Так, из кватаронов, радиус которых $r=\delta/2=0.1785$ нм образуются кластеры с числом атомов от 3 до 23. Любопытно, что в некоторых масс-спектрах фуллереновых кластеров имеется двугорбое распределение, позволяющее один из горбов в интервале кластеров C_3 – C_{23} связывать с кристаллизацией в условиях недосыщения. В частности, это хорошо видно на знаменитом теперь уже рисунке из работы (Rohlfing et al., 1984).

Разнообразие получаемых в разных экспериментах масс-спектров связано с тем, что реальные процессы образования углеродных кластеров протекают в условиях непостоянного пересыщения. В этих условиях возможно образование кватаронов любых размеров вплоть до $r=4\delta=1.428$ нм. Следовательно, на их основе могут сформироваться различные фуллереновые кластеры, но при некотором преимуществе тех, что генетически связаны с “магическими” кватаронами ($r=\delta, 2\delta, 4\delta$).

Таким образом, фуллерены углерода, равно как и подобные кластеры для других элементов, являются конечным этапом эволюции полых кватаронов.

Фракталы

Если число частиц радиусом a или его масса в некотором объекте увеличиваются с ростом его радиуса r по следующему закону

$$m = \left(\frac{r}{a} \right)^d, \quad (1.2.10)$$

то такой объект принято называть фрактальным, а величину d – его фрактальной размерностью (Feder, 1988). Фрактальные объекты характеризуются рыхлой структурой и уменьшающейся с ростом размера плотностью. Рыхлая структура фрактального объекта создается увеличением его поверхности. Поскольку поверхность кластера может увеличиваться за счет фрактальности, то фрактальная структура кластера может оказаться энергетически более выгодной по сравнению с плотной (компактной) его структурой.

Из сравнения плотных и фрактальных кластеров (рис. 1.2.4) следует, что в начальный момент образования фрактальной структуры поверхности кластера его масса может быть приравнена массе плотного кластера. Для кластеров, формируемых частицами радиуса $a = \delta/2$, выражение (1.2.10) преобразуется следующим образом:

$$m = \left(\frac{r}{a} \right)^d = \left(\frac{2r}{\delta} \right)^d = (2n)^d, \quad (1.2.11)$$

$$\text{где } n = r/\delta. \quad (1.2.12)$$

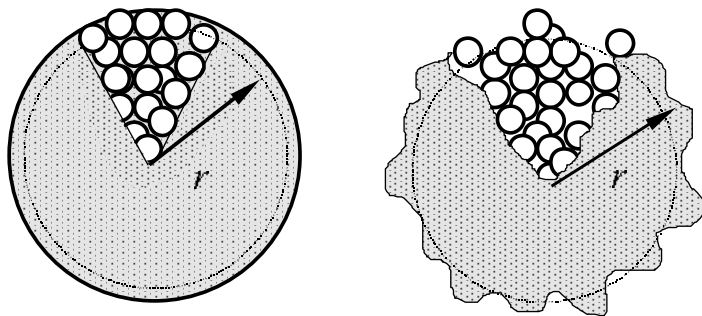


Рис. 1.2.4. Кластеры с плотной (а) и рыхлой (б) упаковкой частиц на поверхности

После логарифмирования получим:

$$\ln m = d \ln 2 + d \ln n. \quad (1.2.13)$$

Аналогичным образом для плотного кластера имеем:

$$\ln m = \ln \left(\frac{4}{3} \pi \right) + 3 \ln n - 3 \ln \delta. \quad (1.2.14)$$

Полагая $\delta = 0.3$ нм из выражений (1.2.13) и (1.2.14) получим:

$$\ln n = \frac{2.18 + -0.69d}{3 - d}. \quad (1.2.15)$$

Для $d=1$ из (1.2.15) имеем $n=4.2$ и $r=4.2\delta$. Следовательно, при $r > 4.2\delta$ возможна трансформация плотного кластера в кластер фрактальной структурой поверхности. В результате для кристаллизации кластера остается очень узкая область размеров, проскочив которую он далее развивается как фрактал и кристаллизация становится невозможной. Однако различные модели образования фрактальных кластеров, как известно, дают фрактальные размерности, находящиеся в пределах от 1.8 до 2.5. Для наиболее вероятной для рассматриваемых условий модели кластер-атомной агрегации расчеты по формуле (1.2.15) дают значения $r=17.32\delta=5.19$ нм. Тем самым реальная граница возможной кристаллизации несколько шире. Интересно, что для модели кластер-кластерной агрегации $r \approx 740$ нм. Это уже область коллоидных микро-частиц.

Наночастицы на размерной шкале

Рассмотренные выше особенности кластерной самоорганизации вещества в пересыщенных средах позволяют выделить на размерной шкале интервалы, для которых характерны определенные типы наночастиц. Переходные частицы, названные кватаронами, занимают область до $r=4\delta$ (рис. 1.2.5). Минимальный радиус кватаронов в пересыщенной среде составляет δ . Частицы в области размеров $r < \delta$, (недо-сыщенная среда) в кватаронном состоянии (с нежесткими связями) существуют недолго. Они быстро трансформируются в обычные молекулярные комплексы в той или иной степени жестко организованные пространственно. Классический пример жестких структур в этой области размеров – это кремнекислородные тетраэдры и аналогичные тетраэдрические или октаэдрические группировки для других соединений. Полые кватароны в интервале от δ до 2δ эволюционируют в сторону формирования жестких фуллереноподобных структур. Аналогично на базе кватаронов, размеры которых близки к $(2 \div 3)\delta$, формиру-



Рис. 1.2.5. Кватароны на размерной шкале наночастиц. Заштрихована область неизбежной кристаллизации плотных кластеров. В нижней части рисунка приведены наиболее известные примеры жестких структур, формирующихся в результате структурной эволюции кватаронов или иерархической агрегации некристаллических кластеров

ются структурные единицы аморфного состояния – гелей и стекол. Такие частицы образуются в условиях, близких к предельным пересыщениям раствора или предельным переохлаждениям расплава. Наиболее устойчивой формой, которую плотные кватароны могут образовывать в области размеров вблизи 4δ , является икосаэдр. В частности, кластеры икосаэдрической формы характерны для инертных газов (Смирнов, 1993) и в настоящее время привлекают наибольший интерес наряду с фуллеренами. Поскольку область неизбежной кристаллизации кластеров при $r > 4\delta$ оказалась очень узкой, то наряду с кристаллизацией, существует другая линия эволюции кластеров, а именно – формирование кластеров с фрактальной поверхностью, а при еще больших размерах – и собственно фрактальных (дендритных и пористых) кластеров.

Кластерная природа ультрадисперсных материалов

Ранее нами было показано, что основными строительными единицами при росте кристаллов являются кватароны (Асхабов, 1999б). Не менее важную роль играют кватароны и формирующиеся на их основе относительно жесткие кластерные наночастицы в образовании ультрадисперсных конденсированных веществ в твердом состоянии. Структурно-текстурные особенности таких веществ очевидно зависят от природы, размеров, свойств и способов сопряжения конденсирующихся наночастиц. При этом возможно образование широкого класса аморфных материалов от обычных стекол до более или менее упорядочен-

ных материалов типа благородного опала. При фрактальной агрегации частиц естественно формируются пористые материалы. В частности, фрактальную природу имеет широко известный нанопористый углерод (прог-С) (Сморганская и др., 2000). В результате агрегации кристаллических частиц образуются нанокристаллические материалы. Очевидно, не исключено также и образование смешанных аморфно-кристаллических материалов, особенно при осаждении кватаронов, размеры которых близки к предельным, когда часть из них кристаллизуется, а часть остается аморфной. Такой пример для золота был описан в одной из наших работ (Асхабов, Остащенко, 1998), причем доля аморфного золота была выше доли кристаллического. На возможность существования смешанных фаз углерода указывалось в работе Т. Шумиловой (1999).

Нередко кватароны или фуллерены в конденсированных средах располагаются по законам решетки и тогда мы имеем объекты, обладающие свойствами кристаллов. К примеру, это имеет место в фуллеритах-кристаллах, составленных из кластеров (фуллеренов) углерода. По этому же принципу было предложено называть кватаритами ультрадисперсные материалы с дискретным внутренним строением и сложенные отдельными кватаронами или их агрегатами (Асхабов, Галиulin, 1998). Интересно, что аморфные кватаритовые образования при определенной упаковке образующих их частиц способны формировать внешне симметричные конечные объекты некристаллографической формы и без внутренней трансляционной симметрии. Пример таких объектов для B_6O с икосаэдрической симметрией описан в работе (Hubert et al., 1998).

Аналогично тому, как малые кватароны при соответствующих топологических их преобразованиях служат структурными единицами роста кристаллов (строительными кирпичиками-модулями для формирования различных кристаллических структур), кватароны и их иерархические структуры более крупных размеров обеспечивают условия для формирования всего наблюдаемого разнообразия морфологических форм нанокристаллов и некристаллических нанообъектов (Асхабов, Юшкин, 1999). Более того, с этих позиций легко интерпретируется также образование аperiодических структур и квазикристаллов. Так, в работе В. Е. Дмитриенко и др. (2000) показано, что в определенных условиях (существование межатомного потенциала с осциллирующей зависимостью от межатомного расстояния) можно смоделировать образование икосаэдрического квазикристалла, задавая только

тип локального упорядочения, который совпадает с локальным упорядочением в родственных квазикристаллах кристаллических структурах, и начальный атомный кластер.

Принципиально новый подход к описанию некристаллических твердых тел, как тетракоординированных структур развивается в работах М. И. Самойловича и др. (1998), причем для описания таких структур используется специальный аппарат обобщенной кристаллографии и алгебраической геометрии (Талис, 1999).

В заключение отметим, что в связи с рассмотренными выше особенностями формирования ультрадисперсных материалов имеет смысл расширить понятие о минерале. В результате значительное число объектов, считающихся минералоидами, попадает в область определения минералов и могут рассматриваться как новые минеральные виды, т. е. минералы – это не только природные объекты (химические соединения), имеющие кристаллическую структуру (Юшкин, 1977), но и рентгеноаморфные твердые вещества с определенным образом организованной структурой (фуллериты, кватариты, опалы и т. д.). В этом смысле совершенно права М. И. Новгородова (1999), которая предлагает рассматривать фуллерит как новую полиморфную модификацию углерода т. е. как новый минеральный вид. При этом стабильные структуры типа фуллеренов, в которые могут трансформироваться переходные кластеры – кватароны, по существу являются просто большими молекулами.

Таким образом развиваемые нами идеи предкристаллизационной кластерной самоорганизации вещества расширяют возможности физико-геометрической интерпретации закономерностей формирования широкого круга ультрадисперсных материалов.

4.3. НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОСИСТЕМЫ

Рассматривая наносистемы, необходимо различать два сложившихся направления, одно из которых представлено подробно в работах Юшкина Н. П. и Асхабова А. М. (Микро- и нанодисперсные структуры..., 1999), относящиеся к изучению различных типов ансамблей кристаллических кластеров (с их индивидуальными электронными подсистемами) и второе, рассматриваемое в настоящей работе и относящееся к изучению некристаллических детерминированных твердотель-

ных систем. Некристаллические детерминированные (в смысле математического описания) твердотельные системы – фуллерены и соединения на их основе, нанотрубки и практически все углеродные твердотельные материалы, в более широком смысле тетракоординированные системы. Создана обобщенная кристаллография в тетракоординированных структурах*. В общем виде такие системы с едиными электронными подсистемами можно разделить на два типа, а именно квазикристаллы (в том числе впервые описанные нами алмазоподобные квазикристаллы с бесконечной точечной группой) и структуры типа фуллеренов или различного рода 3D-наносистемы с квантовыми точками (например системы на основе опаловых матриц (Самойлович и др., 1998; Микро- и нанодисперсные структуры..., 1999; Рагуна-тан, 1977; Самойлович и др., 1999), чьи электронные подсистемы могут быть названы едиными с известными ограничениями, определяемыми квантоворазмерными эффектами взаимодействия между фуллеренами или отдельными нанокристаллами. Степень взаимодействия электронных подсистем будет проявляться в особенностях строения и плотности локализованных состояний. Рассматривая в рамках этого второго направления природные наноструктуры, ограничимся рассмотрением некоторых фуллереновых систем и некоторых видов квазикристаллов, которые могут реализовываться в тетракоординированных структурах на основе углерода. Для наиболее наглядного и полного изложения материала авторы используют два “языка” – обобщенной кристаллографии и алгебраической геометрии.

Фуллерит как объединение фуллеренов C_{60} .

Модели и экспериментальные данные

Тетраэдрический кластер, сложенный из жестких шаров одного диаметра, заполнен веществом на 89 %. Икосаэдр представляет собой объединение 20 тетраэдров с одной общей вершиной, поэтому икосаэдрическое окружение данного атома двенадцатью другими плотнее плотнейшего кристаллического с тем же координационным числом 12. Этот геометрический факт был подтвержден расчетами энергии межатомного взаимодействия: икосаэдрическое окружение (при прочих равных условиях) оказалось энергетически выгоднее плотней-

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

шого кристаллического (Mosseri et al., 1985). Поскольку симметрия икосаэдрического кластера совместима с трансляцией лишь в одном направлении и несовместима с трехмерными решетками, плотные икосаэдрические кластеры присутствуют в реальных кристаллических структурах лишь в качестве стержневых подструктур или их фрагментов (координационных полиэдров). Существует широкий класс, в котором икосаэдрические кластеры чередуются с координационными полиэдрами, совместимыми с трансляционной симметрией (тетраэдрами, октаэдрами). Открытие икосаэдрических квазикристаллов заставило вернуться к проблеме упорядоченной укладки икосаэдрических кластеров в трехмерную структуру. Эта проблема актуальна и для структур кристаллических фаз, образованных икосаэдрическими молекулами фуллеренов C_{60} (фуллеритов) (Heibey et al., 1985).

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

Принятая интерпретация дифракционных картин фуллеритов содержит и другие противоречия: 1) На дифракционных картинах ГЦК-модификации отсутствуют характерные для этой решетки отражения ($h00$) с четным h , а на дифракционных картинах гексагональной модификации отсутствует характерное для этой решетки сильное отражение (101). 2) На дифракционных картинах ГЦК-модификации C_{60} имеется отражение, соответствующее межплоскостному расстоянию 8.7 Е. Это отражение не удастся проиндцировать в предположении ГЦК-решет-

ки с периодом 14.17 Е. Авторы (Heibey et al., 1985) объясняют это отражение присутствием плоских дефектов. Это же отражение имеется на дифракционных картинах гексагональной модификации C_{60} , авторы (Kraetschmer et al., 1990) индицируют его как (100), а отсутствие отражения (101) объясняют присутствием плоских дефектов. Помимо этих, имеются и другие аномалии в интерпретации экспериментальных данных.

Наряду с естественными ограничениями современных экспериментальных методов, указанные пробелы обусловлены и отсутствием в “классической” кристаллографии аппарата, позволяющего адекватно описывать структуру фуллеритов. Таким аппаратом является аппарат алгебраической геометрии, в рамках которого, в частности, решается задача об укладке кластеров с икосаэдрической симметрией в евклидовом и неевклидовом пространствах. В настоящей работе предпринимается попытка использования этого аппарата для сборки из (икосаэдрических молекул) фуллеренов C_{60} структуры, позволяющей устранить отмеченные противоречия в интерпретации дифракционных картин. Фуллерит является икосаэдрической тетракоординированной структурой, для которой возможен переход в аморфную фазу, поэтому в качестве примера рассмотрим сначала модель икосаэдрического тетракоординированного квазикристалла.

Икосаэдрический тетракоординированный квазикристалл как модель аморфной структуры

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

Тетракоординированным политопом, обладающим точечной икосаэдрической подгруппой, является лишь политоп $\{5, 3, 3\}$ – face-to-face объединение 120 додекаэдров на поверхности трехмерной сферы S^3 .

(Этот политоп – “четырёхмерный додекаэдр”, аналог додекаэдра как объединения 12 пентагонов на поверхности сферы S^2 , погруженной в E^3). Каждая вершина $\{5, 3, 3\}$ является общей для четырех додекаэдров, угол между ребрами (108°) достаточно близок к тетраэдрическому; радиус соответствующей сферы S^3 определяет постоянную положительную “кривизну” $\gamma(\{5, 3, 3\})$ политопа. Увеличение радиуса соответствующей сферы S^3 при сохранении точечной икосаэдрической подгруппы и тетраординированности достигается лишь в политопе $\{3000\}$, который представляет собой политоп $\{5, 3, 3\}$, с введенными в него дополнительными 2400 вершинами, принадлежащими высокосимметричным тетраординированным кластерам “large barrelan” (L. B.). Каждый додекаэдр face-to-face окружен двенадцатью L. B., а каждый L. B. – двумя додекаэдрами и пятью L. B. (рис. 1.3.1). В $\{3000\}$ вершина каждого додекаэдра принадлежит ему полностью, а не на $1/4$ как в $\{5, 3, 3\}$; при этом $\{3000\}$ можно рассматривать как объединение лишь L. B., в котором додекаэдры – “пустоты” между ними (Mosseri, Sadoc, 1982).

Оси C_5 икосаэдра совпадают с ребрами острого и тупого аммановских ромбоэдров, face-to-face объединение которых образует икосаэдрическое разбиение E^3 (3-мерное разбиение Пенроуза). L. B. обладает точечной группой D_{5h} , поэтому прокатывание политопа $\{3000\}$ вдоль ребер ромбоэдров обеспечивает их декорирование (рис. 1.3.1). Если острый ромбоэдр разбивается на целое число L. B., то во внутреннюю часть тупого ромбоэдра необходимо добавить еще 6 атомов и 6 атомов оставить трехординированными (т. е. 6 связей остаются “тор-

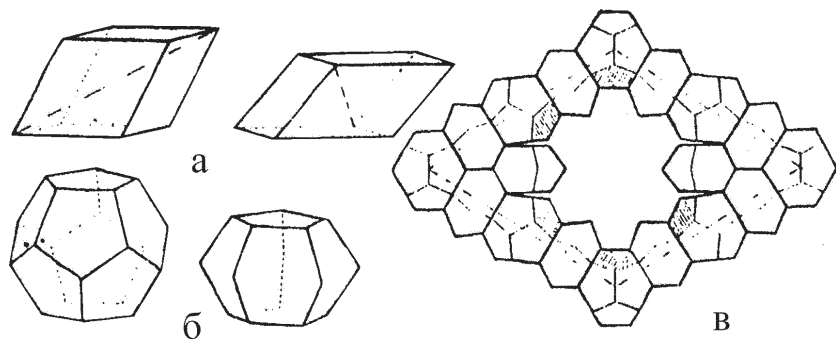


Рис. 1.3.1. Модель тетраординированного икосаэдрического квазикристалла (Меден, Шо, 1991): а) острый и тупой ромбоэдры, ребра которых совпадают с пятерными осями икосаэдра; б) додекаэдр и “большая бочка” (L. B.); в) упаковка додекаэдров и L. B. вдоль ребер грани ромбоэдра

чащими”). Таким образом, на 170 атомов острого ромбоэдра и 110 атомов тупого ромбоэдра приходится 6 торчащих связей.

Экспериментально измеряемые свойства тетракоординированных аморфных структур сравниваются с соответствующими свойствами кристаллической фазы. Кристаллическую фазу можно рассматривать как рациональную p/q аппроксимацию (p/q – соседние члены ряда Фибоначчи) квазикристалла, поэтому можно сопоставить геометрические свойства полученной модели с экспериментальными данными. Плотность модели составляет 96,5 % от плотности кристаллического аппроксиманта, что соответствует экспериментальным данным: 94–100 %. Модель почти тетракоординирована – 3,98 связи на атом. Отклонение длин связей и углов между связями от кристаллических находятся в пределах экспериментальных данных и составляют: 3,69–12,1 % и 6,38–6,69 %. Распределение торсионных углов и других не определяемых экспериментально данных соответствует моделям типа Полка (Polk, 1971) аморфных тетракоординированных структур.

В рассмотренной модели додекаэдры и L. В. соединялись по общим пентациклам, что явилось одной из причин трактовки нами фуллерита как объединения фуллеренов по пятичленным углеродным циклам – когда атомы одного пятиугольника принадлежат одновременно двум соседним молекулам. Гексациклы четырех соседних молекул образуют “пустой” полиэдр Фриауфа–Лавеса (усеченный тетраэдр). На рис. 1.3.2 изображено такое объединение 12 фуллеренов C_{60} вокруг центрального. Это объединение обладает икосаэдрической симметрией, а координаты входящих в него атомов

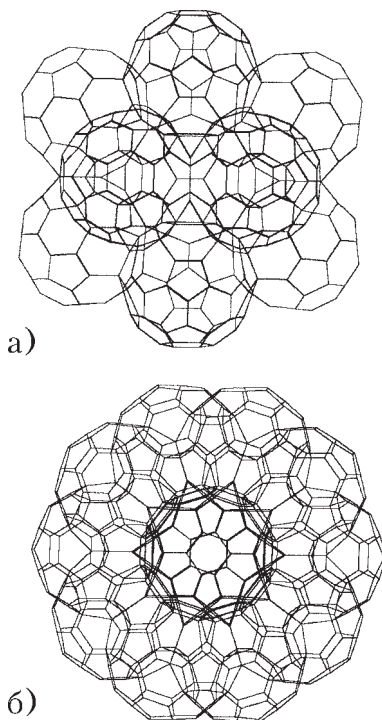


Рис. 1.3.2. Объединение 12 фуллеренов C_{60} вокруг центрального в проекции на его двойную (а) и пятерную (б) оси. Фуллерены соединены по общим пентациклам. Гексациклы 4-х соседних фуллеренов образуют пустой полиэдр Фриауфа–Лавеса (усеченный тетраэдр)

углерода могут быть получены аналитически (Coxeter, 1973), посредством использования трехмерных сечений политопа $\{5, 3, 3\}$ (Табл. 1.3.1). Традиционно фуллерен рассматривают как усеченный икосаэдр $\{3, 5\}$ (Heibey et al., 1985; Kraetschmer et al., 1990), но $\{3, 5\}$ вкладывается в нететракоординированный политоп $\{3, 3, 5\}$, поэтому, при такой трактовке фуллерена мы сохраняли икосаэдрическую симметрию в фуллерите, но теряли тетракоординированность. Наше же рассмотрение фуллерена как усеченного додекаэдра (а не икосаэдра) позволяет нам получить икосаэдрический и тетракоординированный кластер фуллерита как результат проекции из тетракоординированного политопа $\{5, 3, 3\}$. Дальнейшая сборка фуллерита из таких 13-фуллереновых кластеров может производиться как в рамках кристаллографических моделей (Крапошин, 1998), так и в рамках алгебраической геометрии.

Таблица 1.3.1

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

Некристаллические тетракоординированные структуры в рамках алгебраической геометрии

Строение структуры (две сдвинутые на вектор склейки нормы (Конвей, Слоэн, 1990) ГЦК-решетки), получившей название алмазоподобной, таково, что ее особенности невозможно сохранить для квазикрис-

таллографических систем, получаемых стандартным методом среза (иррациональной плоскостью) нескорого многомерного кристалла или эквивалентным методом проекции. Тем не менее, как ниже будет показано, если не ограничиваться так называемыми, “физическими” квазикристаллографическими группами G , которые характеризуются не только конечными точечными группами $R = G/T$, но и квадратичностью квазирешеток T , можно построить квазикристаллографические алмазоподобные системы. Еще в 1979 С. П. Новиковым (Дубровин и др., 1979) было предложено наиболее общее определение квазикристаллографических групп, а именно подгруппа G группы E_n всех движений n -мерного евклидова пространства называется n -мерной квазикристаллографической группой, если ее пересечение с подгруппой $R^n \subset E_n$ всех трансляций есть некоторая квазирешетка $T \subset R^n$. При этом квазирешеткой в R^n называется конечнопорожденная подгруппа $T \subset R^n$, порождающая R^n как линейное пространство (т. е. имеет ранг и дискретна). В стандартной терминологии группа ортогональных частей $R = G/T$ называется точечной группой квазикристаллографической группы G , а квазирешетка T является подгруппой трансляций в G .

В отличие от кристаллографических групп, квазикристаллографические группы никогда не являются конечными дискретными подгруппами движений, так как их подгруппы трансляций всюду плотны и их нельзя интерпретировать как группы симметрии некоторых покрытий евклидова пространства (Конвей, Слоэн, 1990). При таком определении группа R может быть бесконечной, поскольку это подгруппа движений, переводящих в себя некоторую квазирешетку. Далее приведем (доказательство см. (Ле Ты Куок Тханг и др., 1993)) два важных для дальнейшего рассмотрения утверждения. Показано, что если R бесконечна, то соответствующая квадратичная форма не может быть знакоопределенной, хотя представление $\rho(R): R \rightarrow \text{Aut } T = \text{GL}(n, Z)$ для компактных групп является дискретной конечной группой и сохраняет некоторую знакопеременную (но не вырожденную) целочисленную форму. Второе – при переходе к группам, не содержащимся ни в какой конечнопорожденной квазикристаллографической группе, взаимосвязь между конечными и бесконечными группами определяется следующим образом: группа линейных частей произвольной n -мерной квазикристаллографической группы G лежит в группе линейных частей некоторой конечнопорожденной квазикристаллографической группы G' , причем такая группа будет алгебраической подгруппой в $\text{GL}(n, Z)$, заданной над кольцом Z и сохраняющей s целочисленных базисов ($s \leq l^2$,

l – ранг T), здесь $G(n, K)$ – как обычно общая линейная группа над полем K .

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

В дальнейшем будет рассматриваться случай, когда R – бесконечная группа, а следовательно потребуются перейти от ортогональных групп преобразований $O(n)$ и $SO(n)$, точечные или дискретные подгруппы которых конечны, к другим типам преобразований. Для этого следует сформулировать физические требования, предъявляемые к моделируемым структурам. Первая особенность при описании твердотельных систем состоит в необходимости сохранения не только координационного (т. е. полиэдрального) задания, но и стандартного квантомеханического подхода, используемого для расчета и описания зонной структуры электронных подсистем в твердых телах. Это требование в рамках локального подхода и линейных алгебр может быть сведено к заданию целочисленных точек полиэдральных комплексов. Как известно (Талис, 1999), необходимым и достаточным условием такой целочисленности при любом $b \in \mathbb{Z}n$ является унимодулярность задающей матрицы A (полиэдральный конус K задается условием $x \in E_n$, $Ax \geq 0$, т. е. как выпуклое ограниченное множество решений системы линейных неравенств). В этом случае множество минимальных элементов, отвечающих целочисленным точкам полиэдра, является его единственным порождающим множеством, а сама по себе такая целочисленная решетка $\mathbb{Z}n$ образует полугруппу относительно сложения (кольцо). В рамках проективной геометрии (модулярных решеток) и в

случае произвольного поля K необходимым является условие, при котором каждая коллинеация, сохраняющая систему координат, соотносилась автоморфизмом поля K , а для того, чтобы элементы такого модифицированного группового кольца, соответствующие заданной конечной группе (в рамках линейных преобразований) удовлетворяли требованиям точности регулярных представлений, необходимо, чтобы эти автоморфизмы образовывали группу Галуа соответствующего поля. В этом случае элементы порождающего множества матриц будут соответствовать матричной алгебре, заданной над полем K , и в случае конечных полей, этой алгеброй (ассоциативной) и будет конечное поле Галуа.

Выполнение второго требования, при определенных условиях, можно обеспечить, приняв во внимание, что расчет зонной структуры твердотельных систем предусматривает использование адиабатического приближения, в котором координаты ядер рассматриваются не как переменные, а как параметры, от которых зависит полная потенциальная энергия электронной подсистемы (в методе самосогласованного поля каждый электрон к тому же считается находящимся в усредненном поле других электронов). В случае, если твердотельная структура описывается кристаллографической группой, электронная подсистема едина и односвязна в физическом смысле этих терминов. Интегралы перекрытия, определяющие как строение энергетических зон, так и соответствующие потенциалы, зависящие от среднего положения ядер, рассчитываются в пределах зон Бриллюэна (многогранника Вороного обратной решетки), на которые разбито всё пространство волновых векторов одноэлектронных функций. Таким образом в жестком требовании трансляционной эквивалентности кристаллографических групп в общем случае нет необходимости, поскольку достаточно обеспечить полиэдральное разбиение обратного пространства, а так же сохранение статистики Ферми-Дирака (т. е. числа электронов на выделенном конечном подпространстве и идентичность или хотя бы заданную близость для соответствующих уровней энергии на их границах). Экспоненциальное убывание электронных функций (свыше 90 % величины интеграла перекрытия определяется первой и второй координатными сферами) и данные по особенностям строения энергетических зон таких твердотельных структур как, например, аморфный кремний (Меден, Шо, 1991), показывают, что в случае, когда среднеквадратичные отклонения положений атомов (от их положений в соответствующих кристаллических структурах, например алмаза) не пре-

вышают 2–3 %, можно утверждать, что имеют место незначительные изменения в строении зонной структуры и незначительная плотность “хвостов” локализованных состояний. “Идеальным” случаем является вариант, когда суммарное среднеквадратичное отклонение в положениях атомов в пределах каждого параллеледра близко к нулю или равны нулю, при этом трансляционная инвариантность отсутствует. Наблюдается пропорциональность плотности локализованных состояний такому суммарному среднестатистическому сдвигу атомов в случае аморфного кремния. Ранее такие структуры, сохраняющие определенную преемственность физических свойств “при потере кристалличности”, были нами определены в терминах максимально детерминированных некристаллических алмазоподобных структур (Талис, 1999).

Собственно связь координационного подхода с заданием симпliciальных и полиэдральных комплексов при локальном алгебраическом описании определяется тем, что для задания такого комплекса требуется, чтобы любой его идеал являлся точечной полурешеткой, при этом комплексы, все идеалы которого симплексы, называются симпliciальными. Само по себе условие ориентируемости многообразий может быть сведено к условию самодвойственности, при этом, если задан полиэдр, то множество его минимальных элементов, отвечающих целочисленным точкам, является его единственным порождающим множеством, так что полугруппа (кольцо) целочисленных векторов будет конечнопорожденным. В кольцах рассматриваемого типа каждый неприводимый идеал является примарным, что позволяет установить прямую связь с соответствующими простыми числами и полями Галуа, а следовательно позволяет перейти от бесконечных групп к их конечным аналогам – формально это переход от подкольца целых чисел к элементам поля Галуа. Поскольку $GL(n, q)$, с другой стороны, возникает как группа аффинных коллинеаций конечного аффинного n -мерного пространства, оставляющих на месте выделенную точку, то используя процедуру соотнесения подрешеток задаваемых точечными многообразиями и соответствующих им решеток корней (алгебр) можно найти подалгебру, чей подходящий идеал и конечная подрешетка будут “играть роль” квазирешетки T , оставляемой на месте соответствующей квазикристаллографической группой. Очевидно, такого рода кластеры в рассматриваемой твердотельной системе должны отвечать конформным преобразованиям (указанные группы для любого риманова многообразия являются движениями), причем

для случая, когда “тензор деформации”, измеряющий искажения состояний, обращается в ноль. Такие преобразования остаются движениями в евклидовой метрике, хотя и в общем виде движения (изометрии) связного риманова многообразия образуют группу Ли. Переход к некомпактным группам необходим для получения бесконечных дискретных подгрупп, а алгебра Ли конформных преобразований (близких к тождественным на сфере S^n или на R^n) – есть алгебра группы $SO(n+1, 1)$, отвечающая псевдовращениям и однопараметрическим преобразованиям вида $\exp(tA)$ (здесь A – векторное поле). Говоря о конформных преобразованиях, особое внимание следует обратить на 2π дисклинации и другие преобразования, носящие сдвиговой характер (подробнее в работе М. Рагунатана (1977)).

Сами по себе преобразования, сохраняющие конформный вид метрики, в рассматриваемом случае относятся к так называемым дробно-линейным группам и возникают из групп всех линейных автоморфизмов $GL(n, q)$ n -мерного векторного пространства над полем Fq (где q – любая степень простого числа). Необходимость алгебраического рассмотрения при локальном подходе обусловлена не столько тем, что локальные свойства групп сводятся, как правило, к алгебрам (при этом алгебра является инвариантом относительно выбора системы координат эквивалента совокупности ее структурных констант), а в возможности рассмотрения конечных расширений полей, над которыми эти алгебры заданы, а так же тем, что алгебры физических свойств борелевы (т. е. описываются борелевыми подгруппами). Сама по себе проблема независимости физических уравнений от выбора системы координат далеко нетривиальна, если рассматривать группы и их алгебры Ли, не относящиеся к ортогональным. Ситуация предельно упрощается в случае, когда решетку, представленную точечным многообразием, можно “заменить” соответствующей решеткой корней, т. е. решеткой, порождаемой системой корней, задаваемой полупростой или простой алгеброй Ли. Группы отражений (группы Кокстера) определяются отражениями относительно гиперплоскостей, перпендикулярных корневым векторам, системы которых являются инвариантом алгебры. Корневые вектора, перпендикулярные к стенкам фундаментальной области, называются фундаментальными и в случае решеток образуют фундаментальный базис, порожденный этой системой корней (подгруппа отражений H является подгруппой в $\text{Aut} \Lambda$, и если решетка Λ унимодулярна, то эти корни – в точности вектора решетки нормы $[[1]]$ и $[[2]]$).

Для дальнейшего рассмотрения важно, что соответствующие группы Кокстера содержатся в качестве подалгебр в алгебре Ли групп типа $SO(n, 1)$. При этом условием, что они образуют решетки, является то, что над полями замкнутых алгебраических чисел их базисы могут быть записаны в целочисленном базисе. Поскольку необходимо оставаться в рамках подгрупп движений, приведем еще два определения для групп Кокстера, которые, как известно, являются при ранге l группами Вейля с образующими ρ^i ($1 \leq i \leq l$) и условием $(\rho_i, \rho_j)^{m(i, j)} = e$, где $m(i, i) = 1$ и $2 < m(i, j) = m(j, i) \leq \infty$. Поскольку группы Вейля системы Титса ранга ≤ 2 есть группы Кокстера, то в случае, когда ранг системы Титса $= 1$, ее группа Вейля порождается одним элементом ρ с одним соотношением $\rho^2 = e$, тогда как при ранге системы Титса $= 2$ для двух образующих ρ_1 и ρ_2 необходимо задать, по крайней мере, два соотношения $\rho_i^2 = e$ ($i = 1, 2$) и порядок элементов $\rho_1 \rho_2$. Если порядок конечен (m), то группа Вейля W есть гомоморфный образ абстрактной группы с двумя образующими, то есть соответствует диэдральной группе порядка $2m$. Если элемент $\rho_1 \rho_2$ имеет бесконечный порядок, то группа W есть бесконечная диэдральная группа. Можно также показать (Ле Ты Куок Тханг и др., 1993), что группы Кокстера сводятся к редуктивным группам, порождаемым централизаторами сингулярных торов, причем фактор-группа такого централизатора по его центру по существу является неразрешимой группой присоединенного типа $PGL(2, K)$. Для связных разрешимых групп G каждый полупростой элемент лежит в максимальном торе и централизатор любого тора в такой группе G связан. Как уже отмечалось, централизаторы сингулярных торов порождают редуктивные группы, корневые системы которых хорошо известны (в частности группы Кокстера сводятся к редуктивным алгебрам). Даже в таком простом случае, когда G – бесконечнопорожденная группа (циклическая или абелева) или дискретная коммутативная локально бесконечная группа, а T – алгебраическая группа с делением, то группа G/T не имеет отличных от нуля элементов конечного порядка. Отметим, что D_3 является стабилизатором (централизатором) нуля для D_4 и для групп Вейля соответствующих систем корней этих алгебр имеем $\left| \frac{W(D_4)}{W(D_3)} \right| = 8$.

В решеточно упорядоченных группах всякая групповая трансляция является порядковым автоморфизмом. Если же алгебра составлена из простых элементов над конечным полем K , тогда T есть трансля-

ция в виде умножения на число k из поля K различных элементов абелевой подгруппы, составленной из целочисленных комбинаций конечного числа элементов этой алгебры.

В работе Ле Ты Куок Тханга и др. (1993) рассмотрен случай трехмерных квазикристаллографических групп с бесконечной точечной группой R и показано, что задача их построения сводится к построению бесконечнопорожденной квазикристаллографической подгруппы $R \subset O(n)$, которая не является квазиразрешимой (т. е. не содержит разрешимую подгруппу конечного индекса, а следовательно является свободной подгруппой с бесконечным числом образующих – достаточно двух образующих для абелевой группы свободного действия) и переводит в себя некоторую квазирешетку $T \subset R^n$. Переход к спинорным представлениям (простейший случай двулистных накрытий “удовлетворяющих” спине электрона) соответствует группам Коксетера с бесконечной группой Вейля, что неудивительно, поскольку спинорные представления описывают автоморфизмы евклидова поля с любой характеристикой (именно для проективной плоскости универсальная накрывающая двулистка).

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

k -разложимыми, причем в этом случае существует k -тор группы $G(S)$, так что централизатор такого тора $C_G(S)$ -редуктивен и определен над K . В этом случае каждая орбита Галуа системы корней состоит из одной точки. Ситуация упрощается если, G – линейное множество, состоящее из инволюций, и тогда G не только определено над конечным расширением Галуа поля K , но и содержится в так называемой параболической подгруппе, которая содержит борелевскую – что и позволяет перейти к группам Вейля W (подгруппам отражений).

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

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

Если G – алгебраическая группа и H – ее замкнутая подгруппа, то однородное пространство G/H можно снабдить структурой многообразия, причем при некоторых H она не обязательно будет аффинной. Наиболее интересен случай построения проективного пространства (в

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

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

Проще всего воспользоваться особенностями строения фундаментальной группы (Λ/Λ_r) для алгебраической группы D_4 , которая, оказываясь, имеет вид свободной абелевой группы с двумя образующими $(Z/2Z \times Z/2Z)$. Такая свободная группа с двумя образующими (а следовательно, содержащая свободную подгруппу с бесконечным числом образующих) не является квазиразрешимой и поскольку центр искомой квазикристаллографической группы изоморфен подгруппе фундаментальной группы и централизатор сингулярного тора должен соответствовать неразрешимой группе $PGL(2, K)$, то вопрос заключается в задании квазирешетки T , которую будет переводить в себя найденная квазикристаллографическая группа с бесконечным R . Последнее нагляднее всего рассмотреть, исходя из требования целочисленности базиса, при этом можно использовать как систему корней B_4 , так и неприводимую группу Коксетера – систему корней H_4 , поскольку в обоих случаях будем получать связную подгруппу из 14 (2 по 7) корней, образующих целочисленный базис, и, следовательно, соответствующих некоторой искомой подалгебре. Кроме того, если G – группа кватернионов, равных по модулю 1, то имеет место гомоморфизм $G \times G$ на группу H^4 (группе вращений 4-мерного евклидова пространства), а сама по себе алгебра Ли группы G есть алгебра группы H^3 (т.е. группа вращений трехмерного евклидова пространства). Появление группы H_4 , являющейся максимальной неприводимой некристаллической группой отражений, особенно наглядно в связи с тем, что она соответствует политопу $\{3, 3, 5\}$ в E^4 , который, в свою очередь удовлетворяет требованию сплошного заполнения тетраэдрами трехмерного пространства (в данном случае имеем “кристалл” на S^3 , вложенный в E^4). При переходе к конечным расширениям полей, а также к конечным группам и их алгебрам необходимо использовать, как впервые указал Г. Вейль (1954), принцип унитарного ограничения, а именно – каждую группу можно заменить подгруппой тех ее элементов, которые являются унитарными преобразованиями – при этом не теряется ничего алгебраически существенного. Представления конечных групп над алгебраически замкнутыми полями обладают ортогональностью и полнотой. Если множество коммутативно, то надлежащим выбором системы координат все унитарные преобразования можно одновременно привести к диагональному виду, т. е. рассматривать торы.

Рассмотрим унимодулярные решетки, которые, как известно, делятся на четные и нечетные (т. е. содержащие четные и нечетные

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

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

Используя политоп $\{3, 3, 5\}$, можно задать алмазный полуполитоп $\{240\}$, имеющий алмазоподобное тетракоординированное строение в отличие от решетки корней Z^4 , которая, будучи кубической, лишь формально является алмазоподобной. Для наглядности снова вернемся к системе корней D^4 , группа автоморфизмов соответствующей ей конечной абелевой группы есть $G(D^4)=S_3=GL(2, 2)$ и совпадает с группой автоморфизмов, действующих на этой группе. Таким образом, в общем виде квазирешетка представляет собой полиэдральный комплекс – подконфигурацию, выделяемую в проективной геометрии $PG(2,2)$. Если задано R^{n+1} векторное действительное пространство и группа G^n_k группа его линейных преобразований, оставляющих инвариантной невырожденную квадратичную форму, содержащих в каноническом виде n – положительных и k – отрицательных составляющих, то ни одна из групп G^n_k локально не изоморфна G^n_0 ($k=0, 1 \dots n$) в действительной области, тогда как все комплексные расширения G^n_k изоморфны между собой. На проективной плоскости можно задать коническое сечение, изоморфное группе движений (группе дробно–линейных преобразований) и заданию искомого полиэдра соответствует инварианты целочисленной квадратичной формы. Отметим, что если G^n_0 – компактна, то G^n_k – некомпактные группы, с точностью до локального изоморфизма имеются две трехмерные простые группы Ли G^3_0 и G^3_1 – локально изоморфные (т. е. характеризующиеся одной подалгеброй – подрешеткой) в указанном смысле между собой. В дальнейшем можно считать, что каждый p -адический целочисленный автоморфизм есть произведение p -адических целочисленных отражений, а проективное пространство P можно получить из сферы S^n склейкой диаметрально противоположных точек, т.е. введением периода 2 (инволютивный автоморфизм).

Каждому элементу группового кольца, задающему порождающее множество целочисленных точек полиэдра, соответствует оператор – автоморфизм поля Галуа, который соотносится с целочисленным базисом фундаментальной области (n -мерное векторное пространство будет абелевой группой со сложением векторов в качестве групповой операции т. е. аддитивной группой кольца, для которого можно построить мультипликативную группу). Если R^{n+1} векторное пространство задано над K -полем вычетов по модулю 2, то соответствующая проективная геометрия строится следующим образом. Каждая прямая содержит только три (линейно независимые) точки – одномерное векторное подпространство (для решеток корней проективная геометрия

реализуется особенно наглядно), содержащее вектора α , β , $\alpha+\beta$, а прямая – как двумерное векторное подпространство имеет базис из двух векторов. Собственно известно, что любая аксиоматически построенная проективная геометрия изоморфна проективной геометрии над некоторым телом K (чтобы тело K было коммутативным, необходимо, чтобы над ним выполнялась теорема Паскаля для шестиугольника). Используя теорему Дезарга (при $n>3$) в соответствующем множестве элементов проективной геометрии можно ввести алгебраические операции, так, чтобы K стало телом (полем) с нулем и единицей.

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

Вариант с рассмотрением группы Коксетера H_4 особенно привлекателен тем, что в качестве линейной части рассматриваемой квазикристаллографической группы с бесконечной R может использоваться полуполитоп $\{240\}$, что в значительной мере связано с принципом унитарных ограничений (так появляется политоп $\{3, 3, 5\}$ и подгруппа H_4). Собственно 14-вершинные модули типа $30/11$ и $40/9$ соответствуют целочисленному базису в связанной подгруппе H_4 и являются в определенном смысле линейным “образом” алмазного параллелепипеда (модуля). Проективная плоскость Галуа порядка 2 может быть преобразована в сторону большего упорядочения, например за счет отказа от дезарговости при сохранении конечной проективности при наложении ограничений на S и выбора того или иного базиса корней. Сама по себе рассматриваемая трехмерная бесконечнопорожденная квазикристаллографическая группа порождается квазирешеткой T и элементами вида $\{a_i, e \otimes g_i\}$ где g_i – бесконечное число образующих (содержащиеся в свободной группе с двумя образующими), a_i – последовательность независимых алгебраических чисел над полем и e – произвольный

вектор из линейного пространства, порожденного T . Сама по себе линейная группа $SL(l+1, K)$ как алгебра порождает замкнутую подгруппу множества нулей полинома вида $\det T_{ij} - 1$, который и соответствует независимым алгебраическим числам.

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

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

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

Известно, что если подгруппа $GL(n, k)$ замкнута, то она содержит как унитарную, так и полупростую части каждого элемента. В рассматриваемом случае с $\text{char} K = p > 0$ имеем для группы G морфизм $x \rightarrow x^p$ и образ $G^p = e$ связан, т.е. группа G имеет экспоненту p . Таким образом можно перейти к коммутативным алгебраическим группам (e -группы), примером которых являются группы вида $Z/pZ * Z/pZ \dots$ (это унитарная группа) или множество K^n аффинных пространств, представимых в виде произведения $G \alpha x G \alpha \dots$ (n компонент, $G \alpha$ – аддитив-

ная группа). Любая ее группа изоморфна векторной (решеточно упорядоченной) группе с размерностью на единицу больше. Можно вспомнить, что требование аффинности, в частности, возникает из свойства локальной аффинности проективных многообразий. Следует также воспользоваться аналогией между торами (d -группами) и e – (векторными) группами. Замкнутость может быть “обеспечена” использованием решетки корней $A_3=D_3$, поскольку это алгебра, соответствующая нулям полиномов вида $\det T_{ij} - 1 = 0$ для специальной линейной группы.

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

Если G , полупростая группа (как например D_4 или B_4), то над конечными полями она становится квазиразложимой (но не обязательно k -разложимой), т.е. обладает определенной над k Борелевской подгруппой. Фактический смысл сказанного заключается в том, что некоторые корни относительно максимального тора T становятся “зависимыми”, если их ограничить на тор меньшего ранга. Так в случае, если задано конечное поле k и система корней D_4 , то существуют (как квазиразложимые) группы такого типа, а именно относительные системы корней типа B_3 и G_2 (последняя обладает системой положительных корней вида $\alpha, \beta, \alpha+\beta, 2\alpha+\beta, 3\alpha+\beta, 3\alpha+2\beta$). Появление корневой системы типа G_2 неудивительно, поскольку ее можно представить как корни, соответствующие нормам $[[2]]$ и $[[4]]$ для системы корней B_4 , порождающей решетку Z_4 . Все вышесказанное относится к случаю, когда корневая система обладает нетривиальным автоморфизмом графа (A_1 при $l>2$, D_1 и E_6). В остальных случаях k -квазиразложимость сопровождается k -разложимостью над K . Нетрудно увидеть, что корневая система G_2 соответствует конечной проективной геометрии вида $PG_2(3)$ и задает кластер, соответствующий плоскому слою структуры алмаза.

Рассмотрение квазикристаллографических систем с R бесконечной ставит целый ряд вопросов по формам учета нелинейного взаимодействия между “линейными” частями электронной подсистемы.

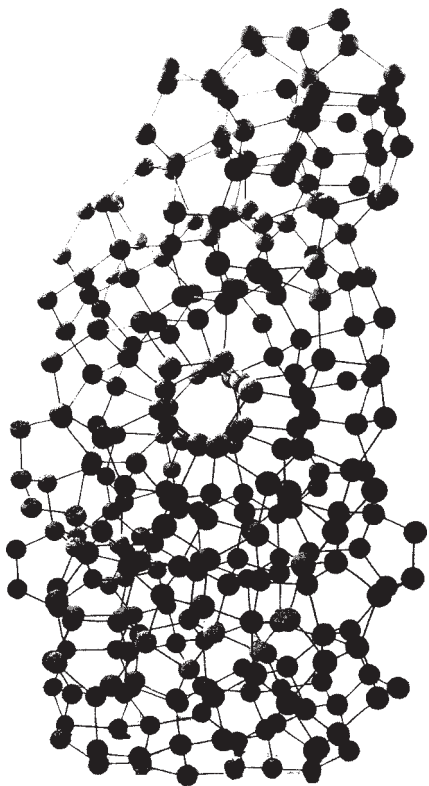


Рис. 1.3.3. Модель максимально детерминированной некристаллической алмазоподобной структуры, собранная из 14-атомных кластеров двух типов: невыпуклого параллеледра алмаза (черные атомы) и порождающего кластера канала 30/11 алмазоподобного “политопа” {240} (серые атомы). Канал 30/11 расположен в центре модели

Имеются все основания считать, что сверхупругие состояния сплавов связаны с такого рода структурами. С физической точки зрения полученная алмазоподобная система может быть в упрощенном виде описана следующим образом. Твердотельная система, описываемая квазикристаллографической группой с бесконечной R , “собирается” из 14-вершинных кластеров соответствующих (в смысле комбинаторной эквива-

лентности) алмазному параллеледру, но взятых из политопа {3, 3, 5} по закону соответствия центров тяжести этих кластеров аналогичным центрам в структуре алмаза (рис. 1.3.3). Формально это осуществляется заданием подгруппы автоморфизмов – базиса корней и самой квазирешетки соответствующей таким кластерам и редуктивной группы, задаваемой сингулярным тором. Сам по себе закон сборки линейных частей как бы определяется строением политопа {240}, тогда как остальные типы реальной “сборки” будут задаваться такими условиями, как минимизация числа разорванных связей или иных параметров, или же заданием конфигураций, близких по строению к алмазу (Самойлович и др., 1998; Микро- и нанодисперсные структуры..., 1999; Самойлович и др., 1999; Талис, 1999).

Глава 2

МИНЕРАЛОГИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

2.1. МИКРОМИНЕРАЛОГИЯ И МИКРОЗОНАЛЬНОСТЬ ЛОКАЛЬНЫХ ЗОН АНОМАЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ (РУДОПРОЯВЛЕНИЕ ЧУДНОЕ, ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

В 1998 г. нами впервые были выделены и описаны минералы из локальных зон аномальной минерализации (ЛЗАМ), встреченные в золотоносных прожилковидных образованиях фуксита на рудопроявлении Чудное. Такое название обусловлено спецификой объекта в связи с обнаруженными в нем разнообразными минералами и минеральными фазами, не характерными для общего минерального спектра рудопроявления (Микро- и нанодисперсные структуры..., 1999; Шумилов, 1999).

Макроскопически ЛЗАМ выглядят как пятна слюды, окрашенные в золотисто-желтый, оранжево-желтый, темно-коричневый или почти черный цвета на темно-зеленом фоне фуксита. Кроме окраски, слюда, слагающая данные зоны, визуальнo ничем не отличается от слюды прожилка. В поперечном сечении рассматриваемые объекты имеют линзовидную форму толщиной примерно 0.1 мм. Последние исследования показали, что ЛЗАМ имеют довольно широкое распространение в рудах и не относятся к единичным находкам, как считалось нами ранее. Иногда в сколах образцов с крупными фукситовыми прожилками видно, что мелкие линзы размером 1–2 мм довольно густо распределены в слюде, вплоть до образования почти однородных участков мощностью до 2–3 мм, создавая в отдельных случаях некоторое подобие слоистости в прожилке.

При визуальном изучении образцов зоны были разделены по своей окраске и морфологии на три типа.

Первый тип представлен зонами золотисто-желтого, оранжево-желтого и грязно-красного цвета и дополнительно разделен по морфологическим и структурным особенностям на три подтипа.

Подтип I-I имеет очертания почти идеального круга диаметром 2–4 мм. В центральной части круга обязательно находится пластинка

золота. ЛЗАМ этого морфологического подтипа было дано ассоциативное рабочее название – “пистоны” (Шумилов, 1999). Структура образований мелкокристаллическая и практически ничем не отличается от структуры фукситовой матрицы, в которой они локализуются. Граница между фукситом и “пистоном” очень четкая и резкая. “Пистоны”, как правило, одиночны, но изредка бывают спарены, приобретающая общий контур восьмерки. В этом случае также присутствуют золотины, которые расположены в центрах спаренных кругов. Граница между спаренными “пистонами” визуально не отмечается.

Подтип I-II имеет форму от круга до эллипса. Размеры эллипсовидных образований могут достигать до 15 мм по длинной оси, а по короткой – 5 мм. Отнесенные сюда ЛЗАМ имеют оранжево-желтый цвет. Структура образований варьирует от мелкокристаллической до относительно крупнокристаллической (чешуйки слюды достигают одного миллиметра). Границы зон четкие, зональности не наблюдается. Эллипсы могут быть единичными или образовывать скопления с общим контуром, напоминающим “амебу”. Размер таких скоплений достигает 15–20 мм в поперечнике. Внутренние границы между отдельными эллипсами не видны, четко выражены только наружные контуры общей “амебы”. Этот подтип, в отличие от первого, не содержит в центральной части золотин. Чаще всего золото пылевидное и более или менее равномерно рассеяно по всей площади зоны.

Подтип I-III имеет облик тектонической примазки – “мазок”, с размерами в поперечнике до 20–30 мм. Цвет “мазков” изменяется от золотисто-желтого до темно-оранжево-желтого (ржавого). Структура крупнокристаллическая. Слюда, составляющая эти зоны, достаточно крупная: размеры отдельных чешуек достигают 1–1.5 мм. Наружные границы “мазков” резкие и четкие, но не округлые, как у “амеб”, а зубчатые, “рваные”. Зональность не наблюдается.

Вероятнее всего, морфология этого подтипа связана с микротектоническими нарушениями: отдельные круглые и эллипсовидные зоны, а также “амебы”, попадая в зоны микросдвигов, “размазывались” по зеркалам скольжения и приобретали морфологию “мазков”.

Второй тип ЛЗАМ, в отличие от первого, имеет цвет от темно-коричневого до почти черного. По морфологическим чертам данные образования разделены на два подтипа.

Подтип II-I имеет в плане эллипсовидную форму с размером по длинной оси около 5–6 мм. Структура зон мелкокристаллическая и в большинстве случаев практически ничем не отличается от структу-

ры фукситовой матрицы. В некоторых эллипсах встречается более крупнокристаллическая структура в центральных частях. Границы зон четкие. Примерно треть зон имеет хорошо выраженную зональность. От края к центру наблюдается увеличение размеров чешуек слюды (примерно на порядок). По периферии зон видна хорошо развитая черная полоса ожелезнения шириной 0.1–0.2 мм. Вокруг нее расположена зона измененного фуксита мощностью 0.1 мм. Преобразования слюды выражаются в изменении цвета – чем ближе к ЛЗАМ, тем светлее становится фуксит (почти до белого). В некоторых случаях между измененным фукситом и ЛЗАМ наблюдается дискретная линейная зона, окрашенная гидроокислами железа ржаво-коричневого цвета, мощностью менее 0.1 мм.

Больших золотинок почти нет, но относительно много очень мелких знаков (менее 50 мкм). Все золотины по своему удлинению ориентированы по главной оси эллипса.

Подтип II-II представлен крупными, неправильной формы “мазками”, имеющими темно-коричневый цвет. Площади наиболее крупных ЛЗАМ этого подтипа достигают первых квадратных сантиметров. Структура образований – микрокристаллическая. Границы зон четкие и имеют не ровный, а пилообразный контур. Часто встречаются микрозеркала скольжения.

Третий тип ЛЗАМ отличается от двух предыдущих тем, что он развит по тонким трещинам, которые выполнены светло-зеленой слюдой (фенгитом или серицитом), а не фукситом. Зоны имеют дендритовидную форму, характерную, например, для марганцовистых образований. Размер таких образований может достигать 20 мм в поперечнике. Цвет зон темно-коричневый, структура мелкокристаллическая. Форма границ плавная и округлая.

Микроскопические исследования с применением электронного микроскопа и электронно-зондового анализатора (аналитик В. Н. Филиппов, ИГ Коми НЦ УрО РАН) показали, что выделенные визуально ЛЗАМ мало чем различаются друг от друга по микроструктурным особенностям слагающего их материала, его химическому составу и микровыделениям минералов и фаз. По внешнему виду во вторичных электронах зоны иногда отличаются от вещества матрицы несколько корродированным обликом чешуек слюды некоторых участков основной массы зон (рис. 2.1.1). Во всех прочих отношениях материал зон не отличается от фукситовой матрицы. Лишь в характеристическом излучении ЛЗАМ четко выделяются повышенными концентрациями

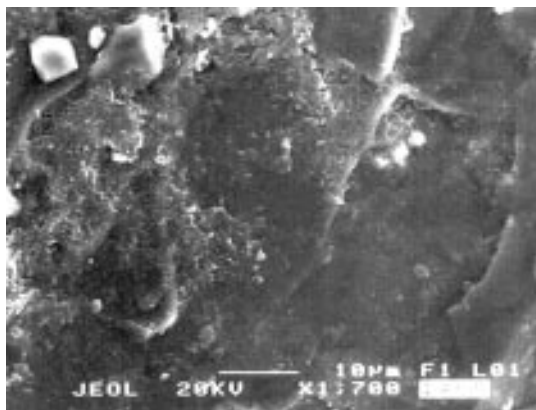


Рис. 2.1.1. Участок ЛЗАМ, сложенный корродированными чешуйками слюды. Изображение во вторичных электронах

бария, железа, редких земель, марганца, реже – фосфора и титана и пониженными концентрациями хрома.

В пределах площадей развития многих исследованных объектов нами была обнаружена тонкая (доли микрометра) аморфная пленка, содержащая в своем составе калий и хлор (рис. 2.1.2). Определить соотношение К и Cl оказалось весьма затруднительно, поскольку электронный пучок прожигал пленку в первые секунды и в дальнейшем анализировалась находящаяся под пленкой слюда, в состав которой также входит калий. Результаты кратковременных анализов показали, что отношение К:Cl может колебаться от 0.63 до 4.09.

Более детальное изучение образцов позволило определить некоторые зависимости между цветом зон и особенностями вещества, слагающего их. Так, заметные концентрации фосфора по всей площади отмечены только в золотисто-желтых и оранжево-желтых (светлых) зонах (рис. 2.1.3). Другой их отличительной чертой является малое количество отдельных зерен микроминералов, но в тоже время достаточно широкое распространение хлопьевидных (охристых)

Рис. 2.1.2. Зерно самородного свинца под К-Cl пленкой. Изображение в упругоотраженных электронах

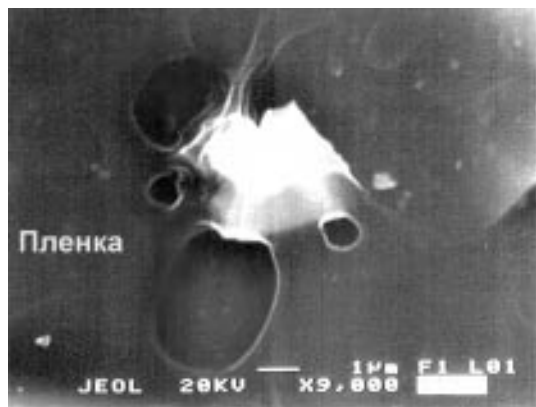
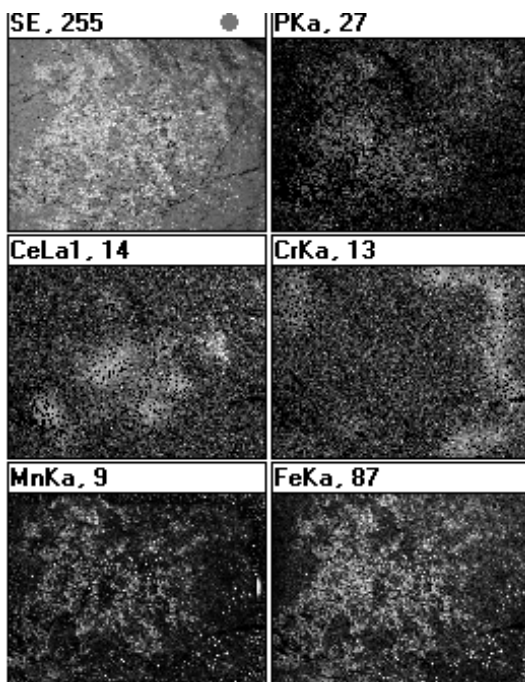


Рис. 2.1.3. Распределение элементов в ЛЗАМ без зональности. Изображение в характеристическом излучении



образований весьма сложных составов.

Более темные (коричневые, коричнево-черные) зоны характеризуются некоторым подобием зональности в распределении химических элементов, и в их пределах микроминералы и охристые образования находятся примерно в равном соотношении.

Самые темные (почти черные) ЛЗАМ обладают в большинстве случаев явно выраженной зональностью (от центра – к краю): $TR \rightarrow Ba \rightarrow Mn \rightarrow Fe (\rightarrow) Cr$ (рис. 2.1.4). Наиболее четко выделяются две зоны: центральная – как правило, обогащенная церием, лантаном и иттрием (часто совпадает с бариевой зоной, но последняя обычно имеет большую площадь развития) и периферийная – интенсивно обогащенная железом и марганцем (рис. 2.1.5). В этой зоне весьма часто встречаются собственные минералы железа и марганца. На рис. 2.1.5 видно, что периферийная зона сложена почти нацело гематитом (примеси не обнаружены), а следующая зона (ближе к центру ЛЗАМ) представлена марганцевой слюдой с составом (мас.%): MnO – до 54.7, BaO – до 13.98, P_2O_5 – до 1.02, Se_2O_3 – до 9.29 (возможно, группа халькофанита?). Иногда в этих участках встречаются глобулы от чисто железных или марганцевых (оксиды) до глобул смешанного Fe-Mn состава. Часто в глобулах отмечаются примеси редких земель (Микро- и нанодисперсные структуры..., 1999).

Исследование закономерностей распределения химических элементов и форм выделений их фаз в ЛЗАМ позволил установить не-

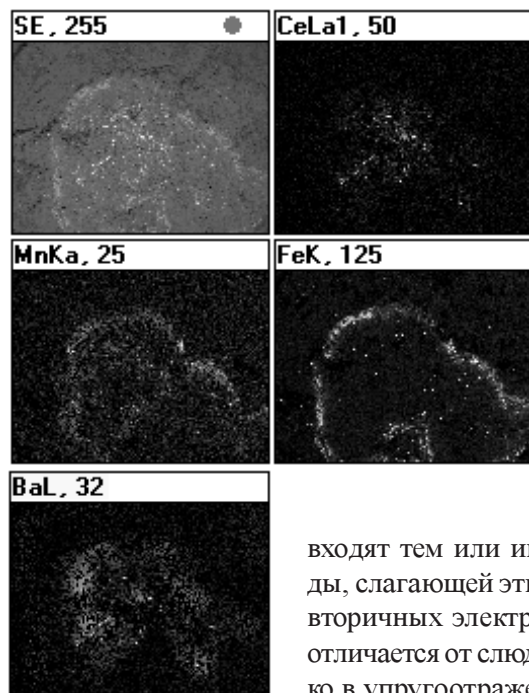


Рис. 2.1.4. Зональное распределение элементов в ЛЗАМ. Изображение в характеристическом излучении

сколько стадий перераспределения вещества и образования минералов и минеральных фаз.

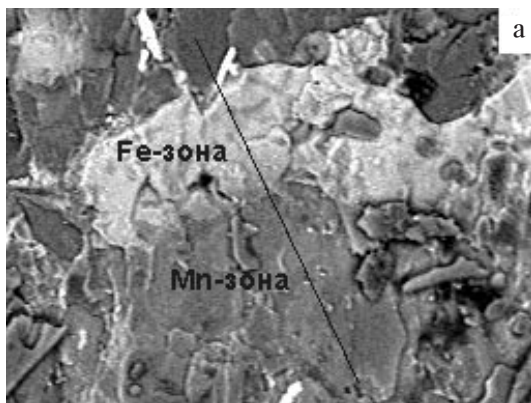
За первую (условно – исходную) была принята стадия, при которой химические элементы, концентрирующиеся в рассматриваемых зонах,

входят тем или иным образом в состав слюды, слагающей эти зоны. При изображении во вторичных электронах такая слюда ничем не отличается от слюды основной матрицы и только в упругоотраженных электронах становятся видны участки, обогащенные редкими зем-

лями, марганцем, барием или железом (рис. 2.1.6). На рисунке можно заметить, что элементы, обогащающие слюду, неравномерно распределены даже в пределах отдельно взятой чешуйки (пятнами). Другой, весьма редкой разновидностью первой стадии, является изначально собственная обособленная концентрация химических элементов. К таким образованиям нами отнесены скопления титана (TiO_2) (рис. 2.1.7) и участки, сложенные субмикронными выделениями Fe-Ca-La-Ce состава (рис. 2.1.8).

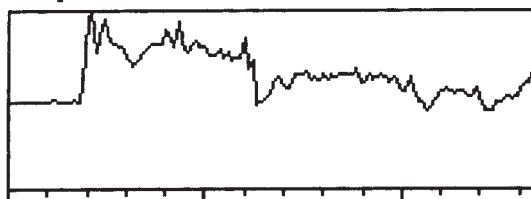
За вторую стадию нами принято начало очистки слюды от примесей через микропоры – наблюдается отложение разнообразного вынесенного вещества в приустьевых участках микропор. На рис. 2.1.9 видна цепочка пор (в торцевой части чешуйки слюды) и рядом с их устьями микровыделения Fe-Cr-Mn-Zn состава. В устьях и приустьевых участках более крупных микроканалов выносимое из слюды вещество переоткладывается либо в виде охристых масс, либо в виде микрокристаллов (рис. 2.1.10). Обнаружены скопления силиката иттрия (с содержанием Y_2O_3 до 32 мас. %), которые можно отнести к группе минералов тортвейтита, если бы не существенный недостаток крем-

Рис. 2.1.5. Fe-Mn периферийная зона, сложенная гематитом и Mn-содержащей слюдой: а – фрагмент зоны, изображение во вторичных электронах; б – график распределения Fe и Mn по линии микрозондового сканирования

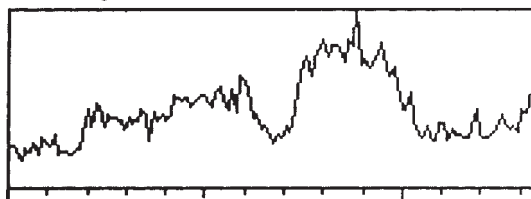


SE, 1.344639E+08

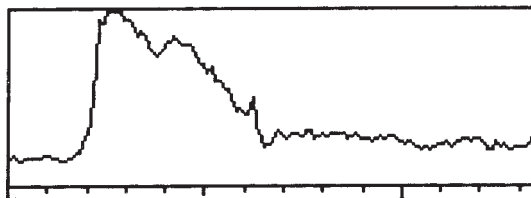
● б



MnKα, 272



FeK, 2077



ния и кислорода. Кроме того установлены выделения La-Ce-Sa состава (группа бастнезита?) с содержанием (мас. %): Ce_2O_3 – до 7.93, La_2O_3 – до 3.11, Nd_2O_3 – до 2.21, CaO – до 9.54. Суммы микрозондовых определений состава указанных фаз не превышают 70–75 %, что может свидетельствовать о вхождении в их состав элементов, не определяемых микрозондом (углерод, фтор, вода и др. легкие элементы). При некоторых анализах исследуемые фазы коробятся и растрескиваются под воздействием электронного пучка, а практический опыт микрозондовых исследований указывает, что такие явления характерны для фаз, содержащих воду. Неоднократно были встречены образования совершенно необычного состава (мас.%): P_2O_5 – до 6.36, CaO – до 0.84, TiO_2 – до 2.22, MnO – до 2.70, BaO – до 0.98, As_2O_3 – до 7.62, Y_2O_3 – до 15.68, Nb_2O_3 – до 30.81, Ce_2O_3 – до 3.48, Gd_2O_3 – до 1.59, Er_2O_3 –

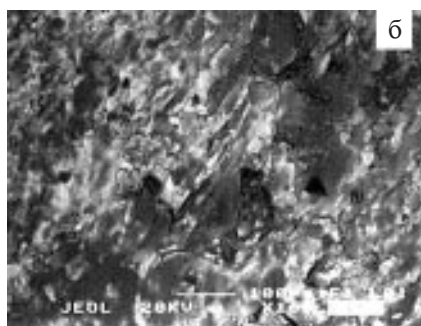
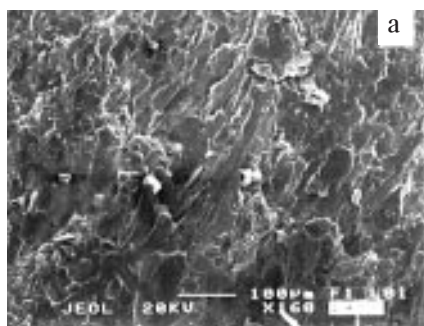


Рис. 2.1.6. Участок ЛЗАМ, сложенный чешуйками слюды, обогащенной церием, лантаном и марганцем: а – изображение во вторичных электронах; б – изображение в упругоотраженных электронах

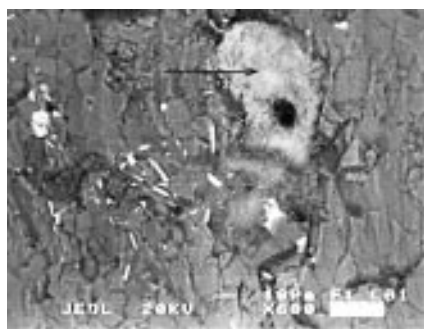


Рис. 2.1.7. Обособленная титанистая зона. Изображение в упругоотраженных электронах

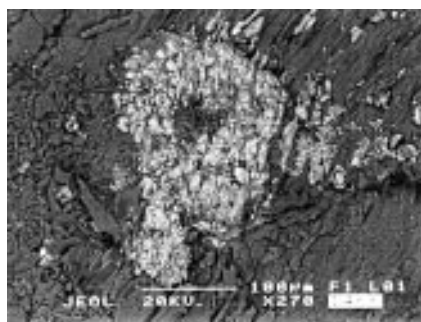


Рис. 2.1.8. Обособленная зона Fe-Ca-Sr-La состава. Изображение в упругоотраженных электронах

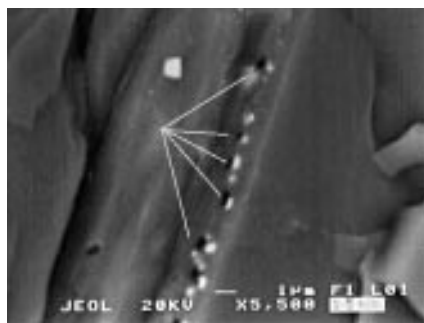


Рис. 2.1.9. Цепочка микропор с выделениями Fe-Cr-Mn-Zn состава. Изображение в упругоотраженных электронах

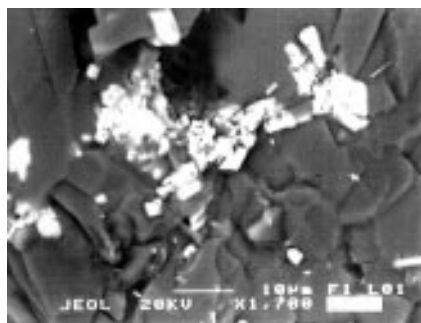


Рис. 2.1.10. Микрокристаллы силиката иттрия в приустьевой зоне микропор. Изображение в упругоотраженных электронах

до 1.59, Yb_2O_3 – до 1.76, ThO_2 – до 8.48, Dy_2O_3 – до 2.67, Ho_2O_3 – до 1.56, WO_3 – до 3.06. В упругоотраженных электронах можно заметить некоторую неоднородность выделений с таким сложным составом, что указывает на то, что данные образования, скорее всего, являются механической смесью тонкодисперсных более простых фаз, относящихся, по-видимому, к минералам групп эшенита, иксиолита, ксенотима и др. В богатой фосфором зоне обнаружена глобула фосфата (?) магния и церия (рис. 2.1.11) с определенным дефицитом катионов (мас.%): MgO – до 6.21, а Ce_2O_3 – до 4.52.

Третьей стадией перераспределения вещества является выпадение хлопьевидных образований или субмикронных кристаллов в углублениях между чешуйками слюды. Они представлены как единичными образованиями, так и массовыми выделениями, занимающими относительно большие площади. Рис. 2.1.12а иллюстрирует массовое выпадение цериевого охристого материала с примесями (мас.%): P_2O_5 (до 4.62), SO_3 (до 0.86) и MnO (до 9.70). При более крупном увеличении ($\times 6000$) видно, что вещество представлено хлопьевидными образованиями (рис. 2.1.12б). Аналогичные выделения встречаются и у самородной (?) меди с примесью олова (до 7.28 мас.%) (рис. 2.1.13). Железные (гематитовые?) образования встречаются двух видов: от хлопьевидно-глобулярных (рис. 2.1.14а) до натечных (рис. 2.1.14б). При этом и в том и в другом случаях отмечены примеси (мас.%): P_2O_5 – до 4.24, As_2O_3 – до 3.53, Y_2O_3 – до 4.59, Ce_2O_3 – до 4.77, La_2O_3 – до 1.81 и ThO_2 – до 0.51.

Дальнейшая трансформация вещества (четвертая стадия) приводит к образованию скоплений скелетных кристаллов. Нами были



обнаружены скелетные кристаллы цериевого минерала (из группы бастнезита или лантанита?) (рис. 2.1.15), а также выделения неизометричной формы (рис. 2.1.16) минерала, состав которо-

Рис. 2.1.11. Глобула фосфата магния и церия. Изображение во вторичных электронах

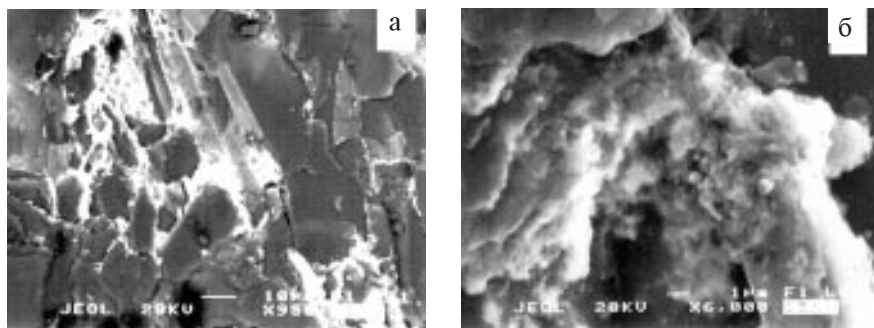


Рис. 2.1.12. Массовое выделение цериевого вещества: а – общий вид, изображение в упругоотраженных электронах; б – то же при большем увеличении, изображение во вторичных электронах

го изменяется от чистого Fe_2O_3 до (мас.%): SiO_2 – до 13.41, P_2O_5 – до 13.64, Fe_2O_3 – до 39.04, As_2O_3 – до 7.37, Y_2O_3 – до 18.55, Ce_2O_3 – до 16.09, UO_3 (!) – до 1.21, сумма тяжелых лантаноидов – до 12. При этом замечено, что чем больше содержится в выделениях железа, тем меньше они содержат мышьяка и фосфора.

Последняя, пятая, стадия характеризуется образованием отдельных, относительно простых по составу микроиндивидов (часто с кристаллическим обликом). Максимальным распространением подобные выделения пользуются в центральных областях ЛЗАМ.

Ранее описанные нами минералы и минеральные фазы [1, 2], а также недавно обнаруженные можно объединить в несколько групп по набору характерных элементов.

Лантан-церий-иттриевые минералы, фазы и их смеси пользуются широким распространением, а их состав колеблется от моноэлементных образований (цериевые, лантановые, иттриевые глобулы и скелетные кристаллы) до минералов иттрия – томбар-

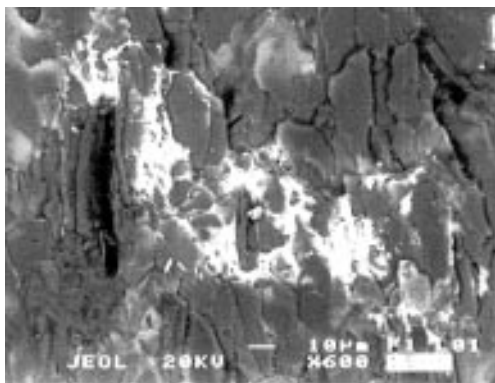


Рис. 2.1.13. Массовое выделение самородной (?) меди. Изображение в упругоотраженных электронах

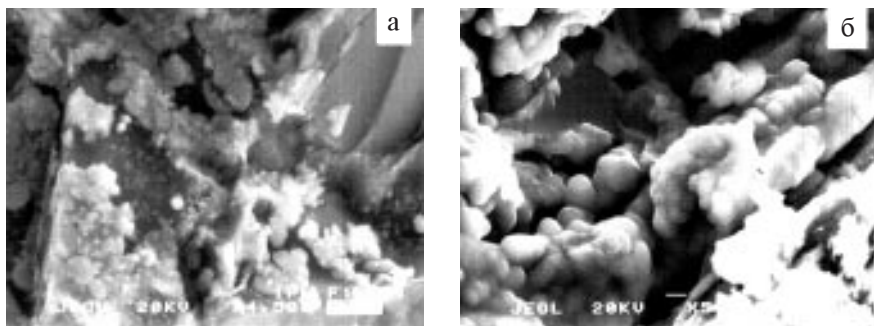


Рис. 2.1.14. Выделения гематита: а – хлопьевидно-глобулярные, б – натечные. Изображения во вторичных электронах

тит (группа тортвейтита), церия – церманганат (?) и обособлений сложного состава La-Ce-Y-Mn-Fe.

Не менее широким распространением пользуются интерметаллиды группы железа (Fe, Cr, Ni, Pt). К наиболее частым находкам относятся микрзерна минералов и природных сплавов Fe-Cr-Ni, состав которых варьирует в широком диапазоне от самородного железа и гематита до самородного хрома и хромита, примесь никеля может составлять до 10 мас.%. К редким находкам в этой группе относится самородная платина – обнаружено всего лишь одно зерно (с примесью Fe до 3.28 мас.%) (рис. 2.1.17).

Совершенно необычной является находка однородной глобулы железомедного (!) сплава с содержанием меди более 30 мас.%.

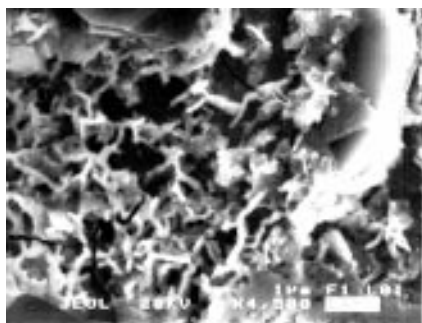


Рис. 2.1.15. Скелетные кристаллы цериевого минерала. Изображение во вторичных электронах

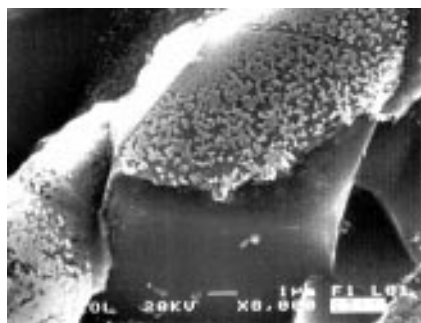


Рис. 2.1.16. Кристаллы разлапистой формы сложного состава. Изображение в упругоотраженных электронах

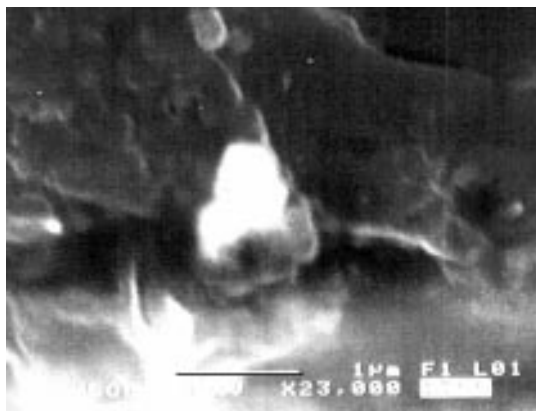
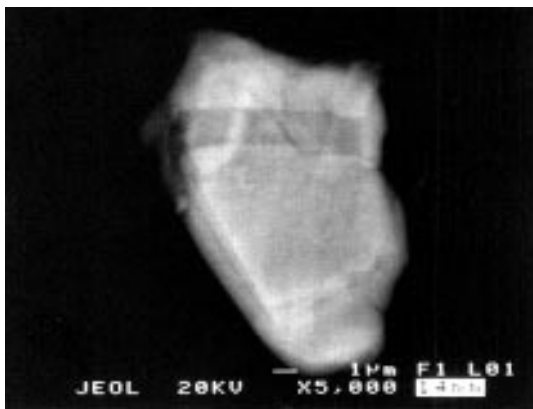


Рис. 2.1.17. Зерно самородной платины. Изображение во вторичных электронах

В следующую группу нами были объединены минералы и фазы, в состав которых входят медь, цинк, свинец, олово, молибден, серебро (цветные металлы и серебро). В этой группе наибольшим распространением пользуются Cu-Sn-Zn-Pb сплавы (элементов, которые могли бы выступать в роли анионов, чрезвычайно мало, а пересчет микрозондового анализа без учета кислорода дает результаты близкие к 100 %). Содержания указанных элементов варьируют в широких пределах (мас.%): Cu – до 50.21, Sn – до 27.36, Zn – до 12.36, Pb – до 81.87. Часто в данных сплавах отсутствуют один или два элемента, появляются примеси серы, мышьяка, редких земель, никеля (в соединениях с большим содержанием меди). Значительно реже встречаются моноэлементные самородные зерна (с незначительными примесями других элементов данной группы). К наиболее редким находкам относится самородное серебро. Реже самородных индивидов встречаются сульфиды – галенит, борнит, сфалерит и аргентит. К единичным находкам относятся зерно молибденита (рис. 2.1.18) и два округлых выделения размером около 0.3 микрометра AgBr.

В отдельную группу выделен единственный собственный минерал бария – барит. В ЛЗАМ зерна барита весьма редки, несмотря на обога-

Рис. 2.1.18. Зерно молибденита. Изображение во вторичных электронах



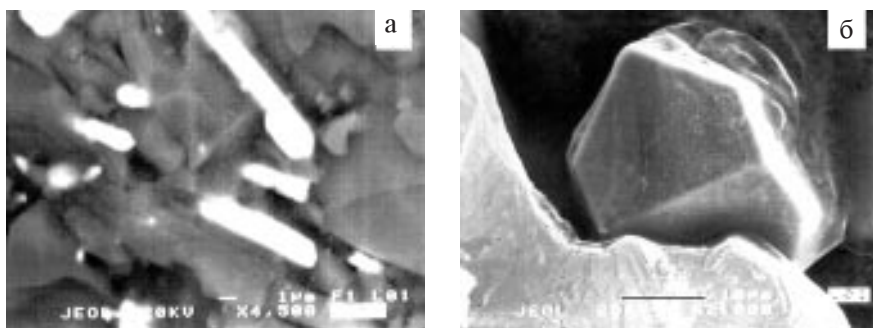


Рис. 2.1.19. Кристаллы циркона: а – игольчатые, изображение в упругоотраженных электронах; б – изометричные, изображение во вторичных электронах

ценность этих зон барием. В целом же в рудах барит может составлять до 2–3 % тяжелой фракции. В рассматриваемых зонах зерна барита имеют размеры 1–2 микрона. В большинстве случаев барит находится в тесном срастании со сфалеритом или самородным (?) цинком. Из примесей отмечаются цинк и стронций (до 0.76 мас.%). В барите часто фиксируется дефицит SO_3 .

К последней группе нами отнесены кристаллы и обособленные выделения, соответствующие монациту, циркону и рутилу. Кристаллы данных минералов обычно имеют облик тонких хорошо ограненных игл (рис. 2.1.19а) с размером по длинной оси до 10–15 мкм, а более крупные кристаллы часто изометричны (рис. 2.1.19б). Помимо кристаллов, как уже указывалось, встречаются “рыхлые” выделения неправильной формы, состав которых весьма близок составу названных минералов (рис. 2.1.20). Замечено, что чем совершеннее форма кристалла, тем в нем меньше примесей, а в некристалломорфных выделениях присутствуют примеси (Nd, Th, Hf и др.) в значительных количествах (первые проценты).

Кроме того, особого внимания заслуживает тот факт, что ЛЗАМ, как правило, сопровождаются ураганными содержаниями золота и минералов палладия. По-видимому, концентрации химических элементов, характерные для рассматриваемых зон, были образованы при процессах, предшествующих процессам, в ходе которых произошла золото-палладиевая минерализация. Следовательно, повышенные содержания железа, марганца, редких земель, бария (?) способствовали массовому выпадению из растворов золота и палладия.

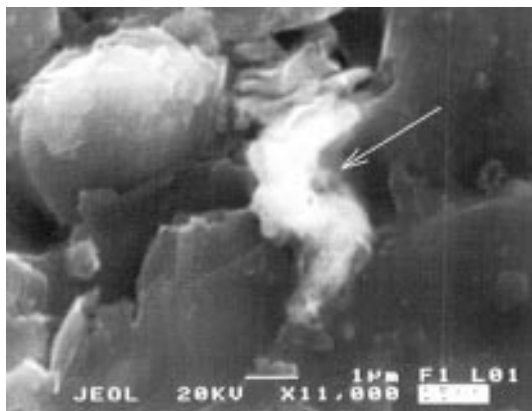


Рис. 2.1.20. Обособленное выделение, отвечающее составу циркона. Изображение во вторичных электронах

Обобщая полученные при исследованиях результаты и выявленные закономерности, можно сделать ряд выводов.

В процессах, приведших к перераспределению вещества и формированию новообразований в ЛЗАМ, выделяют несколько стадий:

- исходная стадия, при которой элементы, присутствующие в зонах, находятся тем или иным образом в слюде матрицы, сгенерированной при метаморфизме продуктов гипергенеза;
 - вынос элементов-примесей через микропоры и переотложение их в приустьевых зонах или в промежутках между чешуйками слюды;
 - массовый вынос элементов-примесей из слюды и образование относительно больших скоплений охристых выделений – их носителей;
 - кристаллизация охристых тонкодисперсных масс-концентраторов с образованием собственных минералов для большинства элементов.
- Чем совершеннее кристаллический облик новообразованных минералов, тем проще их состав и он чаще отвечает минералогической номенклатуре.

Другим следствием перераспределения вещества ЛЗАМ является образование концентрической зональности в распределении химических элементов (от центра – к краю): $TR \rightarrow Ba \rightarrow Mn \rightarrow Fe (\rightarrow) Cr$. И чем четче выражена зональность, тем больше в зонах развиты явно кристаллические формы новообразований (кристаллы) и меньше – хлопьевидные, тонкодисперсные выделения сложных составов.

В ЛЗАМ существовали благоприятные условия для массового выпадения из рудогенерирующих растворов золота и палладия.

2.2. МИКРОМИНЕРАЛЬНЫЕ ФАЗЫ В ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ РАЗНОВИДНОСТЯХ ШУНГИТОВ КАРЕЛИИ

Шунгитовые породы, находящиеся на северо-западном побережье Онежского озера (Карелия) очень разнообразны по форме проявлений, времени формирования, генезису и составу шунгитового вещества, его структурному состоянию. По геологическим признакам шунгитовые породы часто подразделяют на два генетических типа: а) первично-осадочные, б) переотложенные (эпигенетические) [1]. Стратиграфически шунгитовые породы приурочены к нижнему протерозою: лудиковийскому и калевийскому надгорizontам, к заонежской, суйсарской, кондопожской и другим свитам (Органическое вещество..., 1994). По новейшим данным изотопные датировки составляют 2150 ± 50 – 2000 ± 50 млн. лет (Органическое вещество..., 1994).

В литературе термин “шунгит” может использоваться для обозначения практически всех углеродсодержащих образований шунгитовых пород с любым типом вещества и содержанием углерода, которое варьирует от 1 до 40 %, а в отдельных жилах, линзах и венах достигает 98 %. Этот высокоуглеродистый шунгит наиболее часто именуется, согласно классификации С. П. Борисова, шунгитом I разновидности (или первого типа).

Основные свойства шунгитовых пород определяются необычной формой присутствующего в них некристаллического углерода, структура которого представлена, согласно В. В. Ковалевскому, на двух организационных уровнях – молекулярном и надмолекулярном (Шунгиты..., 1984; Ковалевский, 1986). Молекулярная структура, по данным рентгенодифрактометрических и электронографических исследований, описывается на основе гексагональных графитоподобных сеток размерами около 2–4 нм, разупорядоченных друг относительно друга (Ковалевский, 1986; Алешина и др., 2000). Как показывают высокоразрешающие методы прямого наблюдения структуры, на надмолекулярном уровне эти сетки образуют многослойные сферические или эллипсоидальные глобулы предположительно с порой внутри, средние размеры которых меняются для разных месторождений от 10 до 50 нм в зависимости от геологических условий формирования пород (Зайденберг и др., 1996; Юшкин, 1994).

Минерализация шунгитоносных пород довольно разнообразна, в основном представлена сульфидами и алюмосиликатами, характерным является повышенное содержание таких элементов, как ванадий, хром, цинк, молибден (Органическое вещество..., 1994). Шунгиты I разновидности также содержат минеральную составляющую, которая суммарно не превышает нескольких массовых процентов и либо поэлементно располагается в углеродной матрице (причем степень и форма вхождения различных элементов в структуру углерода остается неясной), либо концентрируется в обособленные включения с образованием различных минеральных фаз (Органическое вещество..., 1994). Их исследование еще недавно затруднялось размерами индивидов, которые преимущественно составляют от десятков до долей микрон. Развитие высокоразрешающей электронной микроскопии с возможностью элементного анализа в значительной степени сняло эти препятствия и позволило идентифицировать отдельные микроминералы и проанализировать распределение элементов в высокоуглеродистых шунгитах. В частности, данные по минеральной составляющей этих разновидностей месторождений Максово, Нигозеро, Шуньга, Чеболакша, приведенные в работах (Зайденберг и др., 1997; Зайденберг и др., 1998; Rozhkova et al., 1998), указывают на их преимущественно сульфидную и силикатную минерализацию (обнаружены пирит, халькопирит, сфалерит, виоларит), отмечая при этом, что наиболее богатый спектр микровключений характерен для шунгитов Шуньги и Чеболакши. Однако, в силу разнообразия форм выделений и сочетаний элементов, а также наличия некоторых методических затруднений (при анализе с очень большой степенью вероятности присутствующих, но напрямую не фиксируемых в энергодисперсионном режиме микрозондового анализа карбонатной, фторидной и нитратной минеральной составляющих, рассеиванию электронного пучка на шероховатостях и возникновению эффектов переотражения, влияния сигнала от вмещающей анализируемое микровключение матрицы при размерах включений, сравнимых с областью взаимодействия электронного пучка с образцом и т. д. (Растровая электронная микроскопия..., 1984)), диагностика фаз для подобных систем не всегда является достаточной и требует значительного статистического материала. В предыдущих работах сообщалось об исследовании микроэлементного состава высокоуглеродистых шунгитов преимущественно на полированных поверхностях. Такая подготовка образца позволяет получать более корректные количественные соотношения элементов для диагностики фаз по

сравнению с исследованием сколов в силу значительно меньшей величины негативно отражающейся на адекватности получаемых результатов шероховатости, однако при этом возможно удаление используемыми для полировки материалами с изучаемой поверхности значительной части микроминеральных включений, особенно непосредственно выходящих на поверхность микрозерен и тонких пленок. Поэтому нами для анализа микроминеральных фаз преимущественно использовались сколы. При проведении данных исследований основное внимание было уделено закономерностям распределения минеральной составляющей по образцам высокоуглеродистых шунгитов разных месторождений и ассоциациям встреченных в них микроминералов.

Материалы и метод исследования

Нами проводились исследования шунгитов I разновидности месторождений Загогино, Максово, Нигозеро, Шуньга, Чеболакша, а также шунгита II разновидности (содержание углерода в котором около 60 %) месторождения Шуньга, отобранного из зоны контакта с шунгитом-I. Шунгиты-I Максово, Шуньги, Чеболакши относятся к типу первично-осадочных. Они образуют жилы мощностью от единиц до десятков сантиметров, вмещающими породами, как правило, являются шунгиты II и III разновидностей. Шунгиты-I Загогино и Нигозеро считаются переотложенными, они образуют кусковые включения или присутствуют в виде обособлений (лепешек), вытянутых по плоскости слоистости, линзовидных в разрезе и округлых или вытянутых в плоскости размерами преимущественно не более нескольких сантиметров в кварце (иногда с кальцитом и хлоритом). Далее в тексте шунгиты первой разновидности будут именоваться просто шунгитами.

Элементный состав исследовался с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра “LINK”, установленного на сканирующем электронном микроскопе JSM 6400 (Jeol), который обеспечивает локальность анализа порядка 1 мкм. Анализ микроминеральной составляющей проводился преимущественно на сколах, для изучения распределения элементов по площади в углеродной матрице использовались полированные поверхности.

Результаты исследований

Формы нахождения микроминералов в шунгитовой матрице довольно разнообразны (рис. 2.2.1–2.2.6). Встречаются как достаточно четко ограненные зерна, так и не имеющие четкого габитуса, но тем не менее с кристаллоподобными очертаниями, располагающиеся преимущественно поодиночке, хотя иногда образующие своеобразные коло-

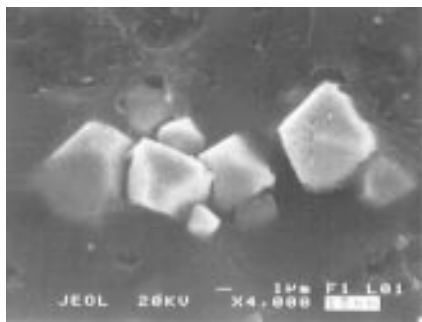


Рис. 2.2.1. Зерна пирита (Шуньга, изображение во вторично-рассеянных электронах)

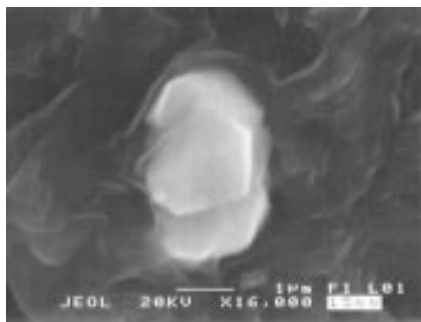


Рис. 2.2.2. Сросток пирита (Чеболакша, изображение в обратно-отраженных электронах)

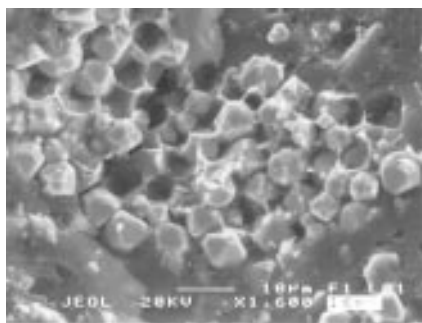


Рис. 2.2.3. Колония зерен пирита (Шуньга, изображение во вторично-рассеянных электронах)

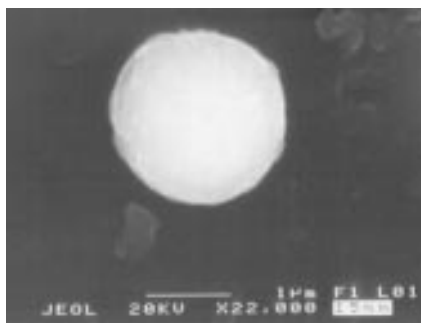


Рис. 2.2.4. Алюмосиликатная глобула (Нигозеро, изображение в обратно-отраженных электронах)



Рис. 2.2.5. Пленка железа (Шуньга, изображение в обратно-отраженных электронах)

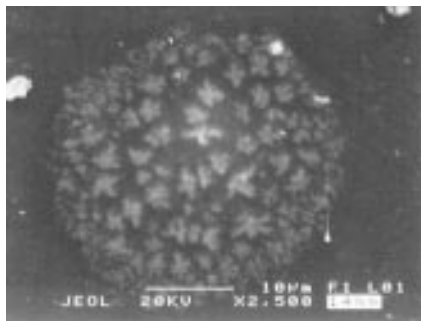


Рис. 2.2.6. Дендриты хлоридов натрия и калия (Нигозеро, изображение в обратно-отраженных электронах)

нии. Реже наблюдаются глобулярные (вплоть до идеально сферических) частицы, тонкие пленки на поверхности скола, дендритоподобные образования и т. д. Здесь нужно заметить, что часть форм может быть образована вторичной перекристаллизацией содержимого включения после его вскрытия при скалывании, особенно если оно присутствовало в образце в жидкой фазе. Например, растекшиеся дендритовые кристаллики галита (NaCl), образовавшиеся, вероятно, из раствора, содержавшегося в углеродной полости и вскрытого при скалывании.

Часто форма включений является директивной, минералы заполняют полости и трещины в углеродной матрице, например, можно показать изображения микрожилы кремнезема, предположительно кварца (рис. 2.2.7), и фазы, отвечающей по своему химическому составу виолариту, которая заполняет углеродную полость (рис. 2.2.8).

Основные затруднения при диагностике тех или иных минеральных фаз по стехиометрическим соотношениям заключались в малости получаемых массовых содержаний элементов вследствие преимущественно микронных размеров включений, частого расположения их под слоем углерода и значительного вклада фоновых сигналов из-за рассеивания пучка в углеродной матрице, т. к. углерод является элементом с низким атомным номером ($Z = 6$), область взаимодействия электронов в которых довольно велика (Растровая электронная микроскопия..., 1984). Также часто невозможно точно идентифицировать изохимические соединения. Поэтому для части обнаруженных минеральных фаз затруднительно однозначное определение. Однако в основном получаемые пропорции элементов изучаемых включений позволяли, с учетом некоторого занижения прибором содержания элементов

с самым низким атомным номером из анализируемых (например, натрия), определять фазовый состав.

Кроме того, практически каждое включение

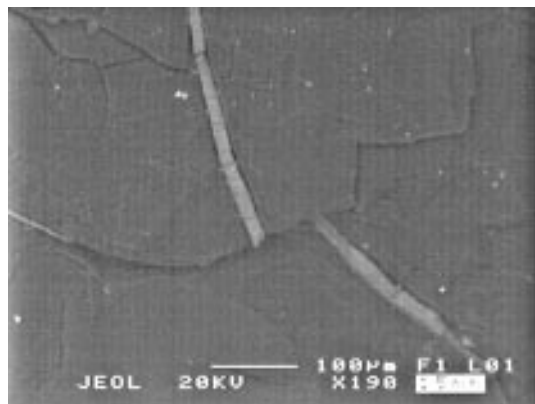


Рис. 2.2.7. Жила кремнезема в углеродной матрице (Максово, изображение во вторично-рассеянных электро-нах)

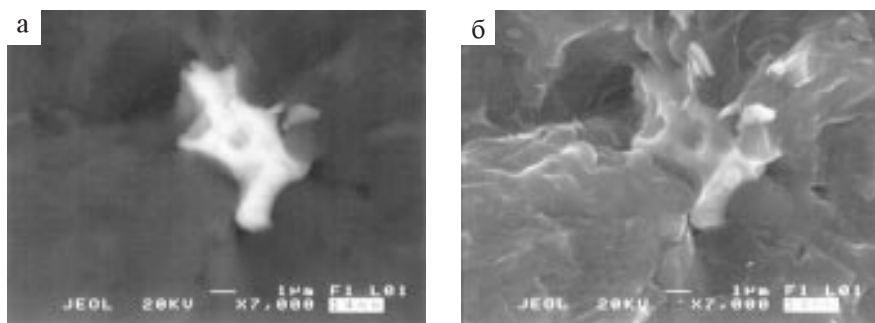


Рис. 2.2.8. Фаза, по составу соответствующая виолариту: изображение в обратно-отраженных (а) и во вторично-рассеянных (б) электронах

содержит, как правило, несколько соседствующих или сросшихся минеральных фаз. Например, в ходе анализа образца Шуньгского месторождения в углеродной полости была обнаружена ассоциация как минимум семи минералов (рис. 2.2.9), вмещающей матрицей которой является плотно заполнившее углеродную полость (натечное) зерно кремнезема (предположительно кварца) размерами приблизительно 60×40 мкм². По симметрично расположенным ортогональным швам зерна, заполняя их, в виде прожилок на поверхности отложены пластинчатые (чешуйчатые) кристаллы роскоэлита ($KV_2[(OH)_2AlSi_3O_{10}]$). Отдельные швы заполнены также пластинчатыми прожилками SiO_2 . В срастании с кварцем (располагаясь, судя по снимку, в режиме обратно-рассеянных электронов, внутри него), находится изометричное кристаллоподобное зерно халькопирита ($CuFeS_2$) размером порядка 25 мкм (рис. 2.2.10, 2.2.11). С ним граничит, также находясь в объеме кварца, зерно сфалерита (ZnS), размерами около 15 мкм. В одной зоне халькопирита, тесно соседствуя друг с другом, но не пересекаясь, распо-

Рис. 2.2.9. Минеральная ассоциация (Шуньга, изображение во вторично-рассеянных электронах)

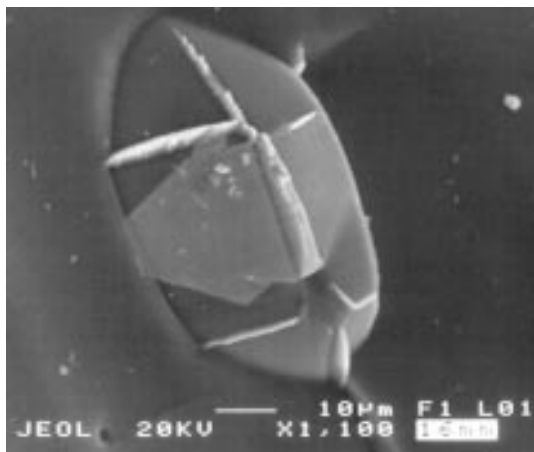
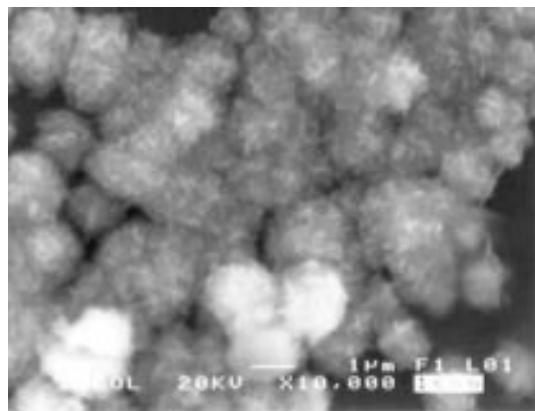
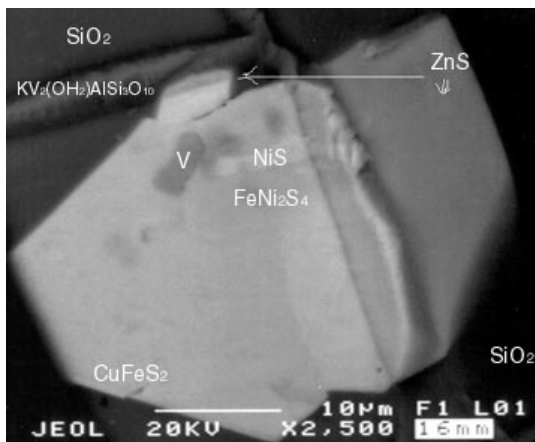


Рис. 2.2.10. Схема расположения минералов в ассоциации (Шуньга, изображение в обратно-отраженных электронах)

лагаются зерна ванадия (наиболее вероятно, исходя из анализа снимка, что он присутствует в виде чистого металла), виоларита (FeNi_2S_4) и миллерита (NiS), размеры которых составляют единицы микрон. Если размеры

фаз в данном включении позволяют их корректно идентифицировать, то нередко вследствие малости размера и, вероятно, нестехиометричности состава, этого не удастся добиться.

В работах (Зайденберг и др., 1997; Зайденберг и др., 1998; Rozhkova et al., 1998) внимание акцентировалось преимущественно на распределении элементов в углеродной матрице и их влиянии на его структурные параметры. Для углеродной матрицы было определено наличие S, Cl и Na в образцах всех четырех месторождений (Rozhkova et al., 1998). Кроме них, в углеродной матрице присутствовали некоторые металлы, например, Al, Na, Ca, Mg, Fe, K, V, Zn и др., состав которых варьировал для разных месторождений, а для Шуньги и Чеболакши обнару-



жен ряд редкоземельных элементов. Их содержания чаще всего не превышали 0.1 мас.%. Наиболее богатый спектр элементов в микровключениях был обнаружен в шунгитах Шуньги и Чеболакши. Для Шуньги были

Рис. 2.2.11. Железо в глобулярном виде (Нигозеро, изображение в обратно-отраженных электронах)

диагностированы сульфидные минералы – пирит (FeS_2), халькопирит, виоларит, миллерит и сложные алюмосиликаты – парагонит и роскоэлит. Указывается, что часто сульфиды заключены в силикатную оболочку или образуют с ней тонкие сростания. Присутствуют также хлориды K и Na, несиликатные фазы ванадия (V-Ti и Fe-V-As-оксиды), возможные карбиды Cг и Fe. В шунгитах Максово и Нигозеро был определен только пирит, неидентифицированные силикаты Mg, Fe, K, V с повышенным содержанием железа.

Результаты наших исследований позволили пополнить список диагностированных микроминералов включений в высокоуглеродистых шунгитах. В шунгите Шуньгского месторождения очень часто наблюдается сочетание герсдорфита ($\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{AsS}$) (иногда с незначительной примесью кобальтита (CoAsS)) с роскоэлитом ($\text{KV}_2[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$), при этом нередко вместе с ними фиксируется небольшое количество (не более 1 мас. %) Ti. Присутствуют сфалерит (ZnS) с вкраплениями пирита, миллерит, для которого характерно частичное, а иногда значительное замещение никеля железом ($\text{Ni}_{0.75-0.9}\text{Fe}_{0.25-0.1}\text{S}$) и V, а также диагностируется клаусталит (PbSe). Можно отметить повышенное по сравнению с остальными исследованными образцами содержание ванадия, как мы полагаем на основе анализа контрастности фаз по изображениям в обратно-рассеянных электронах, вероятно, карбида.

Анализ шунгитов Максово позволил дополнительно обнаружить минерал, состав которого ($\text{Fe}_2(\text{OH})_8[\text{PO}_4|\text{SO}_4]$) отвечает диадохиту либо дестинезиту (по морфологии данных включений трудно определить степень кристалличности), встречающийся преимущественно в сростании с неидентифицированными K-V-Са-алюмосиликатами. Можно предположить влияние на морфологию минерала этих алюмосиликатных примесей. Обнаружены также своеобразные кремнеземные микрожилы (рис. 2.2.7).

В шунгите Нигозерского месторождения привлекают внимание очень часто встречающиеся практически идеально-сферические по форме глобулы различных по химическому составу минеральных фаз, имеющие размеры 1–1.5 мкм, располагающиеся как непосредственно в углеродной матрице, поодиночке или скоплениями (рис. 2.2.4, рис. 2.2.11), так и в сростании с другими микроминералами. Например, на рис. 2.2.12 показано зерно минерала, состав которого близок биотиту ($\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[(\text{O}, \text{F}_2)(\text{Al}, \text{Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}]$), находящегося в сростании, вероятно, с кремнеземом (по всему образцу отмечается повышенное содер-

Рис. 2.2.12. Алюмосиликатная глобула (Нигозеро, изображение в обратно-отраженных электронах)

жание Si, локально достигающее до 80 %), с образовавшимся в нем шариком неидентифицированного Ca-Ti-K-Mg-Fe-алюмосиликата. В образцах других месторождений подобных идеальных сферических форм включений не наблюдалось. Также для шунгита Нигозерского месторождения является характерным нахождение восстановленных металлов (в частности Fe, Ti) в форме зерен, нередко имеющих угловатые формы (рис. 2.2.13), тогда как в шунгитах других месторождений металлы присутствуют преимущественно в виде окислов или карбидов.

В шунгитах Чеболакши часто миллерит встречается в сростании с калиевым полевым шпатом ($KAlSi_3O_8$), также диагностированы клаусталит и селенистый галенит, имеющий повышенное относительное содержание Se (30 мас.%) ($Pb(S,Se)$).

Впервые были проведены исследования микроминерального состава высокоуглеродистых шунгитов Зажогинского месторождения. В шунгитах Зажогина довольно часто встречаются образования, включающие легкие лантаноидные элементы (La, Ce, Nd, Gd) и состоящие из игольчатых и комковидных частиц, иногда с фрагментами угловатых форм, имеющих размеры менее микрона, структу-

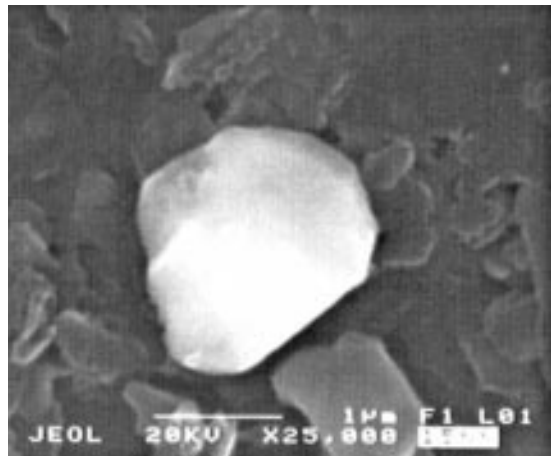
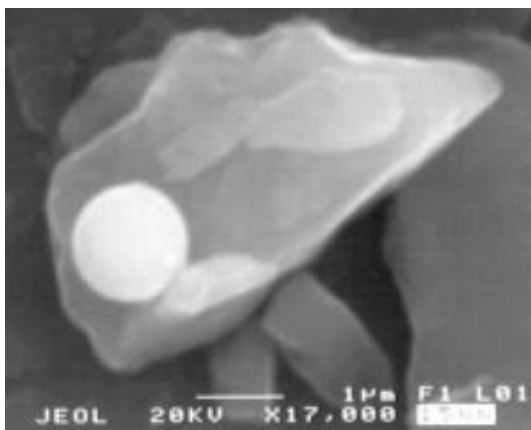


Рис. 2.2.13. Зерно самородного титана (Нигозеро, изображение во вторично-рассеянных электронах)

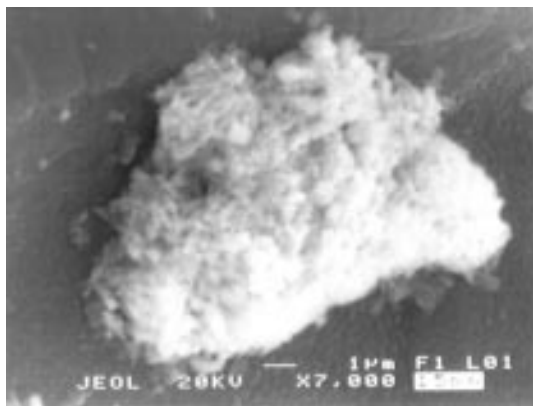


Рис. 2.2.14. Монацитовая фаза (Загогино, изображение во вторично-рассеянных электронах)

ра которых, вероятно, разрушалась под действием излучения радиоактивных элементов (рис. 2.2.14). Можно отметить, что в процессе распада остались только легкие

лантаноиды, а в образцах остальных месторождений редкоземельные элементы нами не были обнаружены (только в шунгите-II на контакте с шунгитом-I месторождения Шуньга найдены актиноиды). В основной массе этих образований регистрируется повышенное содержание Fe (до 50 мас.%). Распределение лантаноидов в данных образованиях неравномерное, концентрируется в зонах размером единицы микрон, причем с их содержанием коррелирует содержание фосфора, что дает возможность предположить присутствие монацитовой фазы ($(La_{0.3}, Ce_{0.5}, Nd_{0.15}, Gd_{0.05})[PO_4]$). Также обнаружены сплавы Fe с Ni (наиболее часто их состав соответствует аваруниту (Ni_3Fe)), отдельные зерна которого достигают размеров 10 мкм), оксиды или карбиды Zn с примесью Cr (2 мас.%), присутствует Sr. Отдельные вены диаметром до нескольких микрон заполнены кремнеземом. Присутствие высокотемпературных сплавов металлов, вероятно, означает следы термального воздействия на углерод Загогинского месторождения.

Выводы

Данное исследование позволило пополнить список диагностированных микроминеральных фаз в высокоуглеродистых шунгитах месторождений Максово, Нигозеро, Шуньга, Чеболакша, впервые описать микроминеральную составляющую шунгитов Загогино. Среди диагностированных фаз оказались индикаторные, которые позволяют сделать предположения об условиях формирования данной породы.

В целом, вероятным представляется влияние на формирование многочисленных минеральных ассоциаций самого процесса структурирования углеродистого вещества шунгитов I типа, которое способствовало агрегации различных элементов в обособленные включения.

2.3. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГРАФИТА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Графит является широко распространенным минералом и используется в многочисленных отраслях промышленности. Его свойства изучались на протяжении многих десятилетий, но и по сей день возникает множество вопросов при анализе природных условий его образования и подборе графитовых материалов с заданными техническими характеристиками. Особое значение до сих пор имеет проблема получения монокристаллического графита. Полученные нами данные позволяют по-новому взглянуть на проблему внутреннего строения и способностей к модифицированию кристаллов графита.

Нами изучен графит из 14 месторождений различных регионов России и мира с применением методов термического и рентгенофазового анализов; атомно-силовой, электронной сканирующей и оптической микроскопии. В результате проведенных исследований установлено явление низкотемпературной перекристаллизации графита при атмосферном давлении.

Наиболее очевидно данный эффект наблюдается при термических исследованиях. При анализе термических характеристик графита, рассматриваются как правило температуры начала, максимума и окончания экзотермического эффекта, связанного с реакцией окисления в процессе его выгорания, происходящего обычно при температурах от 500°C и выше (Блюман и др., 1974; Иванова и др., 1974; Калинин, 1975). Тем не менее, в процессе нагревания в диапазоне небольших температур происходит выделение значительного количества тепла без заметных весовых потерь. При благоприятных термодинамических условиях это выражается на термограммах появлением второго экзотермического рефлекса на кривых ДТА с максимумом 240–350°C (рис. 2.3.1). Установленный температурный эффект связан с образованием в графите ковалентных связей, сопровождающихся выделением большого количества энергии (Глинка, 1983).

Низкотемпературная перекристаллизация при атмосферном давлении была выявлена у графитов всех генетических типов, включая графит из пород амфиболитовой и гранулитовой фаций метаморфизма. Соотношение дифференциальных площадей кривых экзоэффектов, соответствующих перекристаллизации и окислению, для различных графитов неодинаково. Энергия, выделяющаяся в результате первого эф-

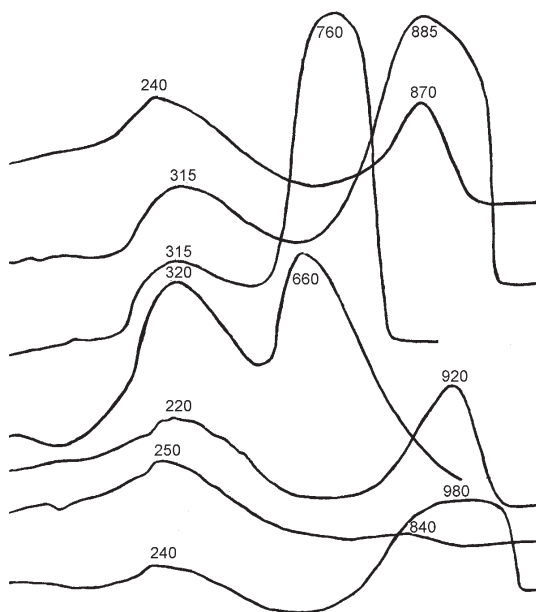


Рис. 2.3.1. Дифференциальные кривые термического анализа разных типов графита

фекта, довольно велика, в ряде случаев она не только сопоставима с энергией процесса выгорания, но и превышает ее.

Следует отметить, что по мере нагревания в атмосфере воздуха нередко участок кривой ДТА, соответствующий перекристаллизации, плавно переходит в кри-

вую окисления. При этом дифференциальная кривая термического анализа не опускается на нулевой уровень вследствие непрерывного выделения тепла. Вероятно, что в таких случаях в каком-то временном интервале эти процессы идут параллельно при постепенном затухании первого и нарастании второго. У перекристаллизованного графита может существенно повышаться температура окончания реакции окисления, максимальное увеличение которой в условиях проведенных экспериментов составило 180°C .

Полученные данные свидетельствуют о том, что масштабность эффекта перекристаллизации очень велика, и в зависимости от типа графита происходит перекристаллизация большой или даже возможно всей массы графитового вещества.

Данное явление носит необратимый характер и при повторном нагревании соответствующий экзотермический эффект не наблюдается.

В результате использования различных термодинамических режимов было установлено, что в процессе перекристаллизации в различных графитах происходит растяжение и сжатие структуры вдоль оси С, раскристаллизация рентгеноаморфного вещества и образование дополнительных углеродных фаз. Для анализа структурных изменений произведена контрольная съемка рентгеновским методом исходных и прошедших термическую обработку образцов графита.

В процессе перекристаллизации в графите с довольно упорядоченной исходной структурой увеличивается базальное межплоскостное расстояние от 0.331 до 0.342 нм. Кроме того, на дебаеграммах происходит исчезновение, появление и изменение относительной интенсивности линий, соответствующих графиту и другим углеродным фазам – алмазу (0.206 нм), лонсдейлиту (0.217 нм), чаоиту (0.305; 0.299; 0.248 нм) (табл. 2.3.1).

Другой образец графита изначально имеет плохо упорядоченную структуру, характеризуется малым набором линий (табл. 2.3.2). В процессе обработки этот графит претерпевает существенные структурные изменения, связанные с повышением степени его кристалличности. Особое внимание следует обратить на то, что после обработки сильно увеличивается относительная интенсивность линии 0.203 нм (до 10 баллов) и линии 0.1058 нм (до 10 баллов), происходящее на фоне появления в наборе линии 0.1262 нм. Последняя, в данном случае, несмотря на имеющуюся близость, разрешена от линии 0.1237 нм, отно-

Таблица 2.3.1

Данные рентгенофазового анализа графита,
прошедшего обработку в разных термодинамических режимах

Исходный графит		Обработанный в режиме I		Обработанный в режиме II	
I, балл	d, нм	I, балл	d, нм	I, балл	d, нм
10	0.331	10	0.337	10ш	0.342
3	0.212	1ш	3.05	4	0.217
2	0.2077	1	0.299	3	0.212
10	0.2010	1	0.248	10	0.206
1	0.1952	2ш	0.207	2	0.1992
4	0.1793	1ш	0.2001	2	0.1823
6	0.1664	3	0.1699	5	0.1701
5	0.1536	8	0.1670	3	0.1566
10	0.1231	2	0.1539	9	0.1243
10	0.1154	4ш	0.1234	10	0.1164
2	0.1139	7ш	0.1158	2	0.1126
3	0.1119	1	0.1119	1	0.1104
2	0.1096	7ш	0.09951	1	0.1059
5	0.1056			6ш	0.09961
10	0.09942				

сящейся к графиту. Данное обстоятельство позволяет предположить образование алмазной фазы в графите после его температурной обработки. Кроме того, после обработки плохо упорядоченного графита произошло не увеличение, а уменьшение базального расстояния до 0.327 нм, что существенно меньше, чем у любого хорошо упорядоченного графита. Это обстоятельство весьма важно, так как по имеющимся сведениям (Уббелоде, Льюис, 1965) эта величина не становится меньше 0.33569 ± 0.00001 нм при нагревании даже до 3600°C .

Далее анализ был продолжен методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, которые также позволили выявить существенные изменения в образцах графита. Исследования структурно-морфологических особенностей исходных и обработанных графитов были проведены в свежих сколах параллельных $\{002\}$, полученных непосредственно перед съемкой.

Таблица 2.3.2

Данные рентгенофазового анализа одного из типов графита

Исходного		Обработанного	
I, балл	d, нм	I, балл	d, нм
10	0.337	10	0.327
1	0.204	4	0.213
1	0.1233	10	0.203
1	0.1156	2ш	0.196
		5	0.1758
		5	0.1688
		6	0.1677
		8	0.1666
		8	0.1541
		3	0.1321
		3	0.1262
		10	0.1237
		3	0.1168
		4	0.1141
		5	0.1000
		2	0.1122
		10	0.1058
		4	0.09941

Изображения поверхностей скола методом сканирующей электронной микроскопии отчетливо демонстрируют, что после термической обработки сколы выглядят ровнее, а в определенных термодинамических режимах образуются абсолютно ровные поверхности (рис. 2.3.2).

С помощью атомно-силовой микроскопии было установлено, что в разных термодинамических режимах внутри пластинок графита могут образовываться объекты размером до 0.5 мкм, имеющие изометричную, вытянутую, гексагональную, кубическую, октаэдрическую и другие кристаллические формы (рис. 2.3.3), а также абсолютно ровные поверхности с характерными изломами, которые не наблюдаются в исходном графите. Морфология поверхности скола обработанного графита проявляет в ряде случаев существенное сходство с некоторыми характерными элементами поверхности кристаллов кимберлитовых и метаморфических алмазов (рис. 2.3.4).

Изучение особенностей излома слоев графита показало, что в обработанных графитах происходит нарушение упорядоченности графита вдоль оси C , связанное с расщеплением слоев графита и образованием предположительно линейных или бесформенных зон с sp^3 -углеродом (т.е. алмазоподобным углеродом) (рис. 2.3.5). Модель образования подобных зон была предложена в 1994 году А. Балабаном, Д. Клейном и К. Фолденом (Balaban et al., 1994).

Таким образом, полученные данные в совокупности позволяют утверждать, что в условиях определенных термодинамических режимов графит претерпевает перекристаллизацию в диапазоне до $500^\circ C$ при атмосферном давлении. В то время как было известно, что твердофазная кристаллизация углеродистого вещества из полуморфного

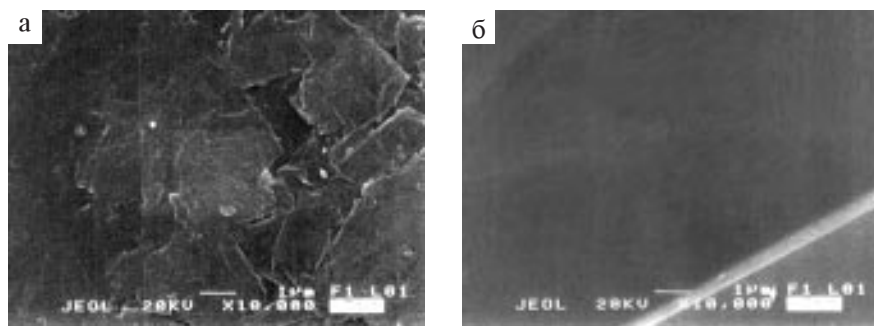


Рис. 2.3.2. Морфология свежего скола параллельного $\{002\}$ графита: а) необработанного, б) прошедшего термическую обработку

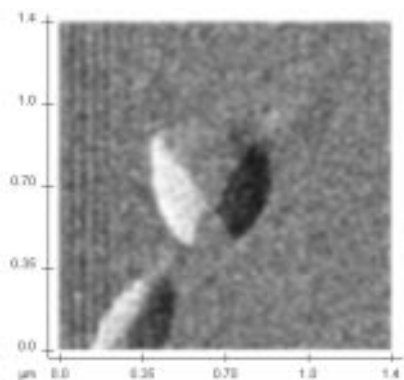


Рис. 2.3.3. Объекты октаэдрической и вытянутой формы в обработанном графите

состояния в графит предполагает воздействие температур от 1200 до 2000°C (Уббеллоде, Льюис, 1965).

Явление низкотемпературной перекристаллизации характерно для всех генетических типов графита, включая графит амфиболитовой и гранулитовой фаций метаморфизма и должно учитываться при оценке параметров образования природного графита. Поскольку графит в ряде случаев используется в качестве минерала индикатора термодинамических условий метаморфических процессов (Блюман и др., 1972; Блюман и др., 1974; Мельник и др., 1975), соответствующие способы анализа фации метаморфизма пород нужно использовать с большой осторожностью.

Учитывая масштабность происходящей перекристаллизации, мы предполагаем, что исходный графит, несмотря на видимую совершенность кристаллов, характеризуется наноблочным строением, которое не удастся пока выявить применяемыми методами.

Происходящие при перекристаллизации структурные изменения в зависимости от типа графита связаны с растяжением или сжатием

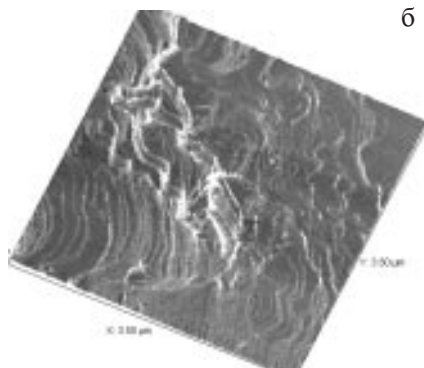
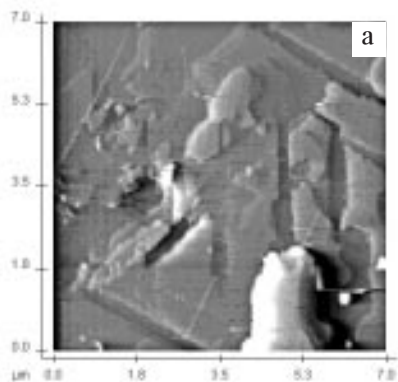


Рис. 2.3.4. Свежие сколы обработанного графита: а) с обратнo-параллельными тригональными выколами, б) с извилисто-зазубренными краями

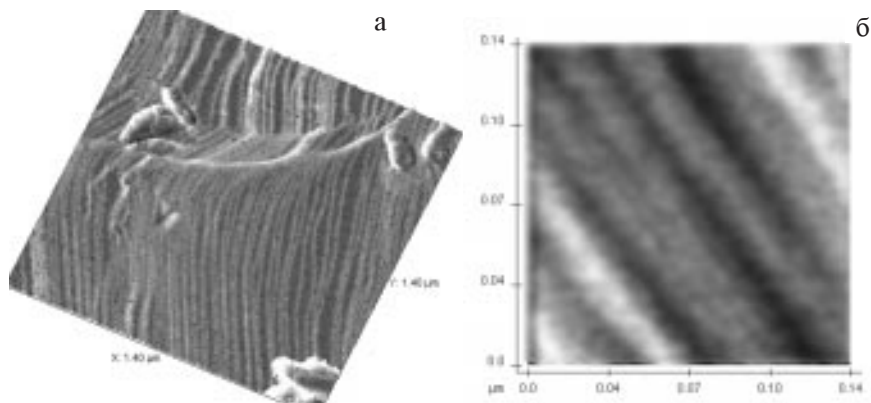


Рис. 2.3.5. Участок поверхности свежего скола обработанного графита: а) с расщепляющимися слоями, б) участок расщепляющегося слоя при большом увеличении

структуры вдоль оси C , а также с увеличением степени кристалличности, появлением дополнительных структурных элементов, вероятно связанных с образованием других углеродных фаз типа чаоита, лонсдейлита и алмаза.

Кроме структурных элементов, фиксируемых рентгеновскими методами и обладающими определенным масштабным ограничением (не менее 1000 нм), мы предполагаем наличие в термически обработанных образцах наноразмерных зон с алмазоподобным углеродом.

Установленное явление должно учитываться при использовании графита в технических целях и при модифицировании свойств графитовых материалов и может быть положено в основу создания новых малоэнергоёмких технологий углеродных материалов с заданными физическими характеристиками и синтеза углеродных модификаций.

2.4. МИКРОСТРУКТУРА СИДЕРИТОВ КОНКРЕЦИОННОГО ТИПА

При изучении структуры породы, отражающей условия и механизм ее формирования, большое значение имеет рассмотрение особенностей отдельных структурных элементов, т.е. микроминеральных частиц, зерен и их ассоциаций, которые определяют ее природную дисперсность.

С целью получения морфометрической информации о формировании микроструктур в условиях диагенетического преобразования осадка были проанализированы растрово-электронно-микроскопические изображения образцов сидеритов морского и пресноводного генезиса юрского возраста. Исследование проводилось с помощью РЭМ JSM-6400 с энергодисперсионным спектрометром фирмы “Link” и волновым спектрометром фирмы “Microspec”. Объекты исследования представляли собой свежие сколы образцов и аншлифы, напыленные углеродом. Анализ морфометрических характеристик и химико-минералогического состава позволил выявить несколько структурных элементов в сидеритовых конкрециях.

Конкреционные образования чаще являются полиминеральными, состоящими из большого числа различных карбонатов. Из-за широко развитого изоморфизма их химический состав весьма разнообразен (Осипов и др., 1989). Среди минералов наиболее распространены Са-Mg-сидерит, Са-сидерит, Mg-Са-сидерит (табл. 2.4.1). Рентгеноструктурные исследования показывают хорошую окристаллизованность и структурную упорядоченность фаз (основные рефлексы 2.79, 2.80, 2.81, 2.82 Е). Рентгенограммы свидетельствуют о наличии более одной фазы в их составе. Увеличение содержания СаСО₃ свыше 17 %, по данным фазового анализа, приводит к образованию свободного кальцита (рефлекс 3.02 Е), что согласуется с ограниченностью изоморфного замещения в решетке сидерита.

Электронно-микроскопические исследования показывают, что карбонаты представлены микрокристаллами, имеющими вид ромбоэдров (рис. 2.4.1). Контуры ромбоэдрических кристаллов четкие, размеры от 2 до 10 мкм. Встречаются также частицы карбонатов с изометрично-пластинчатой формой (рис. 2.4.2) и еще менее четкими очертаниями кристаллов.

Нередко наблюдается зональность кристаллов карбонатов. Центральная часть зерен характеризуется относительно более высоким содержанием кальция. От центра к краю концентрация кальция резко снижается, а железа несколько повышается.

Диагностика примесных минералов, терригенных и акцессорных, рентгенографическим методом затруднена, поэтому чаще всего их присутствие устанавливают посредством РЭМ и микронзондового рентгеноспектрального анализа (Растровая электронная микроскопия..., 1984).

Табл. 2.4.1

Микрозондовое определение карбонатных минералов в конкрециях

№ образца	Количество микроанализов	Пределы содержания катионов				Минерал
		Fe	Ca	Mg	Mn	
1	2	0.83	0.07–0.10	0.05–0.08	0.01–0.02	Mg-Са-сидерит, Са-сидерит
2	3	0.75–0.77	0.12–0.15	0.08–0.11	0.01–0.02	Са-Mg-сидерит
3	4	0.77–0.81	0.06–0.13	0.08–0.11	0.00–0.02	Са-Mg-сидерит
4	4	0.83–0.89	0.03–0.11	0.00–0.04	0.01–0.12	Са-сидерит, Mn-сидерит
5	4	0.90–0.93	0.05–0.08	0.01–0.02	0.00–0.01	Сидерит, Са-сидерит
6	2	0.90–0.91	0.03–0.07	0.00–0.02	0.02–0.03	Сидерит
7	4	0.82–0.88	0.06–0.12	0.01–0.02	0.04–0.08	Са-Mn-сидерит, Са-сидерит
8	5	0.76–0.81	0.06–0.14	0.07–0.12	0.02–0.03	Mg-Са-сидерит, Са-Mg-сидерит
9	4	0.78–0.80	0.10–0.12	0.08–0.09	0.01–0.01	Са-Mg-сидерит
10	2	0.89–0.94	0.02	0.00–0.01	0.05–0.08	Сидерит, Mn-сидерит

Места отбора: 1, 2 – глины и пески, в 2 км к югу от с. Ягдор; 3, 4 – глины и алевролиты, с. Каргорт; 5, 6, 7 – глины песчанистые, с. Морово; 8, 9 – глины, с. Вотча; 10 – пески, р. Ягул.

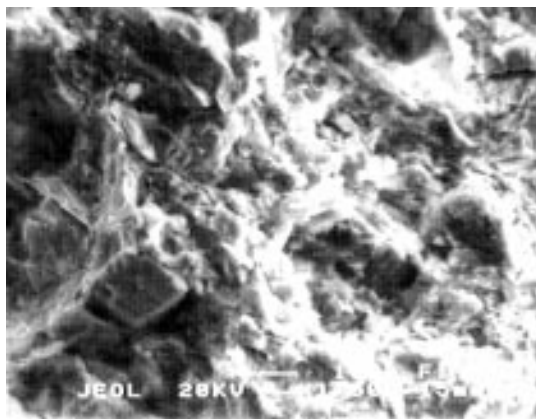


Рис. 2.4.1. Строение глинисто-сидеритовой конкреции. Ромбоэдрическая форма выделения карбонатов. Остаточная ячеисто-матричная структура глинистого вещества конкреции. Волжский ярус. Береговое обнажение. Бассейн р. Сысолы в 2 км к югу от д. Ягдор. Сканирующий электронный микроскоп

Глинистое вещество, преимущественно представленное монтмориллонитом, обычно наблюдается в виде ультрамикроагрегатов и микроагрегатов сложной морфологии, размер которых, как правило, не превышает 10 мкм. На некоторых участках наблюдается сохранение высокопористой микроструктуры ячеисто-матричного типа (рис. 2.4.1).

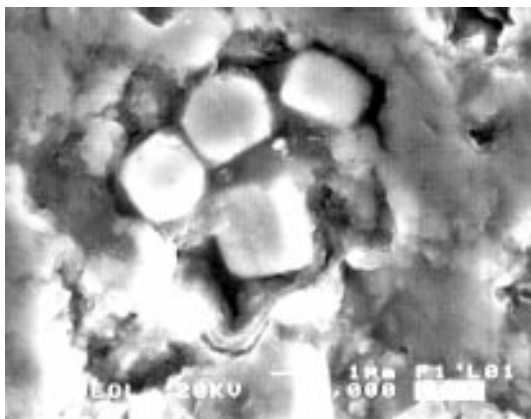
Терригенные минеральные зерна в конкрециях представлены обломками кварца, слюды, полевого шпата. Преобладают изометричные зерна кварца различной окатанности и сохранности. Размер зерен колеблется от 10 до 20 мкм. На РЭМ-изображениях частицы слюды имеют вид удлинённых или изометричных пластинок, длина которых достигает 30 мкм.

В качестве второстепенных конкрецьеобразующих минералов определяются родохрозит, кальцит, анкерит. Встречаются зерна монацита, хромита, ильменита, измеряемые единицами



Рис. 2.4.2. Выделения пластинчатого Mg-Са-сидерита на стенках полости. Келловей. Береговое обнажение. Бассейн р. Сысолы у д. Каргорт

Рис. 2.4.3. Кубическая форма выделения пирита в сидеритах конкреционного типа. Средняя юра. Карьер у д. Морово



мкм. В сидеритах нередко включения аутигенного пирита в виде кубических кристаллов (рис. 2.4.3). Частицы пирита также образуют глобулярные микроагрегаты

от 1 до 4 мкм в диаметре (рис. 2.4.4–2.4.5). Как единичные включения встречаются остатки микрофлоры и микрофауны различной степени сохранности. Последние обычно представлены карбонатами. Наблюдаются изометричные и анизометричные микропоры шириной не более 5 мкм.

Электронно-микроскопические исследования выявили особенности микроморфологии железо-карбонатных минералов, входящих в состав конкреционных образований.

Таким образом, установлены ромбоздрическая форма зарождения и пластинчатая форма перекристаллизации отдельных минеральных частиц. Обнаружена фазовая неоднородность состава конкреций. Установлены два морфологических типа пирита, характеризующихся определенными типоморфными признаками. Пирит первой

генерации представлен мелкозернистой разновидностью, выделения которой состоят из глобулярных скоплений,

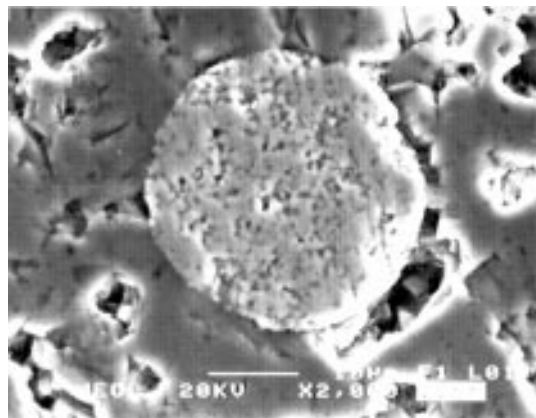


Рис. 2.4.4. Глобулярное выделение пирита – белое, оконтуренное кристаллически зернистым карбонатом – серое. Келловей. Береговое обнажение. Бассейн р. Сысолы у д. Вотчи

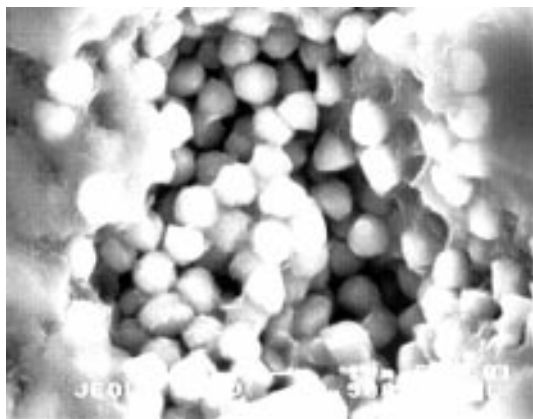


Рис. 2.4.5. Полость, выполненная глобулярным пиритом. Келловей. Береговое обнажение. Бассейн р. Сысолы у д. Вотчи

ровклучений в конкрециях позволили уточнить формы нахождения примесных элементов фосфора, титана, хрома, марганца, свинца, РЗЭ.

второй генерации соответствуют скопления кристаллически-зернистого пирита, как правило, кубической формы. Обнаружение и диагностика совокупности мик-

2.5. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МИКРОСФЕРОИДЫ В ЖИЛЬНОМ КВАРЦЕ АРХЕЙСКИХ КОМПЛЕКСОВ КОЛЬСКОЙ СВЕРХГЛУБОКОЙ СКВАЖИНЫ (КСГС)

Одним из впечатляющих достижений применения высокоразрешающей электронной микроскопии и микрозондовой аппаратуры при изучении пород и минералов является обнаружение микронных сфероидных выделений самородных элементов как в открытых осадочно-гипергенных, так и в закрытых эндогенных магматических образованиях. Вопрос об их происхождении до сих пор остается дискуссионным (Гамянин, Жданов, 1999). По мнению В. С. Урусова, В. Л. Таусона и В. В. Акимова (1997) часто предполагаемое техногенное происхождение дисперсных частиц противоречит их нахождению в окислительных или открытых средах. Частицы микронных размеров легко окисляемых самородных металлов вряд ли могли бы сохраняться длительное время без специфических когерентных защитных оболочек, формирование которых происходит, скорее всего, в микропорах пород и минералов. Термодинамический анализ дисперсных систем показывает, что для формирования микросфероидов самородных элементов обычно постулируемое наличие восстановительной среды не является обязательным условием. Возможен

механизм их формирования за счет агрегации дефектов кристаллической решетки минерала, подверженного длительным пластическим деформациям, радиации и другим физическим воздействиям. Хорошо известно формирование окрашивающих микровыделений металлического натрия размером не более 0.4 мкм в кристаллах каменной соли. Подобные окрашивающие коллоидные частицы в щелочных галогенидах образуются как в природе, так и в лабораторных условиях в результате агрегатизации одиночных анионных вакансий под действием ионизирующей радиации в комбинации с термобарическими воздействиями (Пшибрам, 1959).

Микросферические образования с высоким содержанием металлов обнаружены нами с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6400 (Jeol) с энергодисперсионной приставкой Link в кварце из пегматоидов, располагающихся на глубинах 10.4–10.6 км архейской части разреза КСГС. Исследованный образец кварца полупрозрачен, имеет “перламутровый” отблеск, интенсивно разлистован. На глубинах 9.5–11.0 км проявлена самородная минерализация, которая в основном приурочена к микротрещинам в гнейсах и амфиболитах. Здесь были обнаружены самородные золото в виде чешуек и зерен, железо в виде крупных округлых включений (0.5–1.0 мм), тонкодисперсные олово и кадмий, зерна кремния, графит, частицы интерметаллидов (Кольская сверхглубокая, 1998).

На сколах образца кварца нами обнаружены сложные системы линейных дислокационных нарушений, проявленных в характерном псевдопериодичном ступенчатом рельефе поверхностей открытых трещин и свежих сколов (рис. 2.5.1). По крайней мере, две системы ортогональных ступенек с периодами в 4–8 и 0.5–1 мкм могут обусловить перламутровые оптические эффекты кварца. Поверхность трещин в кварце обильно покрыта пленками соли (KCl), остатками буровых растворов (барит, каолинит). На свежих сколах кварца обнаруживаются многочисленные изометричные поры микронного и субмикронного размеров (рис. 2.5.2). В одном случае зафиксировано высвобожденное из поры включение фосфатного состава (рис. 2.5.3). В нем присутствуют 60% P_2O_5 и 1.5% SO_3 , 17% Fe_2O_3 , 13% CaO , 8.5% MnO , 5.4% ZnO , 0.8% CuO , 7.2% K_2O (без учета фонового SiO_2 -компонента и нормировки суммы оставшихся минералов к 100%). Вероятная минеральная фаза – графтонит $(Fe,Mn,Ca)_3(PO_4)_2$. Вскрытие включения произошло, возможно, в результате вакуумирования образца.

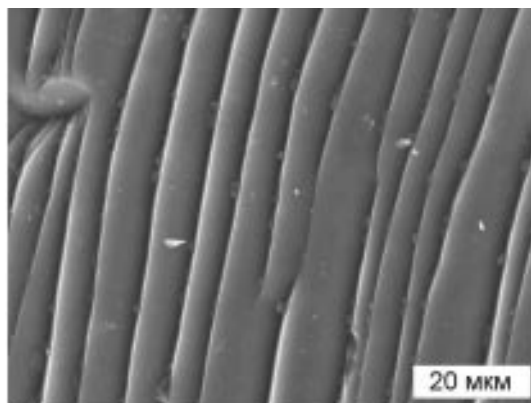
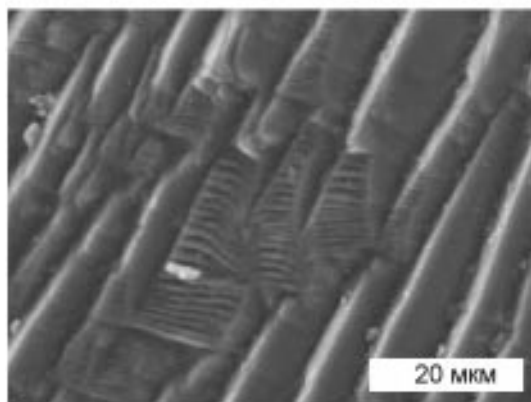


Рис. 2.5.1. Системы линейных нарушений “перламутрового” кварца из разреза КСГС



При просмотре поверхности сколов кварца на электронном микроскопе в режиме упруго-отраженных электронов выявляются микронные сфероиды, обладающие четким “металлическим” контрастом. Во всех случаях размер сфероидов (< 2 мкм) слишком мал для количественных микрозондовых анализов, вследствие большого вклада окружающей SiO_2 -матрицы из-за недостаточной локальности области генерации электронным зондом рентгеновского

излучения, а также рельефных и теневых эффектов на анализируемом препарате. Поэтому абсолютные значения определенных составов в пересчете на оксиды довольно условны (табл. 2.5.1). Вклад кремнезе-

Рис. 2.5.2. Микропоры на поверхности свежего скола кварца. Светлые выделения – барит буровых растворов

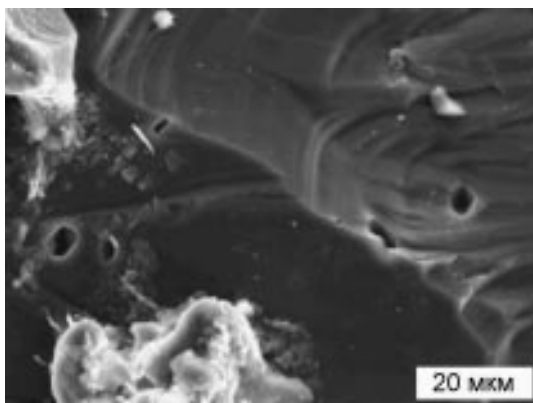


Рис. 2.5.3. Фосфатное включение, вскрытое при вакуумировании препарата кварца



ма растет с уменьшением диаметра анализируемого сфероиды. В интервале диаметра сфероидов 0.8–1.7 мкм зависимость линейна:

$$C_{\text{SiO}_2}(\%) = 100 - k \cdot d, \quad (2.5.1)$$

где d – диаметр включения в мкм, $k = 49 \pm 2$, $\chi^2 = 20$. При диаметре сфероиды больше 2 мкм влияние на определяемый состав окружающей матрицы должно быть малым. Можно полагать, что определяемые микрозондом количества кремнезема в проанализированных нами

Таблица 2.5.1

Микрозондовые анализы и размер микронных сфероидов в кварце КСГС

Компоненты, %	Диаметр, мкм			
	1.5	1.7	1.1	0.8
SiO ₂	32.5	13.3	42.4	60.3
	Ni-Fe	Nd-La-Ce-Fe	Fe-Nd-La-Ce	
Al ₂ O ₃	–	–	–	
CaO	–	–	1.1	
MnO	–	–	–	–
Fe ₂ O ₃	99.5	43.6	15.6	6.4
NiO	0.5	–	–	–
La ₂ O ₃	–	19	23.3	31.5
Ce ₂ O ₃	–	28.1	49.0	45.6
Pr ₂ O ₃	–	–	–	–
Nd ₂ O ₃	–	8.7	11.0	15.7
K ₂ O	–	0.6	–	0.8

Примечание. Сумма миналов приведена к 100%, SiO₂ отнесено к окружающему включению кварцу.

сферических включениях почти полностью относятся к кварцевому фону.

На поверхности открытых трещин обнаружены микронные сферические выделения с “металлическим” контрастом, в составе которых кроме кремния, диагностируется только железо и небольшое количество никеля. На наш взгляд, велика вероятность их образования в процессе бурения, поскольку в ассоциации с ними постоянно присутствуют минералы буровых растворов. Однако, был также обнаружен железистый сфероид, расположенный, по-видимому, в исходно закрытой микронной полости, образованной пересекающимися дислокационными плоскостями, для которого не исключено эндогенное происхождение (рис. 2.5.4). Его состав приведен в таблице. На сколах обнаружены также железистые сфероиды со значительной долей Ce, La, Nd, выделения редкоземельных элементов с преимущественным вкладом Ce и относительно небольшой долей железа (табл. 2.5.1, рис. 2.5.5). Один из редкоземельных сфероидов интересен тем, что он, по-видимому, частично погружен или находится под поверхностью кварца, что проявляется в размытости изображения, диффузности визуализированных гра-

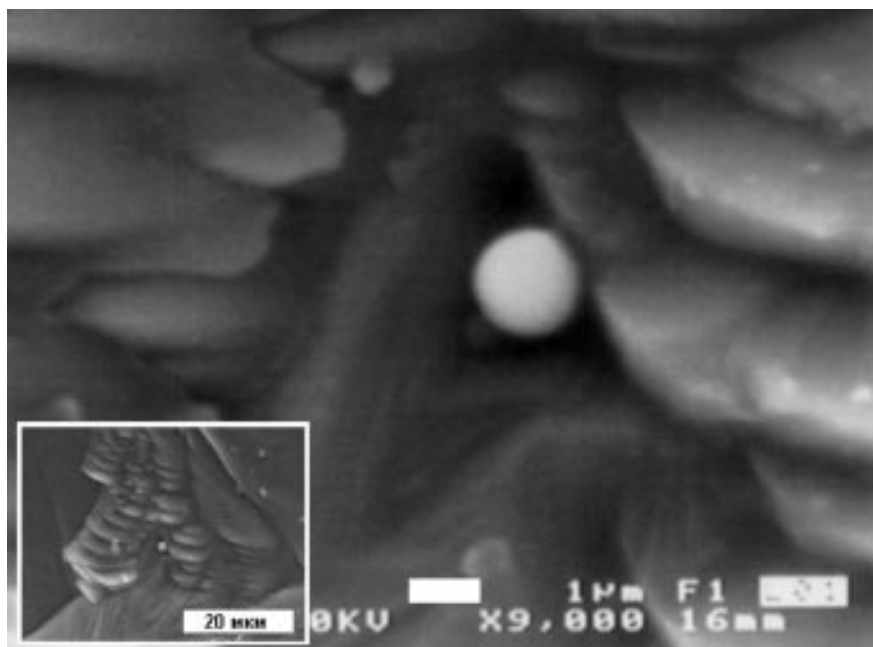


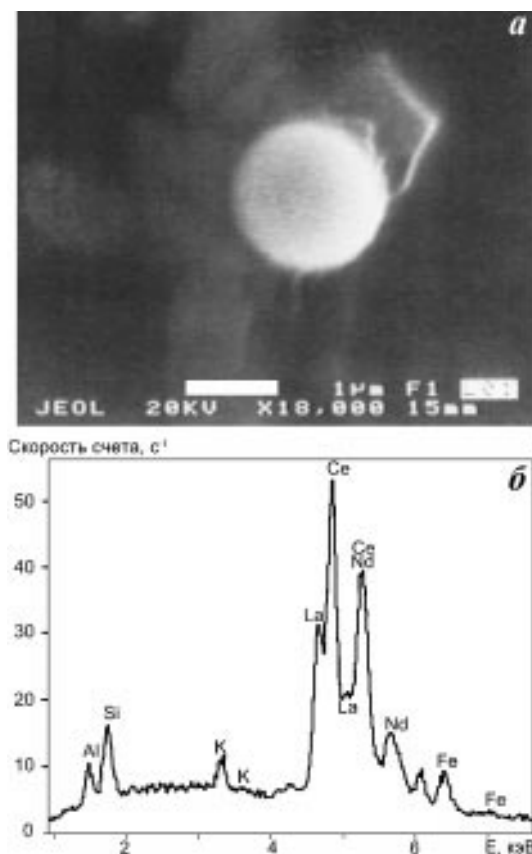
Рис. 2.5.4. Железистый сфероид в закрытой полости кварца

Рис. 2.5.5. Редкоземельное Fe-Nd-La-Ce сферическое выделение на поверхности скола (а) и их рентгеновский энергодисперсионный спектр (б)

ниц включения (рис. 2.6.6). Состав этого сфероида аналогичен редкоземельным частицам, локализованным на поверхности скола. Обнаружение редкоземельного сфероиды, погруженного в минерал-хозяин, является свидетельством нетехногенного происхождения данных образований.

Во вмещающих биотит-плагиоклазовых гнейсах архейской части разреза КСГС до 1.3–1.7 кларка повышены концентрации лантана и церия, что связывается с наличием в породе акцессорного ортита $(Ca, Fe^{2+}, Ce, La, Na)_2(Al, Fe^{3+}, Mn, Be, Mg)_3(SiO_4)(Si_2O_7)OH$ (Кольская сверхглубокая, 1984; Магматические и метаморфические комплексы..., 1986). Выявленные нами редкоземельные микрообразования вряд ли относятся к данной минеральной фазе, поскольку в них незначительно содержание кремнезема: с вычетом фона по уравнению (2.5.1) не более 6 %.

В интервале глубин разреза КСГС, которому принадлежит изученный образец, интенсивно развиты наложенные процессы бластомилонитизации с проявлением форм пластичных деформаций, складок волочения, зеркал скольжения. Вдоль плоскостей дислокаций пород развиты такие динамометаморфические минералы как фибролит, силлиманит, переотложенные биотит, мусковит, в том числе своеобразный полупрозрачный раслистованный кварц с “перламутровым” отблеском.



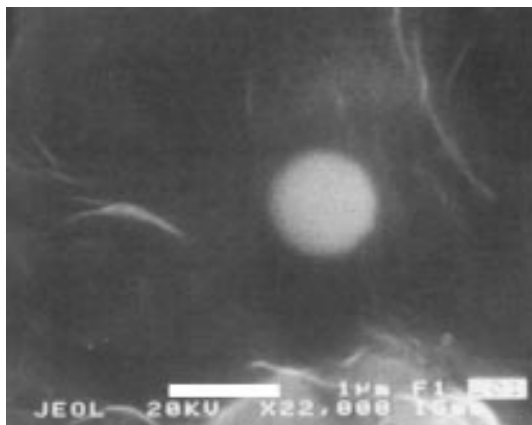


Рис. 2.5.6. Редкоземельный сфероид в глубине кварцевой матрицы

Возможно, сфероидные частицы в таком кварце также являются динамометаморфическими образованиями.

Отметим, что близкие по составу, форме и размерам включения вслед за описанными находка-

ми были обнаружены в фуксите золотоносных объектов Приполярного Урала (Шумилов, Осташенко, 1999). Любопытно, что как и в нашем случае, редкоземельные сфероиды не были отнесены к присутствующему в породах ортиту. Возможно, редкоземельная минерализация в виде микронных сфероидов является распространенной формой концентрирования данных элементов в различных геологических процессах и требует систематического изучения.

2.6. ТОНКОДИСПЕРСНЫЕ МАРГАНЦЕВЫЕ РУДЫ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА И ТИМАНА

В последнее время значительно возрос интерес марганцевым рудам кор выветривания. Это связано с тем, что с данным типом руд связаны повышенные концентрации ряда элементов, в частности кобальта. На северо-востоке европейской части России выявлены значительные ресурсы марганцевых руд, слагающих коры выветривания. Нами исследовались минералогия, химический состав и структурные особенности марганцевых минералов кобальтоносных кор выветривания Надотинского рудопроявления Кожимско-Лемвинского района и Светлинской площади Среднего Тимана.

Проблема изучения особенностей марганцевых минералов кор выветривания представляется важной, поскольку они чаще всего представлены тонкодисперсными слабоупорядоченными фазами с неустойчивыми структурами и взаимными структурными трансформациями.

Кобальтоносные коры выветривания Надотинского рудопроявления относятся к корам сиалитно-железистого, сифферитного, сифферитно-аллитного составов. Субстратом для их формирования служили песчано-сланцевые образования нижнего и среднего девона Елецкой зоны. Кобальтоносные руды представлены желто-бурыми или коричневыми гетит-лимонитовыми глинистыми массами с обломками марганцевых железняков. Содержание MnO – от 3 до 46 %; Fe_2O_3 – от 5 до 40 %; Al_2O_3 – от 4 до 33 %; TiO_2 – 0.1–0.46 %; MgO – 0.28–1.88 %; P_2O_5 – 0.12–0.52 %. Минералогический и структурный анализы проводились для образцов, подвергнутых предварительной технологической обработке, в результате которой пробы разделялись на классы по размерности и фракции по магнитности. Результаты дифрактометрического анализа показали, что фазовый состав выделенных классов и фракций в качественном отношении практически одинаков. По минеральному составу нами было выделено девять основных фаз: Co-Ni асболоан, рентгеноаморфная фаза марганца, литиофорит, гиббсит, гетит, лепидокрокит, гематит, кварц и иллит (Кунц и др., 1996). По данным дифрактометрических и электронно-микроскопических исследований, кобальт не образует собственных минеральных фаз, а входит в состав марганцевых соединений, главным образом в Co-Ni асболоан в виде структурной единицы, образуя слои Со-октаэдров и реже в литиофорит в виде изоморфной примеси, а также в рентгеноаморфные фазы марганца. Распределение кобальта в марганцевых минералах обычно равномерное. На рис. 2.6.1 представлена глобулярная форма выделения Co-Ni асболоана и распределение основных элементов по зерну, на рис. 2.6.2 – рентгеноаморфная фаза марганца с примесью гетита, на рис. 2.6.3 – агрегат гиббсита и литиофорита.

Марганцевые руды Светлинской площади связаны с корами выветривания девон-палеогенового возраста, развитыми по карбонатным породам рифейского субстрата. Верхняя зона коры выветривания представлена пластами пестроцветных каолиновых глин мощностью до 30 м. Глинистая масса умеренно жирная, пластичная, плотная с чередованием тонких прослоев (1–5 мм) серого, селеновато-серого, желтовато-коричневого, голубого цветов. Содержание MnO в таких прослоях составляет 0.97–3.68 %. Начиная с глубины 21 м появляются включения пород обогащенным марганцем. Марганцовистые включения встречаются в виде темно-бурых до черного цвета пятен диаметром 3–5 см, линз и слоев мощностью до 20 см. Содержание MnO в этих зонах достигает 9.82 %. С возрастанием глубины глинистая пач-

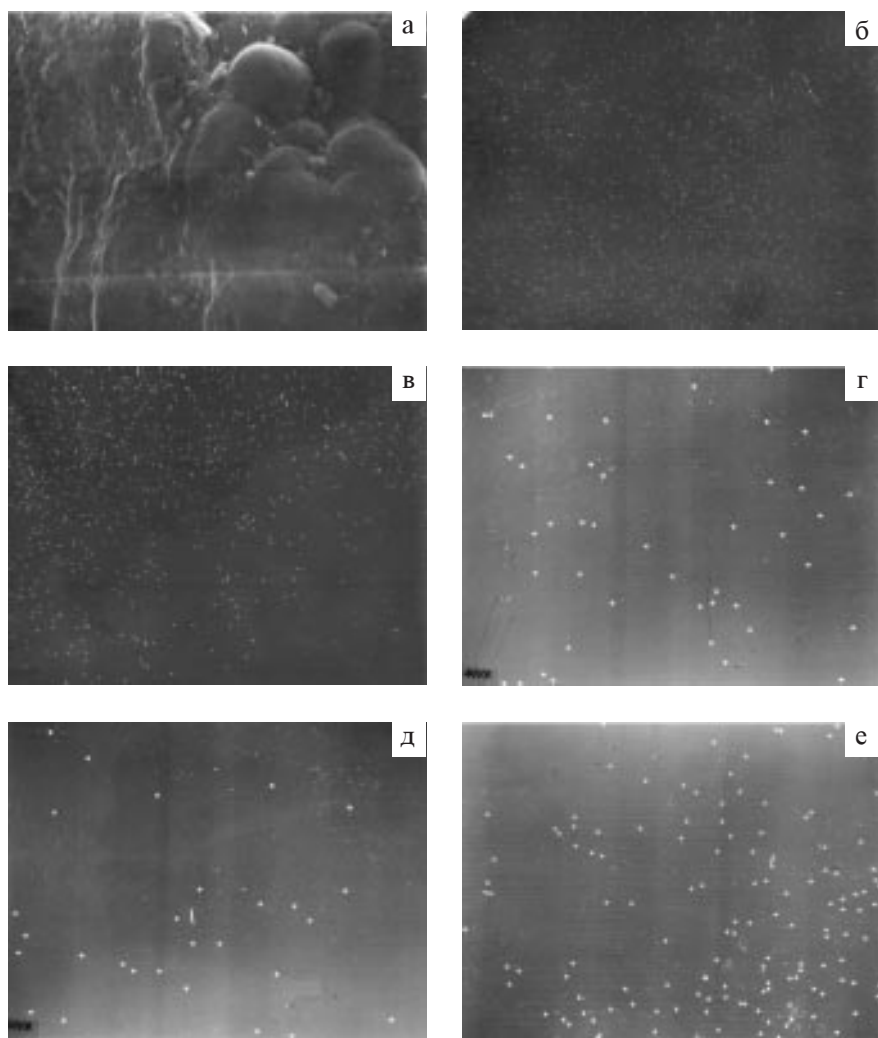


Рис. 2.6.1. Глобулярные выделения Co-Ni асболана: а – общий вид исследуемого участка; б – марганец; в – железо; г – кобальт; д – никель; е – алюминий

ка переходит в более плотные и темноокрашенные породы сиаллитного состава. Эта зона отличается включениями большого количества железистого щебня, содержание которого может достигать 40–60 %. В сиаллитовой зоне резко возрастает концентрация марганецсодержащих включений и прослоев. Чаще всего обогащенные марганцем по-

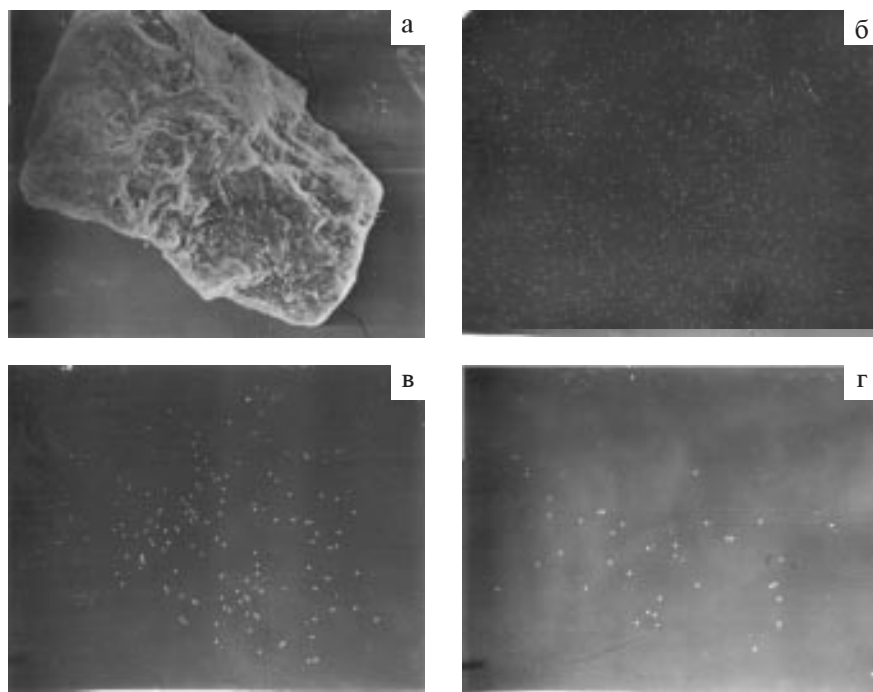


Рис. 2.6.2 Рентгеноаморфная фаза марганца с примесью гетита: а – общий вид; б – марганец; в – железо; г – кобальт

роды образуют линзы мощностью до 20–30 см. Пограничная область между марганцевыми линзами и сиаллитом выполнена темно-бурыми суглинками с содержанием MnO порядка 9 %. Содержание MnO в самих линзах достигает 20.5 %. Кора выветривания развивается по доломитам. Встречаются как неизменные доломиты, так и перекристаллизованные. Неизменные доломиты мелкозернистые, весьма плотные, серые с темно-серой полосчатостью. Измененный доломит интенсивно насыщенный охрой, темно-коричневого цвета, кавернозный, с прожилками кристаллического кальцита и отдельными участками (по плоскости скольжения) черного цвета. Часто по трещинам перекристаллизованного доломита развивается гематит. В ряде случаев обнаружены сульфиды.

По результатам рентгеновского анализа в составе кор выветривания установлено два вида марганцевой минерализации: псиломелан-вад с высоким содержанием рентгеноаморфной фазы (шоколадные

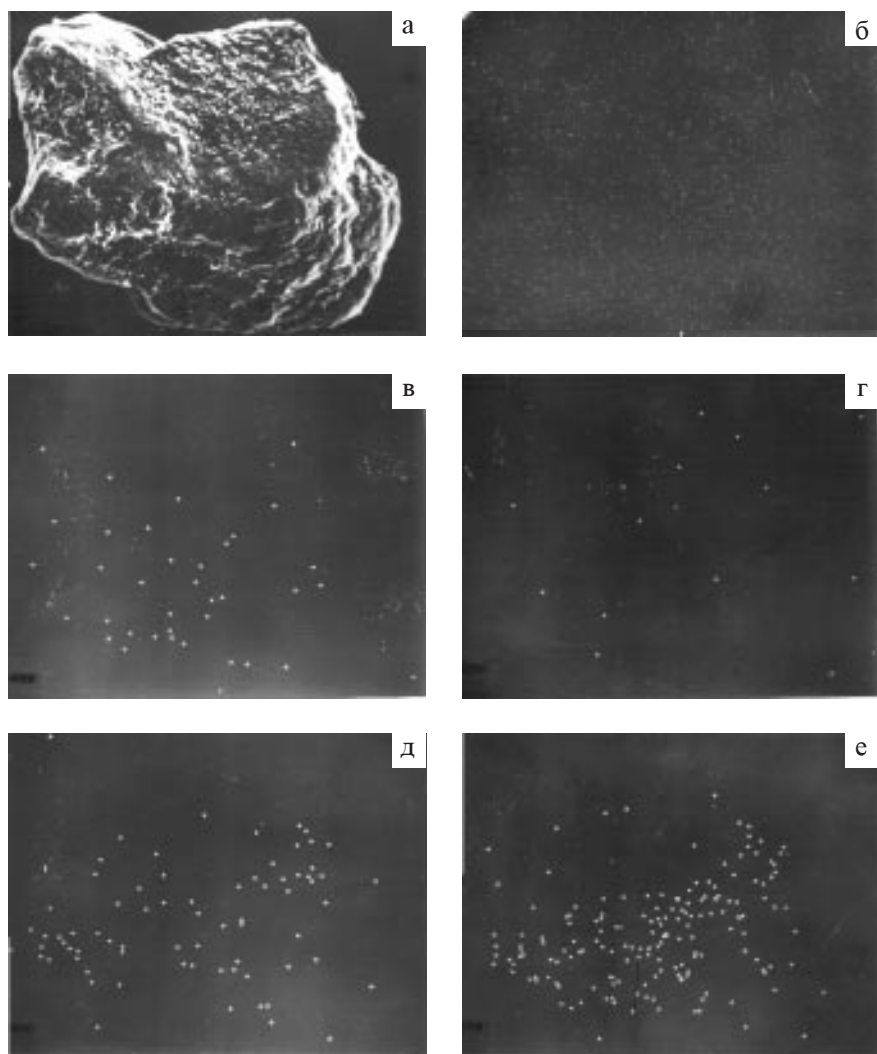


Рис. 2.6.3. Агрегат гиббсита и литиофорита: а – общий вид; б – марганец; в – железо; г – кобальт; д – алюминий, е – кремний

глины) и гетит-пирролюзитовый тип, представленный массивными, хорошо окристаллизованными рудами. Согласно данным химического анализа, повышенные концентрации марганца (MnO до 43.7 %) связаны с гетит-пирролюзитовыми рудами. Сопоставление результатов химического анализа кобальтоносных кор выветривания Надотинского

рудопроявления и кор выветривания Среднего Тимана показало, что по содержанию MnO эти руды одинаковы. Отличие состоит в концентрации цветных металлов (Co , Cu , Ti , Ni). Содержание вышеуказанных элементов в тиманских рудах существенно ниже, чем в надотинских. Однако, в ряде образцов со Среднего Тимана отмечаются повышенные концентрации кобальта, сопоставимые с его содержанием в кобальтоносных корах выветривания.

Для уточнения диагностики тонкодисперсных марганцевых минералов дополнительно исследовались фазовые трансформации при высокотемпературном нагреве. Однотипная структурная основа (совокупность Mn^{+4} -октаэдрических слоев) минералов марганца приводит к близости их рентгенометрических данных, что, во-первых, существенно затрудняет их идентификацию и, во-вторых, благоприятствует широко распространенным среди минералов этого типа твердофазовым превращениям, возникающим при потере воды в результате старения вещества. Применение высокотемпературного нагрева в комплексе с дифрактометрической съемкой позволяет в значительной мере уточнить диагностику оксидов марганца, так как их трансформационные процессы существенно отличаются друг от друга. Изучение структурных переходов оксидов марганца также важно, поскольку дает ключ для понимания процессов перехода вещества из некристаллического состояния в кристаллическое, в природе они существуют как в том, так и в другом виде, а также позволяет установить влияние временного фактора на преобразование структуры вещества. Структурно-трансформационный анализ имеет и важное практическое значение, поскольку на его основе становится возможной разработка оптимальных способов обогащения и переработки тонкодисперсных руд, а также открываются перспективы для синтеза новых фаз, возможно с заранее заданными свойствами.

По структурным особенностям все оксиды марганца подразделяются на три основных типа: 1 – минералы со слоистой и псевдослоистой структурой (вернадит, бернессит, бузерит); 2 – минералы с гибридной структурой (асболан); 3 – минералы с туннельной структурой (пирролюзит, псиломелан, криптомелан, тодорокит). В слоистых минералах структурная основа одна – октаэдрические Mn^{+4} -слои (рис. 2.6.4а). Различия минералов связаны с особенностями строения межслоев (Чухров и др., 1989). Минералы с гибридной структурой характеризуются упорядоченно или неупорядоченно чередующимися в направлении оси с слоями разного состава и строения (рис. 2.6.4б). В них ду-

мерно-непрерывные слои одного типа сосуществуют с дефектными (островковыми) слоями другого типа. В марганцевых минералах с туннельной структурой цепочки соединенных ребрами октаэдров складываются в ленты. Между собой ленты соединяются вершинами октаэдров в трехмерные каркасы, в результате чего в структуре образуются туннели. Отличие туннельных структур различных минералов друг от друга состоит в различной ширине составляющих октаэдрических лент (рис. 2.6.4в). Для преобразования межслоевого пространства и изме-

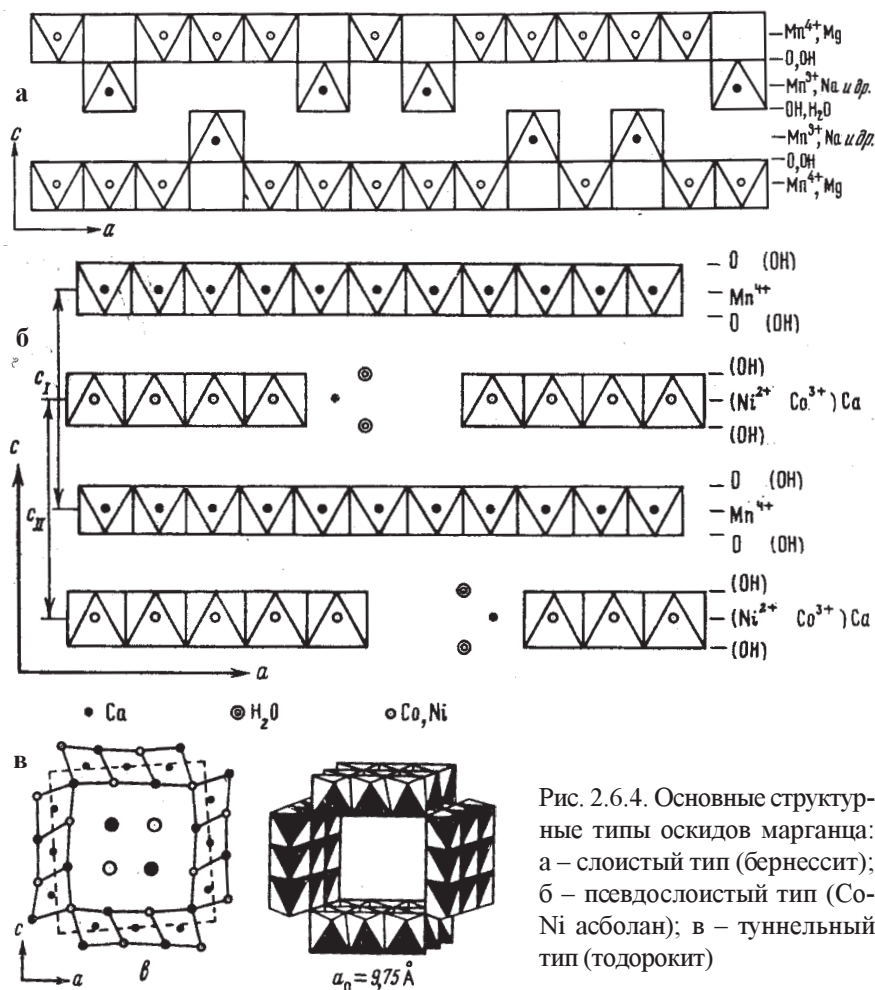


Рис. 2.6.4. Основные структурные типы оксидов марганца: а – слоистый тип (берндзит); б – псевдослоистый тип (Co-Ni асболан); в – туннельный тип (тодоркит)

нения конфигурации октаэдрических построек минералам марганца указанных типов требуются разные условия. Так, туннельный тип более устойчив к изменениям физико-химических параметров среды, чем гибридный структурный тип, а для преобразования минералов со слоистой и псевдослоистой структурами достаточно незначительного изменения температуры для удаления воды из межслоевого пространства.

В кобальтоносных корах выветривания Надотинского рудопроявления основными марганцевыми минералами являются Co-Ni асболан и рентгеноаморфная фаза. Экспериментальные исследования позволили установить взаимосвязь между ними. Гибридная структура асболана устойчива при нагревании до 200°C. При этой температуре происходит удаление воды из межслоевого пространства, что вызывает разупорядочение структурной основы минерала и асболан переходит в рентгеноаморфную фазу. В аморфном состоянии вещество находится в температурном интервале 200–500°C. Дальнейшее повышение температуры прокаливания приводит к образованию гаусманита, структура которого остается неизменной до 1000°C. Исследование структурных изменений рентгеноаморфной фазы рудного вещества кор выветривания при нагревании выявило высокотемпературные трансформационные изменения, аналогичные описанным выше, на основании чего можно сделать вывод о том, что данная фаза является разупорядоченным Co-Ni асболаном.

Состав кор выветривания Среднего Тимана представлен в основном марганцевыми минералами с туннельным типом структуры – псиломеланом, пиролюзитом. Соединение марганецсодержащих октаэдров в туннели делает структуру более устойчивой. Это выражается, во-первых, в повышении температуры, необходимой для фазовых трансформаций, и, во-вторых, в отсутствии рентгеноаморфной фазы как промежуточной стадии структурной перестройки. При нагревании псиломелан остается устойчивым до 400°C, затем переходит в гаусманит. Для структурных изменений пиролюзиту требуются более высокие температуры, чем псиломелану. Его переход в курнакит начинается при 600°C с последующим преобразованием в гаусманит при 900°C. Такое смещение структурных переходов в более высокотемпературную область вероятно связано с тем, что туннели пиролюзитового типа имеют меньший размер, чем псиломелановые, и обладают более прочными связями.

На основе экспериментального материала, полученного путем моделирования возможных условий рудообразования на установке высо-

кого давления и последующего анализа структурных переходов, была проведена систематизация всех возможных фазовых трансформаций тонкодисперсных оксидов марганца. В результате была выявлена их повышенная устойчивость к трансформационным процессам, по сравнению с оксидами марганца океанических железо-марганцевых конкреций, что обусловлено структурными различиями рудообразующих минералов. В результате экспериментального моделирования метаморфических процессов были выявлены неизвестные ранее трансформации типа пиролюзит-бернессит и пиролюзит-вернадит.

2.7. МИКРОСТРУКТУРА ИМПАКТНЫХ СТЕКОЛ

Стеклообразные вещества земной коры являются важными индикаторами природных или техногенных процессов, в которых происходило плавление кристаллических пород. Природные стекла зачастую формируются в условиях, пока экспериментально не достижимых. К этому типу образований относятся импактные стекла, появившиеся в результате кратковременного воздействия на породы-мишени сверхвысоких температур и давлений при ударе метеорита (тектиты) или молнии (фульгуриты). Экстремальные условия образования стекол обуславливают необычность их химического состава, аномальность структурного состояния основных и примесных элементов, наличие редких минеральных фаз (Гончар и др., 1988; Копылова и др., 1988; Минеева и др., 1984). Однако, несмотря на широкое распространение в природных условиях, эти объекты до сих пор довольно слабо изучены. Для изучения природы и свойств импактных стекол нами использовался комплекс методов, включающий в себя рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния (КР), мессбауэровскую спектроскопию (ЯГР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), электронную микроскопию, микроанализ и ряд других.

Химический состав импактных стекол

Имеющийся в нашем распоряжении образец фульгурита из Карелии имеет форму изогнутой конусовидной трубки длиной около 15 см и диаметром до 3 см, толщина стенок – 5–10 мм (рис. 2.7.1). Стеклообразное вещество, в основном черное, с белыми вкраплениями включений кварца, полевых шпатов. Образцы тектитов (австралиты) имеют каплевидную форму, цвет – от темно-коричневого до черного, разме-

ры – 3–5 см (рис. 2.7.2). Основным компонентом тектитов и фульгурита является кремнезем (табл. 2.7.1). Следующий по значимости компонент – глинозем, содержание его в тектитах и фульгурите приблизительно равное. В стеклах присутствуют значительные содержания гидроксидов железа – до 10 % (Fe_2O_3) в фульгурите и около 5 % в тектитах. Содержание других элементов низкое. При этом в фульгурите отмечается более высокое содержание титана, магния, кальция, натрия и относительно низкая концентрация калия. Марганец присутствует в стеклах на уровне 0.1 %. В микроэлементном составе тектитов и фульгурита каких-либо аномалий не выявляется. Концентрации Zr, Ba, Zn, Cr, Co, Ni, Sr, V, Y, La, Cu не превышают сотых долей процента (табл. 2.7.2). Еще более низкое содержание Be, Pb, Ga, Mo. Сильных

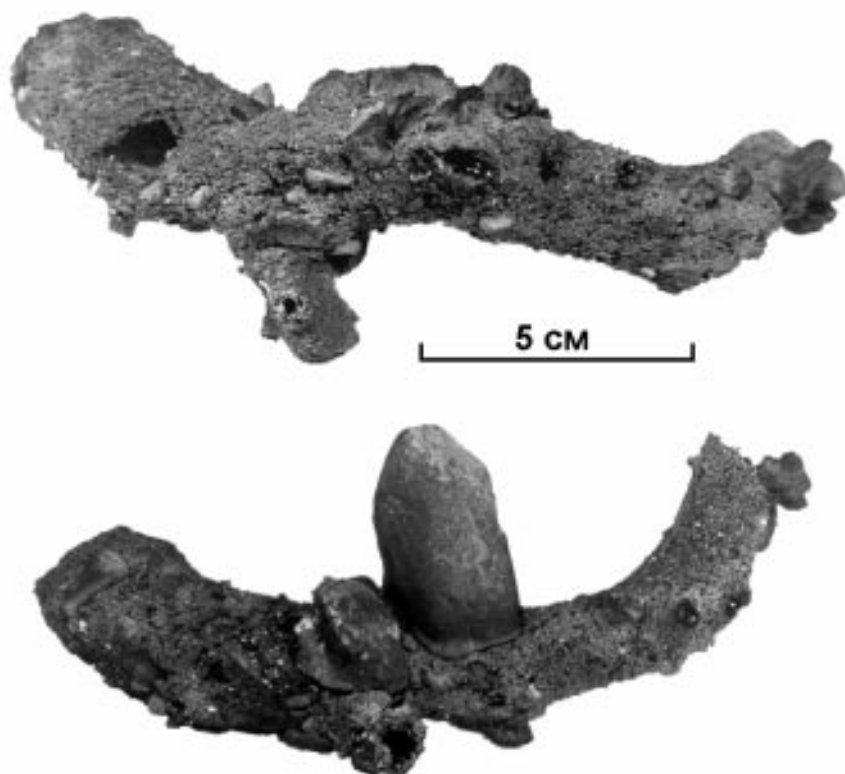


Рис. 2.7.1. Фульгурит из Карелии (различные ракурсы одного образца). На поверхности вплавленные куски вмещающей породы

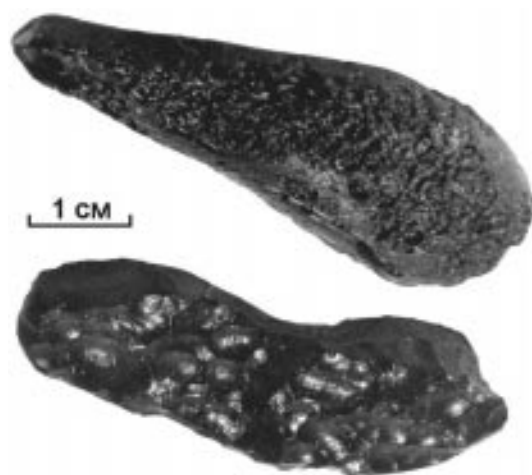


Рис. 2.7.2. Тектиты

различий по концентрации этих элементов в фульгурите и тектитах не обнаруживается. Потери при прокаливании как в фульгурите, так и в тектитах отсутствуют, стекла обезвожены в процессах быстрого высокотемпературного плавления, частичного испарения породы и последующего отвердевания образованного расплава.

Фазовый состав импактных стекол и микроминеральные включения.

ИК-спектры всех образцов состоят из типичных для силикатных стекол полос поглощения в областях 460–470, 790–800, 1040–1080 см^{-1}

Табл. 2.7.1

Химический анализ природных и техногенных стекол

Компонент	Фульгурит	Тектит 1	Тектит 2
SiO_2	63.53	71.28	71.8
TiO_2	1.23	0.84	0.76
Al_2O_3	14.09	14.19	12.66
Fe_2O_3	9.73	5.49	5.71
MnO	0.14	0.1	0.11
MgO	3.45	1.99	2.69
CaO	3.12	1.89	2.05
Na_2O	2.88	1.23	1.32
K_2O	1.28	2.44	2.36
P_2O_5	0.18	0.037	0.077
BaO	0.14	0.22	0.09
ппп	0	0	0
Сумма	99.77	99.71	99.63

(рис. 2.7.3). В спектрах фульгурита на них наложены линии кристаллического кварца (523, 695, 780, 800, 1080 см^{-1}). По рентгеновским данным основной объем вещества тектитов и проплавленных участков фульгурита – рентгеноаморфная фаза. Из кристаллических фаз в составе тектитов по рентгеновским данным надежно диагностируются кварц, кристобалит, полевые шпаты, гематит; в фульгурите – кварц и гематит. В периферийных, частично проплавленных участках фульгурита присутствуют кристаллический кварц, полевые шпаты, гематит, пирит. Стеклообразное вещество фульгурита визуально неоднородно, вклад кристаллических фаз в него значительно выше, чем в тектитах, поэтому были проведены детальные электронно-микроскопические исследования сколов и приполировок различных частей фульгурита.

Расплавленная часть фульгурита представляет собой неоднородную темную массу с многочисленными белыми включениями – нерасплавленными остатками зерен кварца и полевых шпатов. Темный расплав насыщен многочисленными пузырьками, относительно крупными во внутренней части и очень мелкими при переходе к зоне контакта расплава с вмещающими породами. Пузырьки, очевидно, образовались вследствие декомпрессии расплава. Результаты многочисленных микрозондовых анализов показывают, что основная масса стеклообразного вещества фульгурита представляет собой застывший рас-

Табл. 2.7.2

Полуколичественный спектральный анализ тектитов и фульгурита, мас. %.

Элемент	Фульгурит	Тектиты	
		1	2
Ti	0.3–0.6	0.2–0.5	0.3–0.6
P	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Mn	$(3-6)10^{-2}$	$(3-6)10^{-2}$	$(8-15)10^{-2}$
Zr	$(6-11)10^{-3}$	$(1-2)10^{-2}$	$(1-2)10^{-2}$
Ba	$(1-2)10^{-2}$	$(1-2)10^{-2}$	$(2-4)10^{-2}$
Zn	$(6-11)10^{-3}$	$(2-4)10^{-2}$	$(6-11)10^{-3}$
Cr	$(6-11)10^{-3}$	$(6-11)10^{-3}$	$(8-15)10^{-3}$
Co	$(2-5)10^{-3}$	$(8-15)10^{-4}$	$(2-5)10^{-3}$
Ni	$(2-5)10^{-3}$	$(6-11)10^{-4}$	$(8-15)10^{-3}$
Sr	$(3-6)10^{-3}$	$(3-6)10^{-3}$	$(6-11)10^{-3}$
Y	$(3-6)10^{-3}$	$(4-8)10^{-3}$	$(3-6)10^{-3}$
La	$(3-6)10^{-3}$	$(3-6)10^{-3}$	$(3-6)10^{-3}$
Sc	< 10^{-3}	< 10^{-3}	< 10^{-3}
V	$(8-15)10^{-3}$	$(4-8)10^{-3}$	$(4-8)10^{-3}$
Be	$(1-2)10^{-4}$	$(3-6)10^{-4}$	$(3-6)10^{-4}$
Pb	< $6 \cdot 10^{-4}$	< $6 \cdot 10^{-4}$	< $6 \cdot 10^{-4}$
Ga	$(6-11)10^{-4}$	$(2-3)10^{-4}$	$(8-15)10^{-4}$
Mo	$(1-3)10^{-4}$	$(2-3)10^{-4}$	$(1-2)10^{-4}$
Cu	$(8-15)10^{-3}$	$(3-6)10^{-4}$	$(8-15)10^{-4}$

Следы элементов Nb, Ce, Sb, W, Ge, Bi, Cd, Ag, Sn не выявлены.

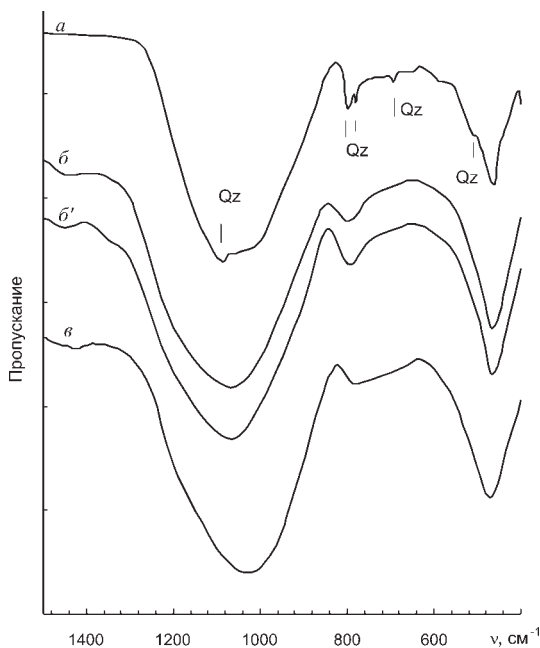


Рис. 2.7.3. Спектры ИК-поглощения расплавленного вещества фульгурита (а) и тектитов (б, б'). Для сравнения приведен спектр кварцевого стекла (в). Отмечены линии поглощения кристаллического кварца

плав полевошпатового состава (табл. 2.7.3). Отличия составов, определенных с помощью микрозонда и химического анализа, заключаются, прежде всего, в пониженных содержаниях оксида кремния и повышенных содержаниях

железа. Это прежде всего связано со значительной долей в валовых пробах кристаллических частичек кварца и полевых шпатов.

В основной массе расплава выявляются участки практически чистого кремнезема. Форма участков чистого кремнезема, наложенная сквозная трещиноватость говорят о том, что они представляют собой чистое кварцевое стекло, образовавшееся при плавлении присутствующих в породе зерен кварца (рис. 2.7.4). Встречаются также участки кремнезема с резко отличной от окружающего расплава морфологией (рис. 2.7.5). Они трещиноваты и, по-видимому, являются кристаллическим кварцем. Исходя из наличия в расплаве фрагментов как стеклообразного, так и кристаллического кварца, можно заключить, что температура расплава приближалась к температуре плавления кварца (1700°C).

Табл. 2.7.3

Микрозондовые составы полевошпатовых расплавов фульгурита, мас. %.

Компонент	Точка 1	Точка 2
SiO ₂	50.8	54.8
Al ₂ O ₃	13.9	13.0
Fe ₂ O ₃	10.7	9.4
MgO	4.2	3.2
CaO	2.2	1.7
TiO ₂	1.5	1.3
Na ₂ O	2.4	2.3
K ₂ O	1.4	1.5
Сумма	87.1	87.2

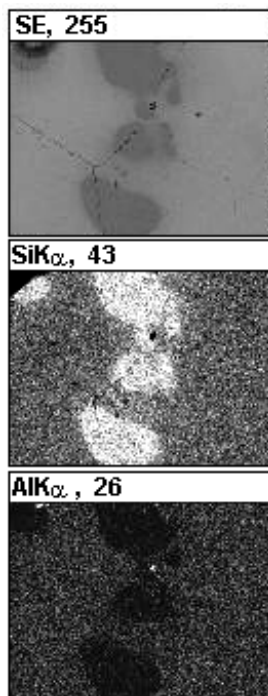


Рис. 2.7.4. Участки кварцевого стекла (темные области на изображении SE) в полевошпатовом расплаве фульгурита

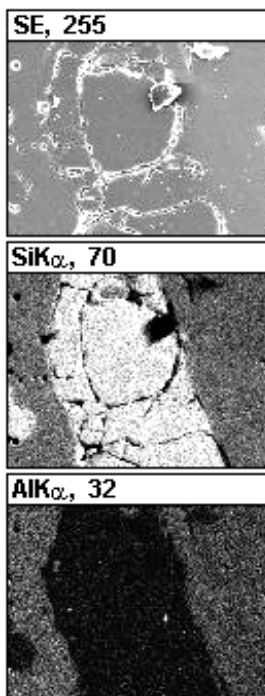


Рис. 2.7.5. Участки кристаллического кварца (светлые области на изображении SiKa) в полевошпатовом расплаве фульгурита

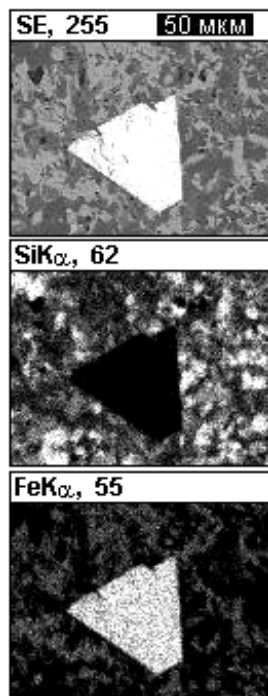


Рис. 2.7.6. Зерно гематита в расслоенном кварц-полевошпатовом стекле фульгурита

На контакте с вмещающей породой состав фульгуритового стекла отличается очень высоким содержанием железа (рис. 2.7.6). Участками стекло сильно неоднородно. Оно состоит из чередующихся микроскопических (около 5 мкм) участков сложной формы, выполненных почти чистым кварцевым стеклом и стеклом с высоким содержанием железа (40–60 % Fe_2O_3). В этом неоднородном стекле присутствуют зерна TiO_2 и неидентифицированный Si-Ca-Al минерал (SiO_2 – 48.5 %, CaO – 34.6 %, Al_2O_3 – 5.5 %, Fe_2O_3 – 1.0 %). В участках, выполненных чистым кварцевым стеклом, обнаружено большое количество микронных включений, преимущественно Fe-Al состава, имеющих различную морфологию. Выделяются включения с хорошей кристаллографической огранкой, хотя они и находятся в зоне расплава.

Это практически чистый сплав железа и алюминия с незначительной примесью магния (рис. 2.7.7). Самородные алюминий и железо в фульгуритах обнаруживали и ранее (Гончар и др., 1988; Копылова и др., 1988), их присутствие говорит об эффективности восстановительных реакций в продуктах плавления и испарения горных пород в канале молнии. Обнаруженные нами кристаллы Fe-Al-состава имеют следы реберных форм роста, что свидетельствует о быстрой пострасплавной кристаллизации включений из пересыщенного этими элементами силикатного расплава.

По всему объему стекла фульгурита рассеяны крупные (размером до 150 мкм) реликтовые минеральные включения. Насыщенность стекла ими растет к периферии фульгурита. Несмотря на то, что включения находятся в расплаве, многие из них имеют правильные кристаллографические очертания. По своему составу и характерным триго-

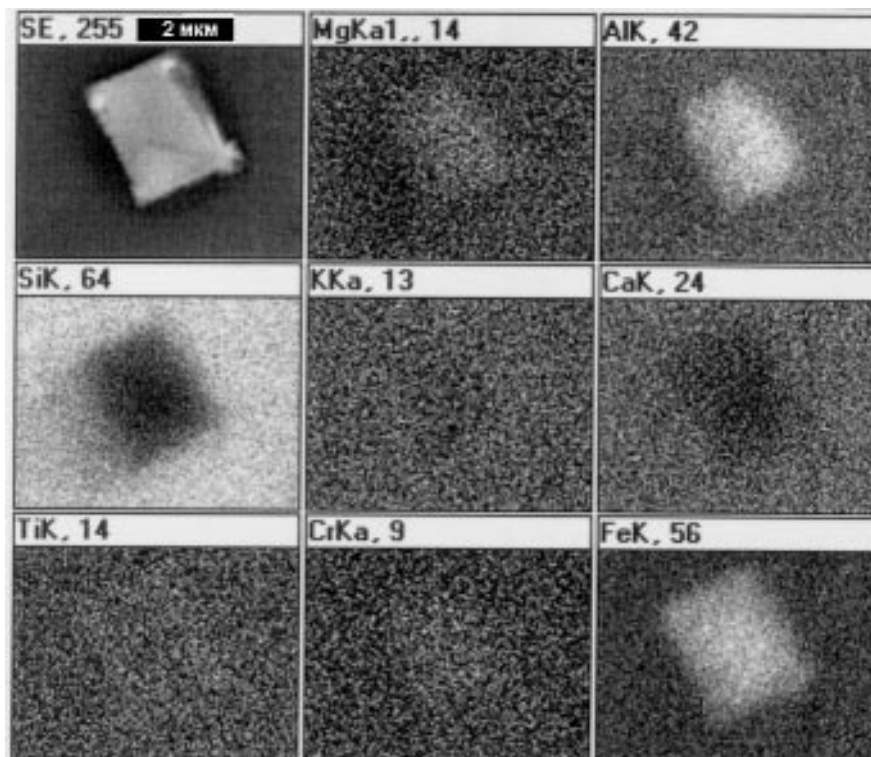


Рис. 2.7.7. Fe-Al новообразование в кварцевом стекле фульгурита

нальным формам они соответствуют гематиту Fe_2O_3 (рис. 2.7.6). В расплаве присутствуют также зерна гематита со следами частичного расплавления и испарения. Данные гематитовые зерна утратили свои кристаллографические очертания и приняли округлую форму с дендритовой каймой, что связано, вероятно, с процессом быстрого затвердевания расплава (рис. 2.7.8).

О высокой скорости остывания расплава говорит также и наличие большого количества скелетных образований с составом близким к FeO (вюстит) и с видимой тетрагональной симметрией. Вблизи остатков крупных кристаллов гематита происходит постепенный переход скелетных форм в идиоморфные кристаллы (рис. 2.7.9). Вюстит довольно часто обнаруживается в искусственных шлихах различных пород и имеет, скорее всего, техногенное происхождение (Юшкин, 1980). Обнаруженные в фульгурите скелетные формы кристаллов вюстита являются, несомненно, примером естественного образования минерала в результате разряда молнии на железосодержащие породы. Скелетные кристаллы вюстита образуются в фульгурите при распаде обогащенного железом расплава на фазе остывания. Очевидно, веществом для кристаллизации вюстита служили частично или полностью испарившиеся в расплав кристаллы гематита.

В одном из включений гематита, окруженном мелкими скелетными кристаллами вюстита, было идентифицировано зерно с составом, близким к монациту: Nd_2O – 38.95, La_2O_3 – 22.40, Ce_2O_3 – 15.85, P_2O_5 – 26.68, Fe_2O_3 – 4.43, SiO_2 – 3.07, CaO – 1.34, Al_2O_3 – 0.85 %. В полевошпатовом расплаве обнаружено кристаллическое зерно цир-

кона: SiO_2 – 31.15, ZrO_2 – 67.86, Fe_2O_3 – 0.42, HfO_2 – 0.57 стекла %. Обнаружен также единичный кристалл пирита в поре. По-видимому, пора образовалась в результате испарения

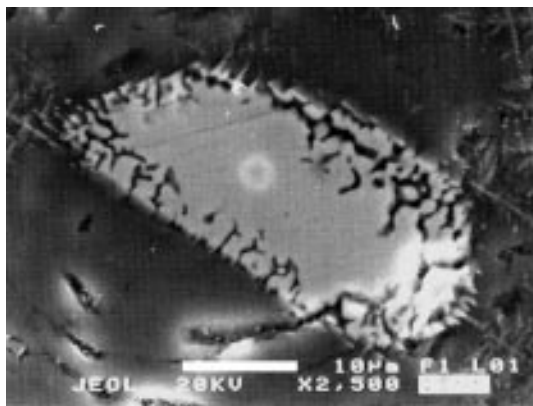


Рис. 2.7.8. Каплевидная форма гематита с дендритовой каймой

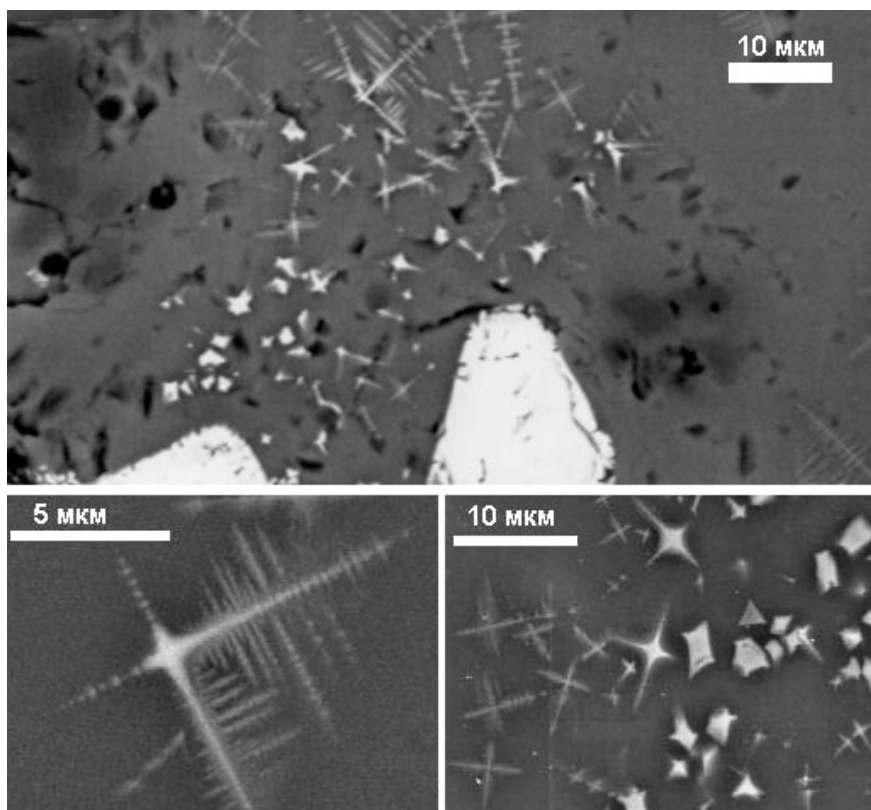


Рис. 2.7.9. Результат распада обогащенного железом полевошпатового стекла фульгурита: скелетные кристаллы вюститита (FeO) и картина их разрастания в идиоморфные кристаллы

кристалла. Стенки поры неровные, покрыты отслаивающимися тонкими пластинками.

Углеродные фазы в фульгурите

Известно, что в фульгурите могут появиться фуллерены при наличии на поверхности почвы зоны разряда молнии растительных остатков (Daly et al., 1993). Вопрос о зарождении фуллеренов из углеродистого вещества горных пород, по которым развивается фульгурит, остается открытым. Изученный нами образец фульгурита образовался по обогащенным углеродом породам, его содержание может достигать 0.3 %. Некоторую информацию о наличии углеродных соединений в фульгурите нам удалось получить с помощью микросондовой

КР-спектроскопии (Лютоев и др., 2000). Исследования выполнены совместно с Т. Н. Мороз (Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН, Новосибирск).

В спектрах КР, полученных с естественных поверхностей фульгуритового стекла, присутствуют широкие полосы в области 460, 800, 1100, 1340 и 1600 см^{-1} , на которые наложен ряд узких линий (рис. 2.7.10). Полосы в интервале частот 400–1200 см^{-1} , по-видимому, обусловлены колебаниями кремнекислородных тетраэдров в составе кварцевых и полевошпатовых компонентов стеклообразного вещества фульгурита. Высоочастотное крыло спектра в области 1200–1600 см^{-1} напоминает комбинацию полос в спектрах комбинационного рассеяния мелко-

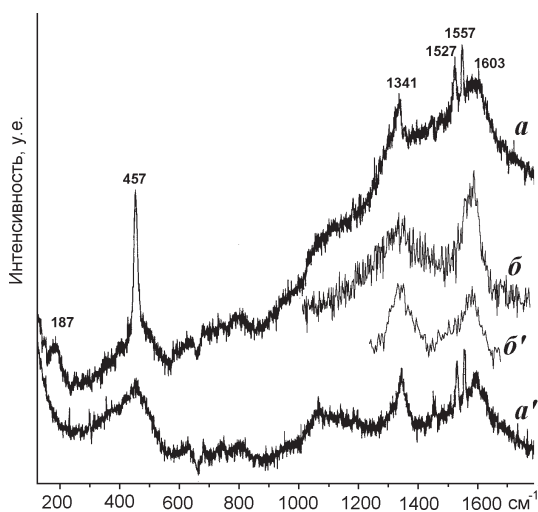


Рис. 2.7.10. Спектры комбинационного рассеяния (возбуждены линией 514.5 нм Ar^+ лазера) различных частей фульгурита (а, а', получены на спектрометре Jobin Yvon T64000) и образцов синтетического графита (регистрация спектрометром Ramanor U1000): б – мелкодисперсный графит; б' – аас-синтетический турбостатный графит с 10–15 мас. % алмазной фазы, получен из антрацита при рТ-условиях, обеспечивающих синтез нанокристаллов алмаза размером 50–100 Е (образец представлен для исследований А. Д. Афанасьевым)

дисперсных графитоподобных форм углерода с разной степенью упорядоченности (рис. 2.7.10б, б'). Основная полоса графита в составе фульгурита значительно уширена и смещена в высокочастотную область (от 1582 см^{-1} в синтетическом графите до 1590 см^{-1} в фульгурите). Это может быть вызвано наличием разупорядоченных структур между графитовыми слоями, а также остаточных деформаций самих графитовых слоев, сопутствующих процессу образования. Длинноволновое осложнение полосы 1360 см^{-1} , вероятнее всего, связано с наноструктурами алмаза. Узкие линии 1527, 1557 см^{-1} , наложенные на широкие полосы графита, не могут быть отнесены ни к одному из обнаруженных в

фульгурите минералов. В этой области спектров комбинационного рассеяния отмечены линии у ряда углеродных материалов, но их интерпретация до сих пор остается неясной (Cuesta et al., 1994; Zhao, Ando, 1998).

Кроме этих узких полос в спектрах комбинационного рассеяния фульгурита наблюдаются также слабые, плохо различимые на фоне шумов линии в области $1420\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. Следует заметить, что относительно широко распространенные и хорошо изученные фуллерены C_{60} в спектрах комбинационного рассеяния дают характерную серию узких пиков, наиболее интенсивный из которых попадает именно в эту спектральную область, располагаясь при 1470 см^{-1} или при 1458 см^{-1} в свободных от кислорода формах (Akers et al., 1993). В спектрах фуллеренов K_6C_{60} интенсивная линия наблюдается при 1430 см^{-1} (Денисов и др., 1988). Для фуллеренов $C_{120}O$, $C_{120}O_2$ данная линия располагается в этой же области и имеет максимум 1460 см^{-1} (Gromov et al., 1984). К настоящему времени разработаны схемы экстракции фуллеренов от C_{60} до C_{266} , но далеко не все разновидности классифицированы по спектрам комбинационного рассеяния (Parker et al., 1991). Учитывая сказанное, не следует полностью исключать наличия фуллеренов в изученном нами фульгурите. Ранее удавалось зарегистрировать фуллерены методом комбинационного рассеяния только в обогащенных образцах, однако возможное содержание углерода в имеющемся образце делает практически невозможным выделение и накопление достаточных для регистрации методом комбинационного рассеяния количеств, например, C_{60} или C_{70} .

Восстановительные процессы при формировании импактных стекол

По данным ЯГР (табл. 2.7.4) в силикатной части фульгурита и тектитов практически все железо представлено двухвалентной формой в различных структурных позициях. Аномально низкое значение доли трехвалентного железа является надежно установленным характеристическим признаком тектитов (Dunlop et al., 1998) и, возможно, фульгуритов. По данным ЭПР прослеживаются отличия в формах локализации в веществе импактитов трехвалентного железа. Тектиты имеют типичные для силикатных стекол спектры ЭПР (рис. 2.7.11). В них наблюдается узкий компонент вблизи $g = 4.3$, малоинтенсивная широкая линия с $g = 2.0$. Такой спектр наблюдается в стеклах, содержащих трехвалентное железо в позициях с сильным кристаллическим полем

Табл. 2.7.4

Данные ЯГР по ионам железа в стеклах			
Параметры дублетов	Фульгурит	Тектит 1	Тектит 2
$\text{Fe}^{2+}_{\text{O(I)}}$			
δ	1.1	1.09	0.96
Δ	1.95	1.59	1.75
Γ	0.42	0.33	0.44
S%	33.9	30.1	59.7
$\text{Fe}^{2+}_{\text{O(II)}}$			
δ	1.13	1.1	0.95
Δ	2.42	2.23	2.52
Γ	0.42	0.48	0.38
S%	30.4	47.8	19.2
$\text{Fe}^{2+}_{\text{O(III)}}$			
δ	1.05	0.61	0.68
Δ	1.41	1.89	1.59
Γ	0.55	0.36	0.35
S%	31.6	15.9	16.7
$\text{Fe}^{2+}_{\text{T}}$			
δ	0.32	0.26	0.24
Δ	0.8	0.79	0.83
Γ	0.36	0.47	0.43
S%	4.1	6.2	4.4
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	23.4	15.1	21.7

δ – изомерный сдвиг, мм/с; Δ – квадрупольное расщепление, мм/с; Γ – ширина линии дублета, мм/с; S – площадь линии дублета, %. Изомерные сдвиги приведены относительно Co^{57} в нержавеющей стали.

и большим ромбическим искажением: $D \gg h_n$, $E/D = 1/3$ (Castner et al., 1960). Спектр ЭПР фульгурита содержит интенсивную широкую линию, центрированную около $g = 2.1$. На ее фоне наблюдается очень слабая линия с $g = 4.3$. Широкая линия с g -фактором около 2.1 обязана ферромагнитным кластерам ионов железа в составе различных микрофаз (Griscom, 1984). В фульгурите и тектитах, по данным рентгеновской дифракции и электронно-микроскопических наблюдений, основной железосодержащей фазой является гематит.

Если в порошкообразном препарате фульгурита выделить сильно и слабо магнитную фракции и проанализировать их отдельно, то можно заметить, что интенсивности линий $g = 4.3$ в обеих фракциях примерно

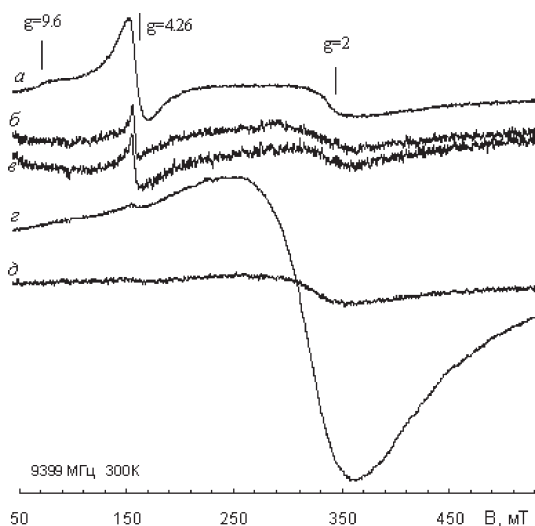


Рис. 2.7.11. Спектры ЭПР природных стекол: а – силикатное стекло с микропримесью железа; б, в – тектиты; г, д – сильно и слабо магнитные фракции стеклообразного вещества фульгурита

равны, а интенсивности широкого компонента $g = 2.1$ сильно различаются (рис. 2.7.10). В немагнитной фракции линия $g = 2.1$ имеет более чем на порядок меньшую ин-

тенсивность. В тектитах, судя по интенсивности сигнала ЭПР с $g = 2.1$, содержание кластеров трехвалентного железа еще на порядок ниже. С другой стороны, интегральная интенсивность линии $g = 4.3$, а следовательно растворенное количество ионов трехвалентного железа в стекле тектитов примерно в 3 раза выше. Это показывает, что испарение гематита в силикатный расплав фульгурита не привело к его обогащению трехвалентными ионами железа. По данным электронной микроскопии, в результате испарения гематита в силикатный расплав, произошло восстановление железа и формирование самостоятельной фазы вюстита.

Известно, что ударные процессы сопровождаются многочисленными окислительно-восстановительными превращениями, причем эти эффекты наблюдались как в природных астроблемах, так и в модельных экспериментах. О. И. Яковлев, Ю. П. Диков и М. В. Герасимов (1992) показали, что при ударном испарении вещества могут протекать как обменные окислительно-восстановительные реакции, так и реакции термовосстановления свободным кислородом. Аналогичные процессы проходят и при появлении фульгуритов, образующихся при разряде молнии на земную поверхность. Температура в канале молнии достигает 20000–30000°C и за 20–120 мкс падает до 8000°C, достигая в породе 3000°C (в нашем случае не менее 1700°C). Высокая температура ионизированного газа создает в канале огромные давле-

ния (до 25 ГПа) (Копылова и др., 1988). Наибольший вклад в создаваемое давление вносят температурное расширение воды и ударные сверхзвуковые волны, распространяющиеся в породе или почве. По термодинамическим параметрам расплав фульгурита близок к расплаву тектитов, образующихся при ударе метеоритов.

Наличие процессов химического восстановления при формировании фульгуритов подтверждается обнаружением в них самородных железа и алюминия (Гончар и др., 1988; Копылова и др., 1988), а также обнаруженных нами Fe-Al кристаллов. Образование фазы FeO в исследованном нами фульгурите можно объяснить распадом кристаллов гематита в ходе его испарения и термического разложения ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\cdot\text{FeO} + \text{S O}_2$) с последующим удалением из расплава кислорода. Скелетные кристаллы, очевидно, образуются при остывании и распаде неустойчивого расплава полевых шпатов и железосодержащих соединений в исходной породе.

В заключение отметим, что описанные разности природных стекол характеризуются сложным поликомпонентным строением, наличием разнообразных минеральных включений, углеродных фаз и представляют несомненный интерес в плане изучения их вещественного состава, перспективного для выявления редких и, возможно, новых минералов, идентификации условий их формирования и процессов трансформации исходного материала горных пород в результате экстремальных термодинамических параметров.

Глава 3

СИНТЕЗ И ТРАНСФОРМАЦИЯ АМОРФНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ

3.1. ФАЗОВАЯ ТРАНСФОРМАЦИИ ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ В ДИФфуЗИОННОЙ КОЛОНКЕ

Соли фосфорных кислот в природе и эксперименте демонстрируют сложные взаимопревращения, иногда при незначительных изменениях физико-химических условий. В распределенных системах, где осуществляется встречная диффузия реагентов, формируется аморфный фосфат кальция и затем микрокристаллы брушита, октакальцийфосфата, витлокита, гидроксиапатита, нередко возникают различные пространственные полосчатые структуры, подчеркивающие нелинейный характер взаимозависимостей в физико-химической системе кристаллизации. В таких сильно пересыщенных растворах реализуются высокие скорости процессов зародышеобразования новых фаз и происходит одновременный многовариантный синтез разных структурных форм, конкурирующих друг с другом (Гладышев, 1988; Мелихов, 2000).

По результатам анализа химического процесса в пространственно распределенной системе становится более ясной для понимания проблема взаимопревращений аморфных и кристаллических разновидностей фосфата кальция проанализировать. Диффузионный транспорт реагентов позволяет замедлить некоторые стадии трансформации и выявить наиболее ответственные моменты общего процесса синтеза. Изучение режимов поведения диффузионной фосфатной системы поможет в перспективе выйти на новый уровень понимания многих природных процессов и особенно биологических.

Эксперимент

Синтез соединений фосфата кальция производился в гелевой среде при встречной диффузии реагентов по несимметричной схеме. В стеклянной кювете формировался силикагель (на основе силиката натрия), содержащий один из реагентов – дигидрофосфат калия (KH_2PO_4) концентрацией около 0.35 моль/л ($\text{pH} = 7$). Для синтеза фосфата кальция поверх геля заливался раствор хлористого кальция концентрацией от 0.25 до 1 моль/л ($\text{pH} = 5$). Несимметричность схемы синтеза связана

с тем, что точка стехиометрии в данных условиях перемещается от границы гель-раствор вглубь геля. Контроль за движением диффузионных фронтов и фронта осаждения фосфата кальция осуществлялся оптическими методами – лазерной интерферометрией (интерферометр Жамена) и методом теневой проекции. Оригинальная конструкция интерферометра позволяла сопрягать его с оптическим микроскопом и получать детальные интерферограммы отдельных участков гелевого пространства. Установлено, что фронт осадка в стеклянной трубке диаметром 5–8 мм и в кювете толщиной 1 мм фиксируется под микроскопом достаточно четко, поэтому была проведена серия опытов, с небольшими изменениями граничных условий с целью уточнения особенностей этого явления. Контроль продвижения зоны осадка в геле производился непосредственно с точностью 0.01 мм с помощью микрометрической приставки, а также по микрофотографиям. Элементный анализ микрокристаллических фаз производился с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра “LINK” (локальность – 1 мкм), скомпанованного на сканирующем электронном микроскопе JSM 6400 (Jeol).

Результаты и их обсуждение

Динамика процесса осаждения фосфата кальция выглядит следующим образом. С началом диффузии ионов кальция в гель в нем сразу формируется аморфный осадок – первый фронт (рис. 3.1.1). Следом за ним, спустя некоторое время начинает двигаться второй фронт, после которого первичный осадок просветляется (рис. 3.1.2). Второй фронт вскоре догоняет первый и происходит смена режима осаждения – начинают формироваться полосы (зоны) Лизеганга (рис. 3.1.1). Одновременно в той части, где расположен аморфный осадок, зарождаются и растут пластинчатые кристаллы брушита. Последний способен зарождаться и в свободных от аморфного осадка промежутках геля между полосами Лизеганга. На краях полос Лизеганга формируются сферокристаллы (рис. 3.1.1, 3.1.3). С течением времени аморфный фосфат растворяется и вещество переотлагается на кристаллы брушита (рис. 3.1.3). Сферокристаллы трансформируются – они сначала полупрозрачны, но со временем уплотняются, становятся непрозрачными, не увеличиваясь в размерах.

Фазовая трансформация аморфного и кристаллического фосфата кальция. В начале эксперимента на интерферограммах и тенеграммах регистрируются два фронта реакции: первый связан с образованием первичного аморфного осадка и характеризуется типичной

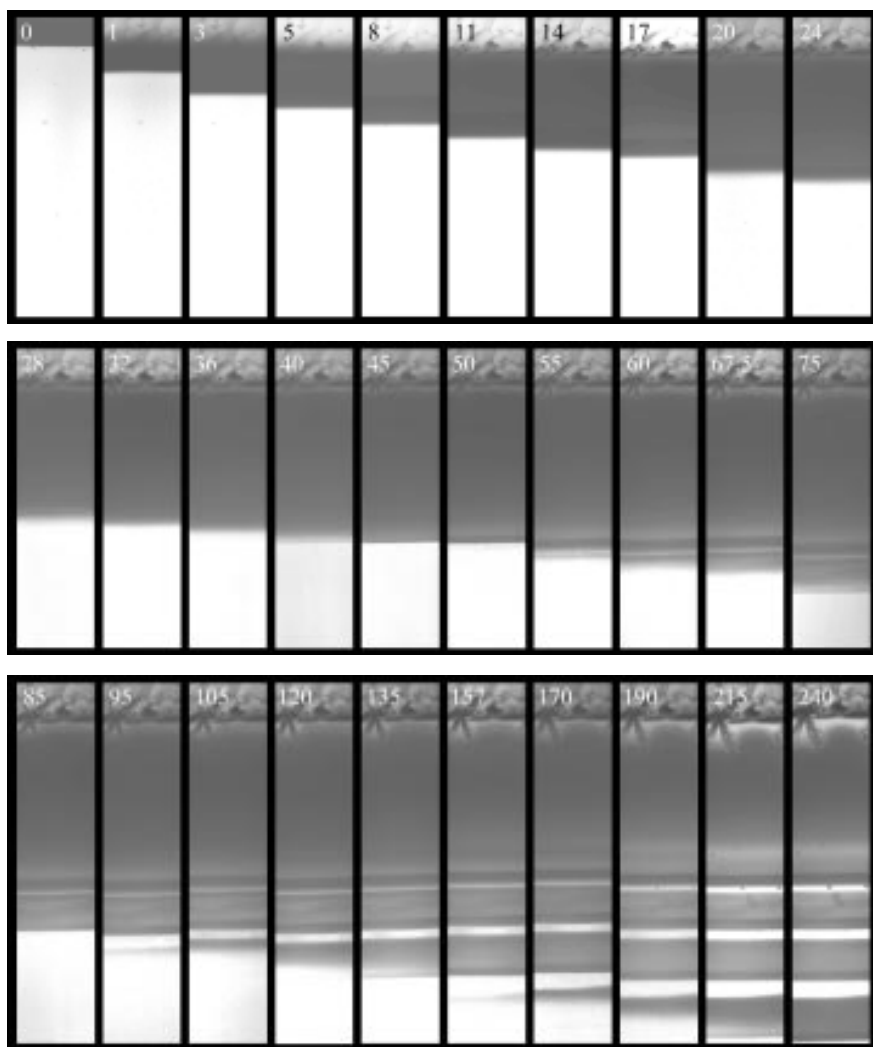


Рис. 3.1.1. Последовательные тенеграммы процесса формирования фосфата кальция в гелевой системе. Время опыта (в минутах) указано на верхней части фотографий

“диффузионно-кинетической” динамикой (рис. 3.1.4) (Ракин, 1997), второй движется гораздо быстрее, догоняет первый и демонстрирует “кинетическую” зависимость, не связанную с диффузионным переносом вещества (рис. 3.1.4, кривая 3). Уже на 30 минуте эксперимента

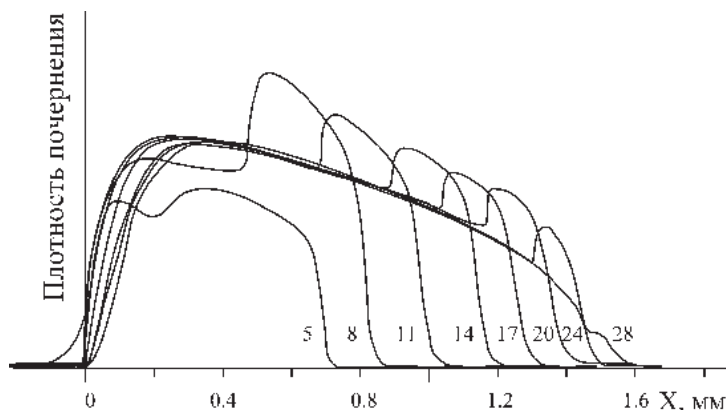


Рис. 3.1.2. Результаты денситометрии тенеграмм бегущей волны аморфного осадка. Цифры у кривых отражают время в минутах

(рис. 3.1.2, рис. 3.1.4) характер первичного осадка радикально меняется. Соответственно меняется и параметр Херста (с 0.56 на 0.46), который характеризует комплексный диффузионно-кинетический про-



Рис. 3.1.3. Кристаллы брусита и сферокристаллы октакальцийфосфата в геле после завершения опыта

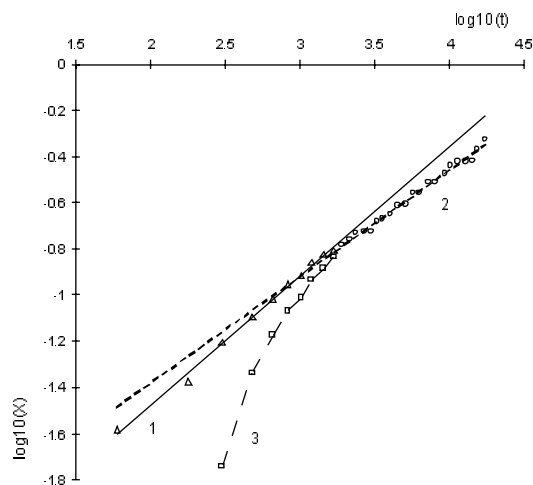


Рис. 3.1.4. Закономерности продвижения фронта осаждения аморфного фосфата на первом – кинетическом (1) и втором – диффузионном (2) этапах процесса. Кривая 3 отражает перемещение фронта трансформации аморфного фосфата кальция

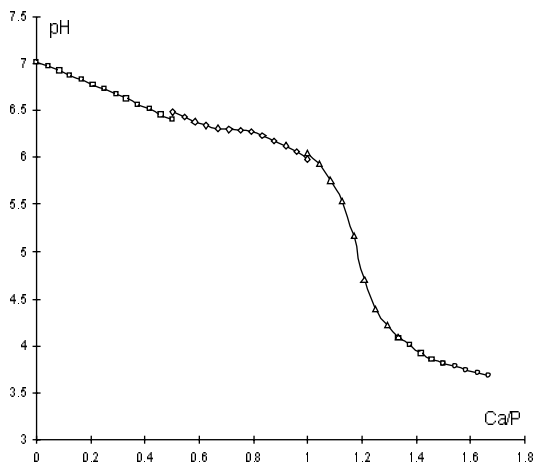
цесс (Ракин, 1997). На начальном этапе данного исследования мы предполагали, что второй

фронт (рис. 3.1.2) связан с преобразованием монокальцийфосфата, формирующегося на фронте первой реакции, в дикальцийфосфат при диффузии дополнительных ионов кальция. Отчасти это может быть и верно, однако высокая скорость продвижения фронта и его резкая граница свидетельствует скорее об отсутствии существенного вклада диффузии в этот процесс. Первичный аморфный осадок фосфата кальция вероятно имеет более сложный состав: монокальцийфосфат – $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, дикальцийфосфат – CaHPO_4 и более насыщенные кальцием формы: октакальцийфосфат $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, трикальцийфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, гидроксипатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и др.

Был проведен эксперимент по потенциометрии перемешиваемого раствора дигидрофосфата калия при добавлении в него по каплям раствора хлорида кальция. Показатели pH этих исходных растворов соответствовали условиям гелевого эксперимента. Согласно результатам данного эксперимента показания pH в зависимости от отношения Ca/P в системе отражают типичные свойства буферного раствора (рис. 3.1.5). Учитывая полученные данные, можно предположить, что при диффузии ионов кальция в гель pH в нем уменьшается от 7.0 на фронте диффузии до 3.5 и ниже на границе гель-раствор. Второй фронт реакции связан с эффектами созревания осадка при условии достижения и превышения критической концентрации хлорида кальция в геле ($\text{Ca/P} > 1$) (рис. 3.1.5). В геле происходит резкое изменение pH (почти на две единицы), и первичный аморфный фосфатный осадок трансформируется в более устойчивую, но тоже метастабильную форму.

Рис. 3.1.5. Результаты потенциометрии кальций-фосфатного раствора

Со временем скорость образования первичного осадка уменьшается (рис. 3.1.2) и после пересечения двух описанных фронтов осаждаются только относительно более устойчивая разновидность аморфного фосфата кальция.



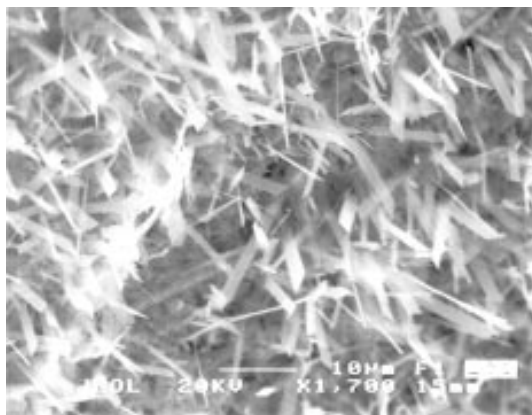
Известно, что в нейтральных и щелочных водных растворах выстраивается следующий ряд устойчивости кристаллических разновидностей фосфата кальция (с понижением растворимости): монокальцийфосфат, брушит, октакальцийфосфат, витлокит, гидроксиапатит (Корбридж, 1982; LeGeros, LeGeros, 1983; Ван-Везер, 1977). Проблема растворимости фосфатов для нас не столь актуальна как проблема равновесных форм, поскольку исходные концентрации реагентов в наших опытах заведомо превышали концентрации равновесных растворов. При значении $\text{pH} > 7$ фосфаты трансформируются в гидроксиапатит, но при $\text{pH} < 4.8$ наиболее устойчивым соединением становится брушит (Корбридж, 1982). Согласно экспериментальным данным М. В. Чайкиной и Ю. П. Никольской (1972) в интервалах pH от 1.3 до 4 равновесной фазой является монетит (безводный дикальцийфосфат), от 4 до 6 – брушит, от 6 до 6.6 – октакальцийфосфат и от 6.6 до 12 – гидроксиапатит. Интересно отметить, что стехиометрическое отношение кальция к фосфору в октакальцийфосфате (1.33) зафиксировано практически во всем интервале pH его равновесного существования – от 6.2 до 6.6, а в гидроксиапатите (1.67) только при показателе pH равном 7.54 (Чайкина, Никольская, 1972).

Принимая во внимание диапазоны устойчивости фосфатов, можно было предположить, что в условиях нашего эксперимента в конечном итоге вырастут брушит, октакальцийфосфат и в небольших количествах гидроксиапатит. Однако, на фронте диффузии на начальном, кинетическом этапе процесса (Ракин, 1997) создаются высокие концентрации реагентов, что отражает условия, далекие от равновесия (высо-

кие пересыщения), и тогда, вероятно, синтезируются практически все разновидности аморфного фосфата кальция. Именно в таких условиях развиваются многовариантные химические реакции (Мелихов, 2000). По мере созревания и понижения pH поликомпонентный осадок трансформируется в октакальцийфосфат и брушит (монетит), как наиболее устойчивые (метастабильные) фазы в рабочем интервале pH среды (от 3.5 до 7). Следовательно, на границе гель-раствор (pH ~ 4) возможно существование брушита и монетита как равновесных фаз, что и наблюдается в эксперименте (рис. 3.1.2, 3.1.3). Вдали от границы гель-раствор и в специфических областях гелевой колонки на краях полос Лизеганга в течение долгого времени сохраняются кристаллы октакальцийфосфата и в небольших количествах гидроксиапатита, что также подтверждается в эксперименте (рис. 3.1.3).

Для определения состава свежего аморфного осадка, он был препарирован и подготовлен для наблюдения под электронным микроскопом. Было обнаружено, что в результате высыхания в вакууме аморфный фосфат быстро раскристаллизовывается в пластинки, напоминающие по форме брушит и октакальцийфосфат (рис. 3.1.6). Однако, созревший и трансформировавшийся аморфный осадок в естественном состоянии медленно раскристаллизовывается только в брушит (рис. 3.1.3б), и это происходит только после полного осаждения фосфата в аморфном состоянии.

Этап осаждения полос Лизеганга демонстрирует сложную динамику процессов в геле. При появлении каждой новой полосы кратковременно реализуется кинетический режим развития процесса и в миниатюре создаются условия, характерные для начала эксперимента.



На краях каждой полосы формируется аморфный фосфат комплексного состава. При его раскристаллизации формируются зародыши октакальцийфосфата, гидроксиапатита и других разновидностей,

Рис. 3.1.6. Раскристаллизация свежего аморфного осадка фосфата кальция

агрегирующиеся в сферокристаллы (рис. 3.1.7). Расположение сферокристаллов, главным образом, на краях зон Лизеганга связано с несколькими причинами. Во-первых, в этих областях регистрируются наибольшие скорости образования осадка, что косвенно указывает на значительные вариации состава фосфатов, размеров и структуры аморфных фосфатных кластеров. Во-вторых, на наиболее крупных и плотных аморфных кластерах возможен энергетически более выгодный гетерогенный механизм зарождения кристаллов. В-третьих, на краю зон аморфного осадка в области наибольших градиентов концентрации, сферолиты находятся в наиболее благоприятных условиях по питанию и способны к относительно длительному росту.

Установлено, что снаружи сферокристаллы состоят в основном из ультрадисперсных игольчатых кристаллов октакальцийфосфата (рис. 3.1.7). Атомные отношения Ca/P для них точно соответствуют стехиометрии для октакальцийфосфата – 1.33. Согласно рентгеновским данным и ИК-спектрам в сферических образованиях установлены также признаки гидроксиапатита и брушита. На основе кристаллографических данных по структуре октакальцийфосфата, относящегося к триклинной сингонии (Mathew et al., 1988), была смоделирована огранка игольчатых кристаллов (рис. 3.1.8). Набор вероятных простых форм включает: $\{100\}$, $\{010\}$, $\{011\}$, $\{0\bar{1}1\}$. Центральные расстояния и, соответственно, скорости роста граней $\{100\}$, $\{010\}$ и $\{011\}$ ($\{0\bar{1}1\}$) различаются как 1:10:100. Такая огранка характерна и для кристаллов, изображенных на рис. 3.1.6.

При длительном процессе диффузии хлорида кальция в гель обнаруживается, что сферокристаллы со временем неустойчивы и подвергаются

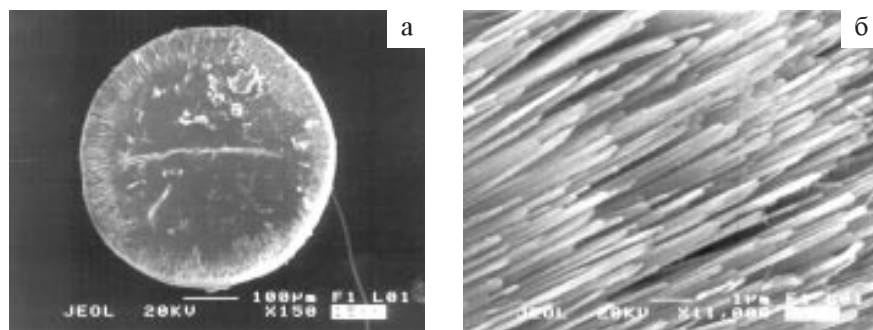


Рис. 3.1.7. Строение сферокристаллов: а – поверхность контакта между двумя сферокристаллами, б – игольчатый октакальцийфосфат на поверхности сфер

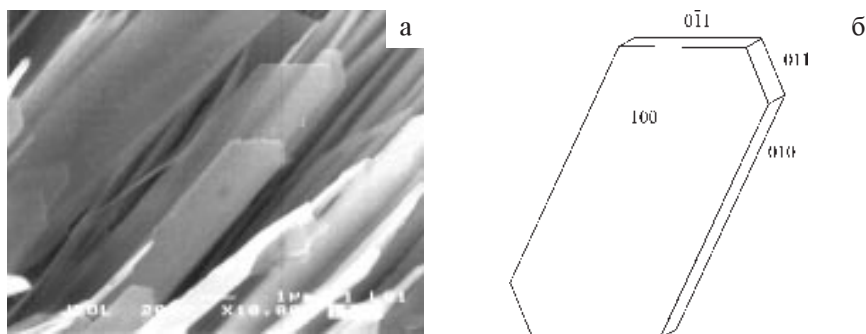


Рис. 3.1.8. Кристаллы октакальцийфосфата (а) и его форма (б)

ся гидролизу (рис. 3.1.9). Внутренняя часть сферокристаллов, состоящая из фрагментов аморфного фосфата, полностью растворяется, а из игольчатых кристаллов октакальцийфосфата наружной оболочки сфероидов выводятся ионы кальция и игольчатые кристаллы преобразуются в пластинчатые кристаллы октакальцийфосфата с нестехиометричным отношением Са/Р, от 1.19 до 1.22 (электронно-зондовые анализы выполнены по площади изображений вида рис. 3.1.9б и по точкам на отдельных кристаллах). Преобразованные сферокристаллы сохраняются в геле достаточно долго. Волнистые края пластинчатых индивидов октакальцийфосфата возможно отражают процесс их растворения. Явление нестехиометрии в фосфатах, в особенности гидрок시아патите, хорошо известно (Корбридж, 1982). Его связывают с образованием катионных и анионных вакансий в кристаллической структуре. Изоморфное замещение в фосфатах происходит путем заполнения вакансий. Можно предположить, что вакансии такого рода формируются и в октакальцийфосфате, в структуре

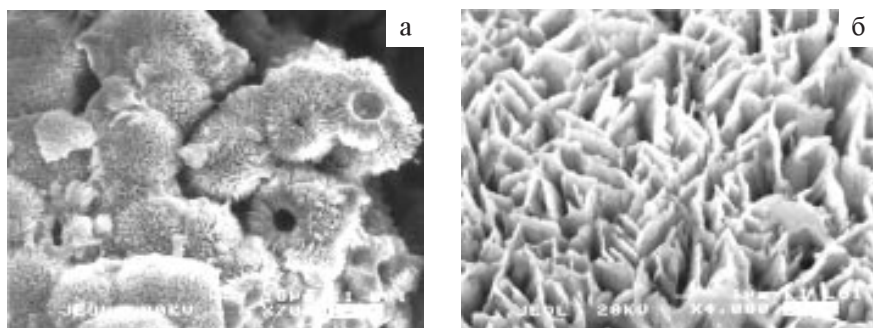


Рис. 3.1.9. Сферокристаллы на стадии трансформации (а) и их поверхность (б)

которого, как известно, содержатся мотивы структуры гидроксипатита (Mathew et al., 1988; Корбридж, 1982; Suvorova et al., 1998). Соответственно, октакальцийфосфат с характерной триклинной пластинчатой формой может представлять собой модификацию, сильно насыщенную катионными вакансиями.

Пространственные закономерности массопереноса и отложения вещества. Возникновение диссипативных структур (колец Лизеганга) в распределенных химических системах может быть связано с нелинейностью химических реакций, существованием стадии созревания некоторого промежуточного продукта и наличием метастабильной области пересыщений для промежуточного процесса (Гладышев, 1988; Ракин, Коданев, 1998). Важную роль в процессе образования полос (зон) Лизеганга играет эффект созревания аморфного осадка. В ходе эксперимента это проявляется неоднократно и в более сложном виде, чем на ранних этапах процесса осаждения (рис. 3.1.2). Было обнаружено, что в первой зоне среди однородного аморфного осадка спустя некоторое время начинают зарождаться сферокристаллы октакальцийфосфата (рис. 3.1.1, 190, 215 минут). Это свидетельствует об обратной трансформации некоторого количества дикальцийфосфата в октакальцийфосфат и локальном повышении показателя pH по крайней мере до 6.0. Дальнейшая трансформация аморфного осадка и вторая генерация сферокристаллов указывают на развитие колебательных процессов в аморфной фазе, проявляющихся в частности в виде феномена “созревания”. Расположение этой локальной области со сферокристаллами второй генерации в геле не случайно и подчиняется общей закономерности распределения зон Лизеганга (рис. 3.1.1) – закону геометрической прогрессии $X_{i+1} = \gamma X_i$, где X_i – расстояние от границы гель-раствор до зоны с номером i , γ – постоянная.

Расчет показателя преломления по последовательным интерферограммам одного из процессов диффузии, осаждения аморфного фосфата кальция и его раскристаллизации представлен на рис. 3.1.10. Анализ интерферограмм процесса (рис. 3.1.11) свидетельствует о том, что интерференционные полосы в глубине геля перед фронтом осадка обусловлены в основном изменением концентрации компонентов, изначально содержащихся в геле: фосфат-ионов, ионов калия, натрия и небольшого количества силикатных комплексов, которые диффузионно перемещаются в направлении раствора. Минимум показателя преломления среды приходится обычно на пограничную область геля перед

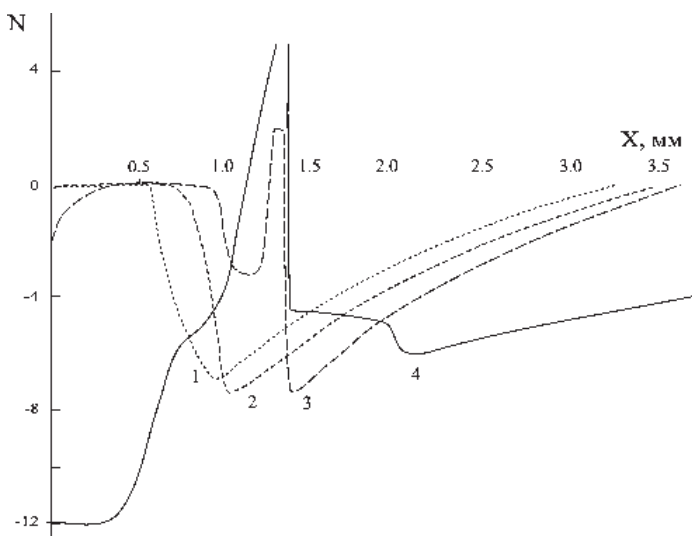


Рис. 3.1.10. Расшифровка интерферограмм эксперимента на 20-й, 30-й, 75-й и 1000-й минутах опыта. Кривые отражают изменения показателя преломления в геле, выраженные в числе полос. Одна полоса соответствует изменению показателя преломления на величину $6.33 \cdot 10^{-4}$

фронтом осаждения (рис. 3.1.10, кривые 1–3). В этой узкой области градиенты концентрации фосфат-ионов и ионов кальция вносят равный и симметричный вклад в изменение показателя преломления среды.

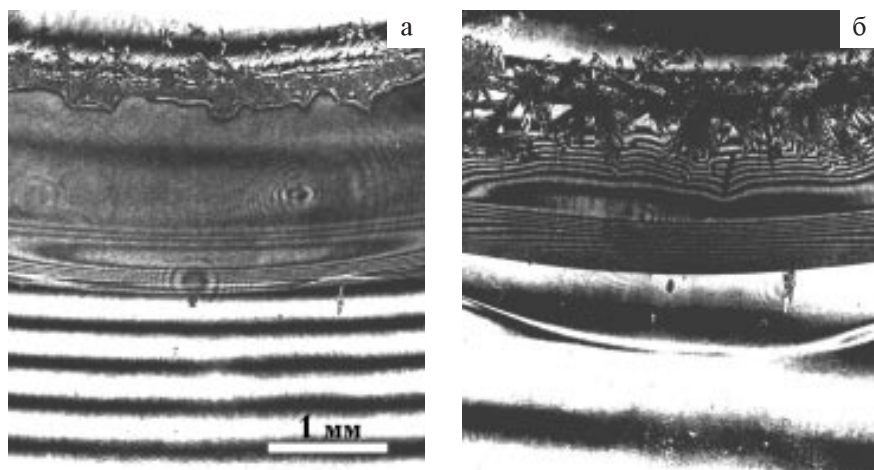


Рис. 3.1.11. Интерферограммы осадка на 75-й и 1000-й минутах эксперимента

Область минимума перед фронтом аморфного осадка указывает на соблюдение в ней динамического равновесия между диффузионными потоками двух веществ, вступающих в реакцию. Известно, что равенство потоков обеспечивает наилучшие условия для химической реакции между двумя компонентами и максимальную скорость реакции, что и реализуется на фронте осадка.

Аморфный осадок, распределенный в геле, вносит свой вклад в изменение комплексного показателя преломления (преломление+поглощение), увеличивая его. Интерференционные полосы на фоне осадка свидетельствуют о росте как показателя преломления, так и показателя поглощения среды. Интерференционные полосы регистрируются до тех пор, пока степень поглощения и рассеяния света невелика.

Сглаживание и заметное расширение интерференционной полосы в области локального минимума почти на ширину промежутка между полосами является признаком начала формирования очередной зоны Лизеганга. Зарождение новой зоны сопровождается резким увеличением показателя преломления (рис. 3.1.10, кривая 3 в области 1.3 мм, рис. 3.1.11а). Выравнивание диффузионных потоков, связанное с установлением в широкой области гелевой колонки постоянных градиентов концентрации ионов кальция и фосфат-ионов, создает в ней равные и оптимальные условия для протекания химической реакции. Формирование зоны Лизеганга происходит в первую очередь через уплотнение осадка на переднем крае зоны и видность интерференционных полос в этих местах вскоре становится равной нулю. Между зонами происходит незначительное увеличение показателя преломления, связанное с ростом концентрации хлорида кальция, приходящего из раствора. В эксперименте (рис. 3.1.10) запасы исходного вещества были ограничены – фронт осадка достиг 2 мм и процесс прекратился. Кривая 4, рассчитанная по интерферограмме, снятой на следующий день (рис. 3.1.11б), демонстрирует значительное уменьшение показателя преломления в глубине геля, вызванное выработкой фосфат-ионов и на границе гель-раствор. С последним связано растворение аморфного вещества и рост кристаллов брушита, зародившихся на границе геля и растущих в глубину. Кристаллическая фаза не вносит вклада в регистрируемый интерферограммой показатель преломления, поэтому создается эффект “исчезновения” вещества (рис. 3.1.10, кривая 4).

Проследить динамику формирования отдельной полосы Лизеганга в геле можно также по серии интерферограмм (рис. 3.1.12). В ходе

данного эксперимента мениск геля наложил отпечаток на форму и последовательность осаждения полос Лизеганга. Боковые фрагменты третьей полосы зародились уже на 185-й, а центральный эллипсоид (рис. 3.1.12) только на 220-й минуте процесса. Поскольку реакция в пределах зоны Лизеганга лимитируется только диффузией ионов кальция, осаждение аморфного фосфата происходит наиболее интенсивно на ближнем к раствору крае полосы.

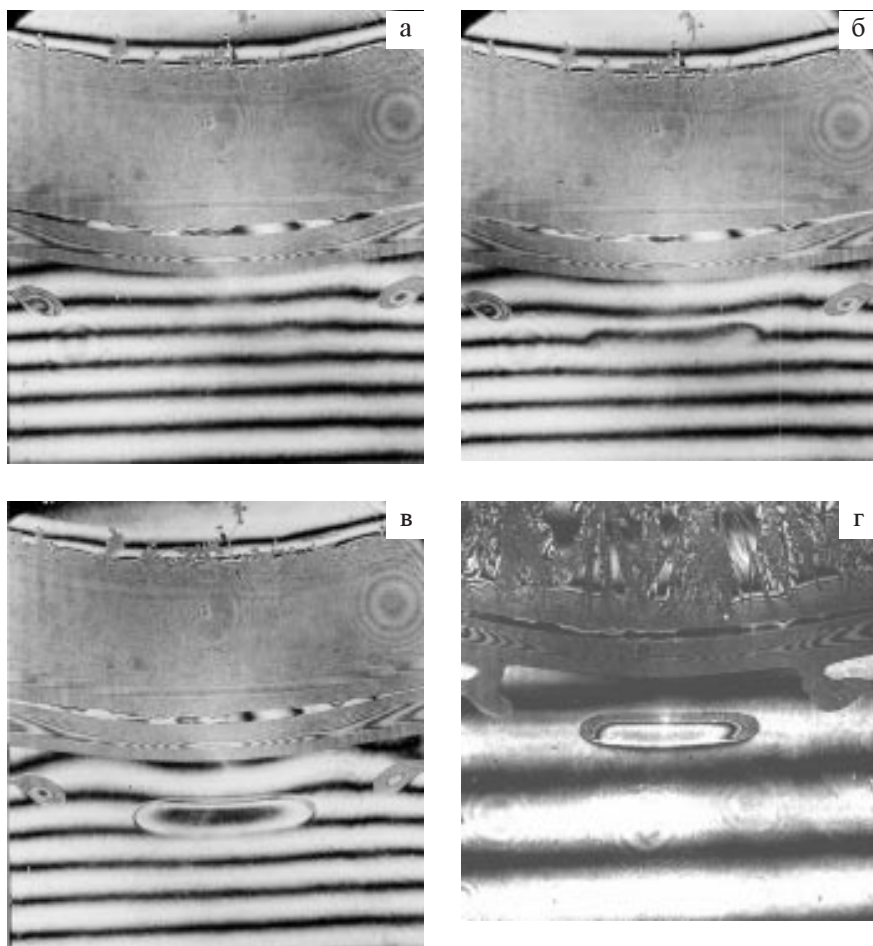
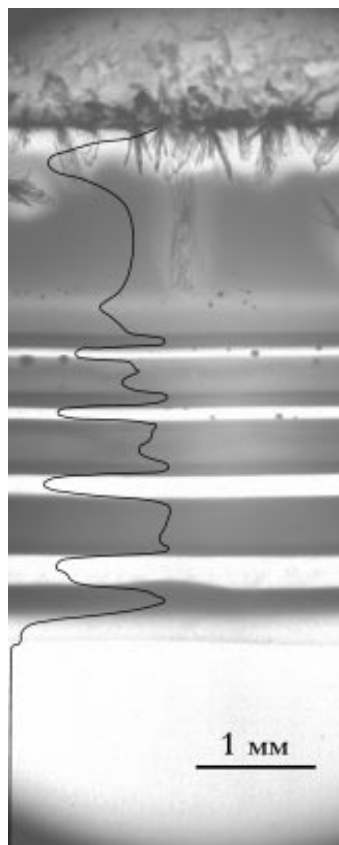


Рис. 3.1.12. Образование изолированной полосы Лизеганга в геле на 215-й, 222-й, 250-й минутах эксперимента (а, б, в) и через двое суток (г) после окончания опыта

Наличие двух максимумов плотности аморфного осадка в каждой зоне (рис. 3.1.13) имеет простое объяснение. На начальном этапе развития зоны химическая реакция идет в условиях дефицита кальция и, соответственно, формируется передний край зоны, затем концентрации компонентов выравниваются и точка стехиометрии перемещается через зону на другой край. В дальнейшем реакция уже протекает при дефиците фосфат-ионов и тогда уплотняется край зоны, находящийся в наиболее благоприятных условиях (рис. 3.1.13).

При расчете интерферограмм процесса было обнаружено изменение гелевого каркаса в области расположения зон Лизеганга. После полного растворения аморфного фосфата на краях полос наблюдается остаточное преломление света (рис. 3.1.3). Через несколько дней в этих областях регистрируются остаточные градиенты показателя преломления. Это может быть связано только с изменением структуры геле-



вой матрицы в результате частичного растворения гелевого каркаса при осаждении в нем аморфного фосфата кальция. В качестве гипотезы можно предполагать, что в начале опыта из смешанного раствора формируется смешанный силикатно-фосфатный гель, фосфатные фрагменты которого при подходящих условиях (изменение pH) могут разрушаться. Формирование аморфного осадка происходит не только в результате химического взаимодействия ионов кальция с фосфатными комплексами, свободно перемещающимися в растворе, но возможно и за счет частичной деструкции комплексного геля. Соответственно процессы трансформации аморфного осадка могут затрагивать и фрагменты гелевой матрицы. На этапе раскристаллизации участки геля, заполненные аморфным осадком и свободные от него, по-разному ре-

Рис. 3.1.13. Распределение оптической плотности в кювете на конечной стадии эксперимента

агируют на смещение химического равновесия. В результате в геле фиксируются остаточные фантомы границ зон аморфного осадка.

Таким образом проанализирована динамика процессов массопереноса, осаждения и трансформации аморфного и кристаллического фосфата кальция в распределенной гелевой системе. Результаты экспериментов подтверждают известные по литературе поля устойчивости брушита, октакальцийфосфата, гидроксиапатита в растворах. На кинетическом этапе развития исследуемой системы обнаружен фронт трансформации первичного аморфного осадка, связанный в основном с процессами его созревания. Зафиксирован одновременный рост кристаллов брушита и октакальцийфосфата в геле. Установлено влияние структуры аморфного фосфата на процесс кристаллизации сфероидов октакальцийфосфата. Обнаружены отклонения от стехиометрии кальция и фосфора в октакальцийфосфате на стадии растворения, связанные с процессами растворения и гидролиза. Установлено влияние аморфного осадка на гелевую матрицу, приводящее к ее частичной деструкции.

3.2. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ БИОМИНЕРАЛОВ В ГЕЛЕВОЙ СРЕДЕ

В настоящее время установлено, что почти все органы и ткани в человеческом организме могут содержать биоминералы (Pawlikowski, 1988; Кораго, 1992). Список минералов, встречающихся в организме человека, включает более 35 неорганических соединений. Среди них доминирует апатит. Апатит кристаллический и аморфный может играть роль как патогенного минерала, так и физиогенного. Он может быть единственной неорганической составляющей слюнных, носовых, зубных камней, минеральных отложений в кровеносных сосудах. Большая часть патогенных включений, извлеченных, в частности, из зубной ткани также составляет апатит.

Анализ литературных данных (Зузук, Павлишин, 2000) и наши исследования свидетельствуют, что среди уролитов на долю оксалатов приходится около 67 %, фосфатов – 23 % и уратов – 10 %. Принимая во внимание, что уролиты имеют в основном бактериальный генезис, ранее нами были предприняты попытки получения в эксперименте кристаллов оксалата кальция (уэвеллита и уэдделлита) при участии ряда

микроорганизмов в гелевой среде (Каткова, 1996). Однако процессы отложения органического и минерального веществ с участием микроорганизмов чрезвычайно сложны и в последующем работы были продолжены. Было проведено около 200 экспериментов с целью установить зависимость сформированной минеральной фазы от вида бактериальной культуры и состава среды кристаллизации в условиях, приближенных к физиологическим процессам.

Материалы и методы исследований

В экспериментальных исследованиях использовалась схема химического реактора с распределенными компонентами, в котором осуществляется встречная диффузии реагентов в геле, химической реакции между ними в некоторой зоне геля, зарождение и рост в ней кристаллической фазы (Асхабов и др., 1984). В качестве среды кристаллизации был выбран силикагель. Гель готовился с добавлением соляной, фосфорной, азотной кислот. Начальные значения показателя pH гелевого раствора составляли от 5 до 7. К концу экспериментов pH в зоне роста кристаллов варьировал от 3 до 7. Эксперименты проводились при температуре 36–37 °С. Использовались культуры микроорганизмов *Aspergillus*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Proteus*, *Klebsiella* (табл. 3.2.1). Питательная среда (белковые и углеводные вещества) с биокulturой помещалась поверх силикагеля в цилиндрической трубке. С противоположной стороны гелевой колонки располагались 0.1 М растворы хорошо растворимых солей кальция (нитрата и хлорида кальция). Продолжительность опыта составляла шесть дней. Полученные кристаллы исследовались под оптическим и растровым электронным микроскопом, методами ИК-спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Результаты исследований

Зарождение биогенных кристаллов фактически наблюдалось через двое суток после начала опыта (длина гелевой колонки составляла от 3 до 5 см). Как правило, кристаллический осадок в гелевом столбике располагался в двух или трех слоях. Зародившиеся кристаллы, очень быстро достигнув определенной величины, прекращали свой рост, несмотря на продолжающийся процесс диффузии.

Установлено, что при наличии в системе фосфат-ионов, кальция, азота и микроорганизмов *Aspergillus*, развивающихся на углеводах и белках, в 60 % случаев формируются кристаллы оксалата кальция, 23 % – биогенного брушита, 17 % – апатита. Эксперименты показали, что биоминералы уэвеллит, уэделлит, апатит, брушит могут форми-

Табл. 3.2.1.

Формирование биоминералов в геле при участии микроорганизмов

Серии эксп.	Кол-во опытов	Кислота в геле	pH геля	Концентрация раствора	Бактериаль- ная культура	Питатель- ная среда	Полученные кристаллы
1	4	H ₃ PO ₄	7	0.1M Ca(NO ₃) ₂	Aspergillus	углеводы	брушит, узеллит
	3	- " -	- " -	- " -	- " -	- " -	- " -
	2	- " -	6	- " -	- " -	углеводы, белки	- " -
	3	- " -	- " -	- " -	- " -	- " -	- " -
	5	- " -	- " -	- " -	- " -	- " -	брушит, узеллит, уэдделлит
	7	- " -	- " -	- " -	- " -	- " -	брушит, биобрушит
	3	- " -	- " -	- " -	- " -	- " -	брушит, апатит
	3	- " -	- " -	- " -	- " -	- " -	брушит, уэдделлит, узеллит, апатит
2	2	H ₃ PO ₄	7	0.1M Ca(NO ₃) ₂	Aspergillus	белки	брушит, апатит
3	2	HNO ₃	5.7	0.1M Ca(NO ₃) ₂	Aspergillus	углеводы	узеллит
	1	- " -	7	- " -	- " -	- " -	уэдделлит
	7	- " -	5-7	- " -	- " -	- " -	кальцит
	2	HCl	7	0.1M CaCl ₂	- " -	- " -	-
4	3	H ₃ PO ₄	6-7	0.1M Ca(NO ₃) ₂	E. coli	углеводы белки	-
	5	- " -	5-7	- " -	- " -	углеводы	-
	2	H ₂ SO ₄	5	0.1M CaCl ₂	- " -	белки	-
	4	HCl	5-7	- " -	- " -	- " -	кальцит
	9	- " -	7	- " -	- " -	углеводы	- " -
5	3	HNO ₃	- " -	0.1M Ca(NO ₃) ₂	St aureus	белки	кальцит
	3	H ₃ PO ₄	- " -	- " -	- " -	- " -	апатит
	2	- " -	- " -	0.1M CaCl ₂	- " -	углеводы	брушит
	3	- " -	- " -	- " -	Proteus	- " -	- " -
	1	- " -	- " -	- " -	- " -	белки	апатит
	4	HNO ₃	5	0.1M Ca(NO ₃) ₂	Klebsiella	углеводы	кальцит

роваться последовательно или одновременно в одном гелевом столбике при одном и том же составе среды кристаллизации. Если в одном гелевом столбике формируются параллельно несколько минералов, то узеллит является преобладающей фазой. При использовании мясо-пептонного агара в качестве питательной среды в отсутствие углеводов в гелевой системе, как правило, формируются биогенный брушит и апатит. Агрегаты кальцита и реже узеллита или уэдделлита образуются при участии колонии *Aspergillus*, поддерживаемой на углеводах и при отсутствии фосфат-ионов в реакционной системе. Важно

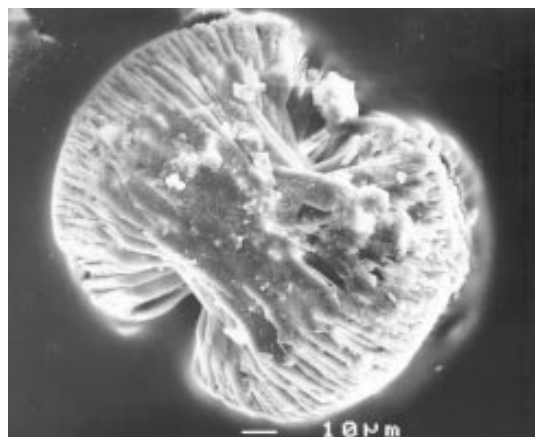
отметить, что биогенный брушит отличается от абиогенного устойчивостью в нейтральных средах ($\text{pH} = 7$), тогда как обычные кристаллы брушита в таких средах растворяются (Корбридж, 1982).

Любопытные результаты были получены в экспериментах с кишечной палочкой. *E.coli* хорошо ферментирует углеводы с образованием углекислого газа и воды. Независимо от состава питательной среды, но без фосфат-ионов, в гелевой колонке наблюдается осаждение только кальцита (Katkova, Rakin, 1994). Даже в том случае, когда нейтральный гель ($\text{pH} = 7$) приготовлен на основе фосфорной кислоты, кишечная палочка препятствует осаждению ионов кальция в виде брушита или апатита, хотя биокальцит тоже не образуется (табл. 3.2.1). Начальные значения pH геля в таких системах сохраняются.

Кроме *Aspergillus* и *E.coli* в экспериментах были использованы культуры *Proteus*, *St.aureus*, *Klebsiella*, поддерживаемые как на мясо-пептонном агаре, так и на углеводных средах. При наличии фосфат-ионов, кальция, а также кокков и палочек в гелевом столбике формируются кристаллы и агрегаты абиогенного брушита и апатита. В отсутствие фосфат-ионов в системе зарождаются только кристаллы кальцита независимо от состава питательной среды и вида бактерий.

Морфология полученных кристаллов

Образования уэвеллита (одноводного оксалата кальция) могут иметь ромбический облик, вид сноповидных образований (рис. 3.2.1) или форму типа “ласточкин хвост” (рис. 3.2.2) в зависимости от вида моносахаров (глюкозы, фруктозы или галактозы) в биосистеме. Для кристаллов одноводного оксалата кальция характерно сильное расщепление.



Большая часть кристаллов уэвеллита представляет собой сложные двойники. Двойникование, как правило, идет по плоскости $\{100\}$. В процессе жизнедеятельности грибов формируются также сложные агрегаты уэвеллита, состоящие из расщепленных кристал-

Рис. 3.2.1. Сноповидное образование уэвеллита

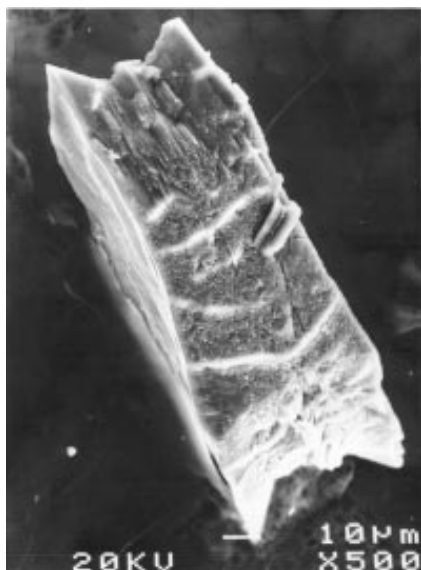


Рис. 3.2.2. Кристалл одноводного оксалата кальция типа “ласточкин хвост”

лов (рис. 3.2.3). Двуводный оксалат кальция (уэделлит) кристаллизуется в виде монокристаллов. Индивиды представляют собой блестящие дипирамидальные кристаллы размером до 0.3 мм. Они морфологически не отличаются от монокристаллов уэделлита, обнаруженных в мочевых камнях (Каткова, 1996).

Образования кальцита при наличии в среде *Aspergillus* формируются в виде сферических агрегатов, состоящих из плохо ограничен-

ных кристаллов с выпуклыми и иногда вогнутыми в центре гранями и закругленными ребрами (рис. 3.2.4). *E.coli* и *St.aureus* способствуют формированию как сростков, так и полностью ограниченных монокристаллов биокальцита ромбоэдрического облика. Апатит независимо от вида микроорганизмов в системе зарождается в виде агрегатов белого цвета, состоящих из радиально-лучистых образований или глобул, покрытых органической пленкой (рис. 3.2.5). Брушит абиогенный и биогенный отличаются своими формами. Первый представляет собой отдельные пластинчатые кристаллы или агрегаты, состоящие из них. Биогенный брушит формируется чаще в виде агрегатов (рис. 3.2.6), состоящих из клиновидных ограниченных

Рис. 3.2.3. Агрегат, состоящий из расщепленных кристаллов уэделлита

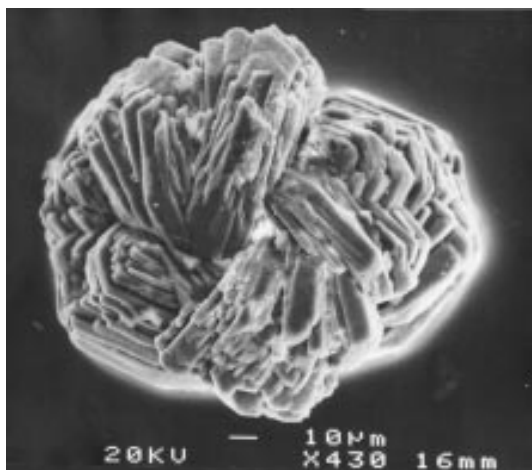


Рис. 3.2.4. Сrostки кристаллов кальцита

кристаллов. Устойчивость биогенного брушита в нейтральной среде может быть связана со специфическим типом огранки кристаллов, на которых размещается активная биоорганическая пленка, регулирующая массоперенос между кристаллом и средой.

В ходе экспериментов было замечено, что при одинаковых условиях не во всех системах возможно зарождение и рост кристаллов. Надо отметить, что ионы хлора, серы, препятствуют образованию минеральной фазы в процессе жизнедеятельности грибков. Только в опытах с участием кишечной палочки ионы хлора не подавляют зарождение кристаллов.

При проведении опытов неожиданно обнаружили следующие закономерности. Так, кристаллы в биоминеральной системе не формируются или их зарождение надолго задерживается в тех случаях, когда начало экспериментов приходится на определенные лунные дни (полнолуние, новолуние, первая и последняя четверти). Появление колец Лизеганга в геле чаще приходится на периоды растущей луны или полнолуния. Эти наблюдения, выполненные на большом числе опытов,

коррелируют с агротехническими рекомендациями по выращиванию сельскохозяйственных культур.

На основании анализа данных, приведенных в табл. 3.2.1, можно сказать, что определенные

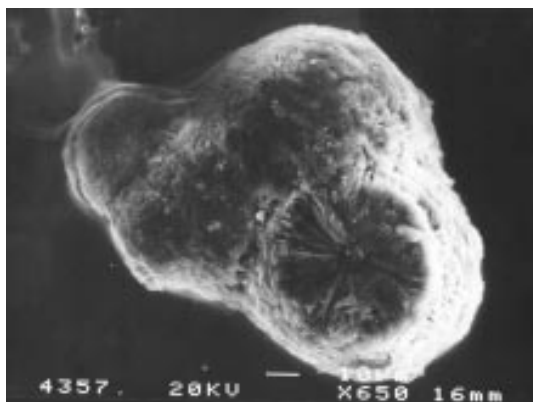


Рис. 3.2.5. Глобулы апатита

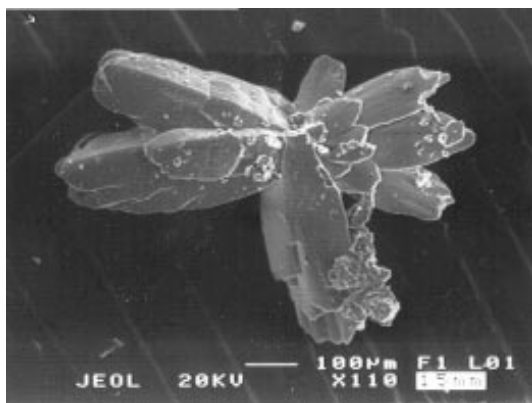


Рис. 3.2.6. Агрегаты брусита

типы микроорганизмов являются ответственными за формирование той или иной минеральной фазы. Из приведенных экспериментов следует, что причиной образования оксалатов кальция в системе может быть только жизнедеятельность *Aspergillus*. Формированию

апатита могут способствовать как кокки и палочки, так и грибковые организмы при наличии в системе кальция, фосфора и азота.

Различные минералы могут формироваться при одном и том же составе кристаллизационной среды в присутствии *Aspergillus*. Опыты также показали, что кишечная палочка в системе, содержащей ионы фосфора, препятствует зарождению кристаллической фазы при $\text{pH}=7$.

Таким образом, жизнедеятельность грибковых организмов в определенных органах человека (кишечнике, почках и др.) может способствовать формированию в них оксалатов: узуеллита и узделлита, а условно-патогенные кокки и палочки, а также грибки благоприятствуют осаждению в органах человека кальцийфосфатов.

3.3. ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА

Благодаря физико-химическим исследованиям природных и синтетических образцов благородного опала, в первую очередь работам Д. Пенса (Pense, 1964), Д. Сандерса (Sanders, 1964), Джонса и др. (Jones et al., 1963, 1964, 1971), А. Гаскина и П. Дарраха (Gaskin, Darragh, 1970), Н. А. Денискиной и др. (1987), Т. Шимохира и Т. Томуро (Shimohira, Tomuro, 1976), а также экспериментальным работам по получению синтетического благородного опала А. Гаскина и П. Дарраха (Gaskin, Darragh, 1970), Н. А. Денискиной и др. (1987), Л. А. Самойлович (1992), В. В. Сердобинцевой, Д. В. Калинина (2000) стало ясно, что получение благородного опала включает в себя несколько стадий, каждая из

которых имеет свою специфику. Для получения опаловых матриц наиболее важными являются первые стадии, включающие получение ультрадисперсных сферических частиц кремнезема (УСЧК) и их осаждение с закреплением в регулярную структуру.

Ниже приводятся результаты экспериментов, проведенных с целью изучения влияния условий синтеза на размеры формирующихся частиц кремнезема и особенностей строения получаемых опаловых матриц.

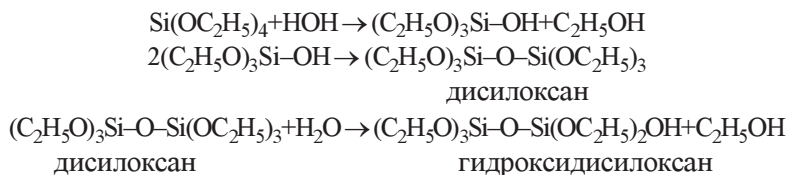
Методика исследования

Для получения УСЧК был использован метод, разработанный Стобером и др. (Stober et al., 1968) и модифицированный нами (Камашев, 1999), который основан на образовании монодисперсных сферических частиц кремнезема гидролизом тетраэтоксисилана (ТЭОС) в органическом растворителе (этаноле) в присутствии аммиака в качестве катализатора. Особое внимание уделялось чистоте исходных реагентов. Необходимый в качестве катализатора аммиак был представлен его водным раствором классификации ОСЧ (ГОСТ 24147-80) с плотностью: $\rho(\text{NH}_4\text{OH}) = (0.909 \pm 0.001) \text{ кг/дм}^3$, что соответствует (24.4 ± 0.3) вес.% содержания основного вещества. Исходный гидролизный этиловый спирт был дважды перегнан в интервале температур $(78\text{--}79)^\circ\text{C}$, при температуре кипения чистого вещества 78.34°C . Плотность полученного спирта: $\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = (0.804 \pm 0.001) \text{ кг/дм}^3$, что соответствует (97.1 ± 0.3) вес.% содержания этанола.

Высокие требования, предъявляемые к подготовке тетраэтоксисилана, обусловлены тем, что длительное хранение в плохо закрытых сосудах, контакт с воздухом, а, следовательно, и с содержащимися в нем водяными парами, приводит к тому, что в результате гидролиза ТЭОС с последующей конденсацией образующихся гидроксисиланов, в нем образуются ди-, три- и полисилоксаны, последние из которых представляют собой разветвленные полимерные цепи. Присутствующие в растворе гидроксисилоксаны энергетически не устойчивы, выделить их в чистом виде не удастся. Вследствие их неустойчивости реакция полимеризации очень чувствительна к встряхиванию и воздействию света. Наличие в исходном ТЭОС полисилоксанов различной степени полимеризации, а также присутствие ионов-примесей переходных металлов, приводит к образованию не одинаковых по размеру зародышей частиц кремнезема и, как следствие, к разбросу по размерам образующихся сферических частиц. В связи с этим первичный тетраэтоксисилан был вначале дважды перегнан в температурном

интервале (166–176)°С а затем подвергнут фракционной перегонке, в результате которой были получены две фракции (166–170)°С и (170–174)°С, после чего он был обработан сначала 0.5 % водным раствором аммиака в течение 20-ти минут, при соотношении эфира к водному раствору аммиака как 5:1, а затем водой в подобном же объемном соотношении. Полученный тетраэтоксисилан был выдержан в течение 1 часа при температуре (100±10)°С. Из-за неустойчивости очищенного эфира ортокремневой кислоты (Денискина и др., 1987; Рябенко и др., 1977), полученный таким образом ТЭОС не сохранялся, а использовался в течение суток.

Гидролиз тетраэтоксисилана схематически протекает следующим образом:



В результате дальнейшего гидролиза образуются цепи, состоящие из групп SiO_2 с этоксильными группами на концах, из которых уже образуются частицы кремнезема.

Эксперименты по получению монодисперсных сферических частиц кремнезема проводились при концентрациях ТЭОС 0.280 ± 0.016 моль/л, что близко к использованному ранее в работах (Денискина и др., 1987; Самойлович, 1992) значению 0.28 моль/л. Объемные соотношения использованных реагентов приведены в табл. 3.3.1. Соответствующие им концентрационные соотношения указаны в табл. 3.3.2.

Гомогенность системы обеспечивалась перемешиванием магнитной мешалкой в течение 1.5 часов при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. Заметное опалесцирование растворов начиналось во временном интервале от 4 до 30 минут в ряду от первой до восьмой пробы.

Результаты пересчета на массовые (%) доли для диаграммы Гиббса-Розебома приведены в табл. 3.3.3. Полученные массовые доли компонентов системы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ без учета тетраэтоксисилана отложены на диаграмме (рис. 3.3.1). Соотношения компонентов, отвечающие заштрихованной области на диаграмме, ранее были использованы в работе (Shimohira, Hiroshima, 1980) для синтеза монодисперсных сферических частиц кремнезема. В области 3 (рис. 3.3.1) аналогичные частицы были получены Н. Д. Денискиной и др. (1987).

Табл. 3.3.1

Значения объемов компонентов в системе ТЭОС– C_2H_5OH – NH_3 – H_2O

№ пробы	V(ТЭОС), мл	V(C_2H_5OH), мл (97.1±0.3) мас.%	V(NH_4OH), мл (24.4±0.3) мас.%	V _{общ} мл
1	0.600±0.011	9.10± 0.11	0.300±0.011	10.0± 0.5
2	– " –	9.00± 0.11	0.400±0.011	10.0± 0.4
3	– " –	8.90± 0.11	0.500±0.011	10.0± 0.3
4	– " –	8.60± 0.11	0.800±0.011	10.00± 0.29
5	– " –	8.40± 0.11	1.000±0.011	10.00± 0.28
6	– " –	7.90± 0.11	1.500±0.011	10.0± 0.3
7	– " –	7.60± 0.11	1.800±0.011	10.00± 0.29
8	– " –	6.90± 0.11	2.500± 0.011	10.0± 0.4

Результаты исследования и обсуждение

Полученные УСЧК осаждались как центрифугированием, так и седиментационным методом. Центрифугирование проб растворов проводилось при 3000 об/мин в течение 1.5 часов. Средние значения скоростей седиментационного осаждения для различных проб приведены в табл. 3.3.4.

После осаждения раствор декантировался и осадки в неплотно прикрытых пробирках сушились при комнатной температуре (20±2)°С в течение 3-х суток, а затем в сушильном шкафу при температуре 50, 80 и 100°С с выдержкой в течение часа при каждой температуре, после чего были проанализированы различными физико-химическими методами.

Табл. 3.3.2

Исходные концентрации компонентов в системе ТЭОС– C_2H_5OH – NH_3 – H_2O при концентрации $C(ТЭОС) = 0.280±0.016$ моль/л

№ пробы	C(C_2H_5OH), моль/л	C(NH_3), моль/л	C(H_2O), моль/л
1	15.4± 0.8	0.379±0.028	2.35± 0.22
2	15.3± 0.7	0.52± 0.03	2.71± 0.21
3	15.1± 0.6	0.65± 0.03	3.08± 0.21
4	14.6± 0.5	1.04± 0.04	4.18± 0.22
5	14.2± 0.5	1.30± 0.05	4.93± 0.25
6	13.4± 0.5	1.95± 0.08	6.8± 0.4
7	12.9± 0.5	2.34± 0.09	7.9± 0.4
8	11.7± 0.5	3.26± 0.17	10.4± 0.7

Табл. 3.3.3

Массовые (%) доли соотношения компонентов системы $C_2H_5OH-NH_3-H_2O$, при концентрации $C(TЭОС) = (0.280 \pm 0.016)$ моль/л.

№ пробы	$\omega(C_2H_5OH),$ %	$\omega(NH_3),$ %	$\omega(H_2O),$ %
1	94±5	0.87± 0.06	5.6± 0.5
2	92±4	1.16± 0.07	6.4± 0.5
3	91±4	1.45± 0.07	7.3± 0.5
4	87.8± 2.7	2.32± 0.08	9.8± 0.5
5	85.5± 2.5	2.89± 0.09	11.6± 0.5
6	79.9± 2.6	4.31± 0.16	15.8± 0.8
7	76.6± 2.5	5.14± 0.18	18.3± 0.9
8	68.8± 2.9	7.1± 0.4	24.1± 1.7

По данным термогравиметрического анализа, полученного при скорости нагрева $V_H = 5$ мм/мин в интервале от 20 до 1000°C, предварительно термообработанные образцы до 150°C теряют на 40 % массы меньше, чем образцы, не прошедшие низкотемпературную обработку. Следовательно, в них на 40 % меньше физически адсорбированной воды. Температура кипения химически не связанной воды зависит от размеров микропор и достигает значений порядка 150°C (Lakhanpal et al., 1955).

Согласно данным рентгенографических исследований (ДРОН-2 (CuK_α)), полученные образцы рентгеноаморфны. Какие либо проявления кристаллической фазы отсутствуют.

Микроскопические исследования были проведены на образцах опалового материала, полученного гравитационным осаждением и центрифугированием, до и после их низкотемпературной обработки. Использовались методы растровой электронной и атомно-силовой микроскопии.

Рис. 3.3.1. Тройная диаграмма Гиббса-Розебома системы $C_2H_5OH-NH_3-H_2O$

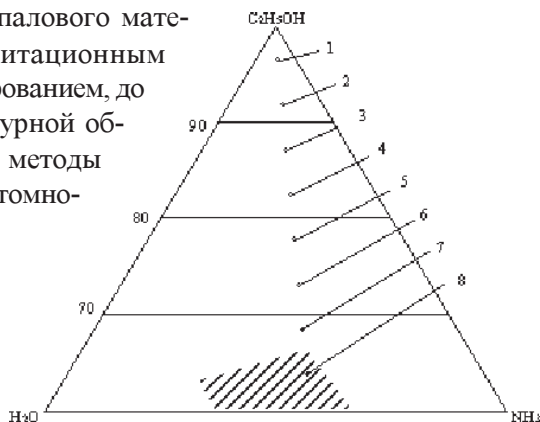


Табл. 3.3.4

Средние скорости седиментационного осаждения УСЧК из суспензий

	№ пробы							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$W_{ос}$ мм/сут.	–	–	2.0 ± 0.5	4.0 ± 0.5	10.5 ± 0.5	12.0 ± 0.5	3.0 ± 0.5	4.5 ± 0.5

Расчет погрешностей при определении размеров УСЧК по результатам растровой электронной и атомно-силовой микроскопии проводился по формуле.

$$\Delta_R = R \cdot 1.1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_L}{L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{R'}}{R'}\right)^2},$$

где: R – диаметр частицы (нм), определен по масштабной метке (рис. 3.3.2), Δ_L , $\Delta_{R'}$ – погрешность измерительного прибора (в данном случае 0.5 мм), L – длина масштабной метки (мм); R' – длина отрезка (мм).

Результаты определения размеров ультрадисперсных сферических частиц кремнезема приведены в табл. 3.3.5. Зависимости размеров образующихся частиц от концентрации NH_3 и H_2O приведены на рис. 3.3.3.

Осадки из УСЧК, полученные с использованием практически чистого тетраэтоксисилана (фракция отобрана в интервале температур 166–170°C), характеризуются менее яркой иризацией по сравнению с осадками, полученными гидролизом ТЭОС, содержащего дисилоксаны (фракция 170–174°C). В первом случае упаковка частиц происходит без образования регулярной опаловой структуры (рис. 3.3.4а). Во втором случае наблюдается характерная для благородных опалов упаковка монодисперсных сферических частиц (рис. 3.3.4б). Таким образом для получения монодис-

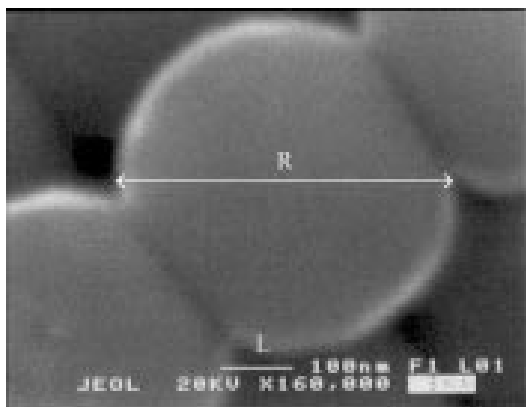


Рис. 3.3.2. Определение размеров сферических частиц кремнезема и их погрешностей

Табл. 3.3.5

Значения размеров УСЧК по данным РЭМ			
№ пробы	R*, нм	R**, нм	R _{ср} , нм
1	—	—	—
2	—	—	—
3	230±13	240±14	235±14
4	550±23	560±22	555±23
5	620±29	610±27	615±29
6	760±30	770±27	775±29
7	360±17	370±18	365±18
8	580±24	560±24	570±24

* – по данным РЭМ, ** – по данным АСМ

персных сферических частиц кремнезема следует использовать не чистый тетраэтоксисилан, а ТЭОС, содержащий в некоторой степени дисилоксаны, последующий гидролиз которого приводит к продукту с более регулярной структурой.

Помимо полисилоксанов по данным Ю. Г. Фролова (1979) на монодисперсность образующихся сферических частиц кремнезема влияют примесные ионы, которые могут либо замедлять, либо ускорять процесс роста УСЧК. Для исключения такого влияния был применен метод, разработанный Е. А. Рябенко и др. (1977), основанный на закономерностях распределения примесей между органической (ТЭОС) и водной (NH_4OH) фазами. Кроме того, наряду с очисткой тетраэтоксисилана водным аммиаком, использовался предложенный Л. А. Самойлович (1992) метод очистки ТЭОС дважды дистиллированной водой. Применение воды для обработки тетраэтоксисилана обусловле-

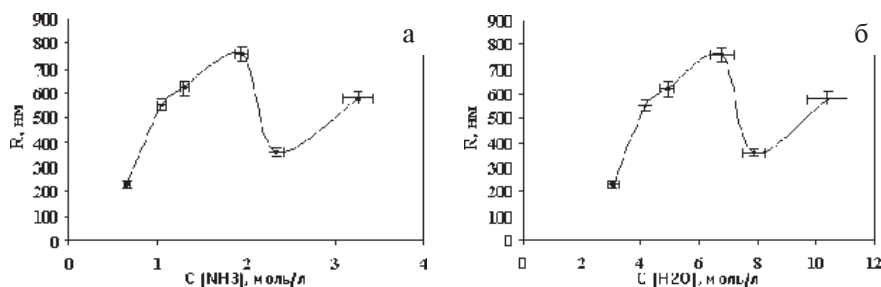


Рис. 3.3.3. Зависимость размеров образующихся УСЧК от концентраций NH_3 (а) и H_2O (б)

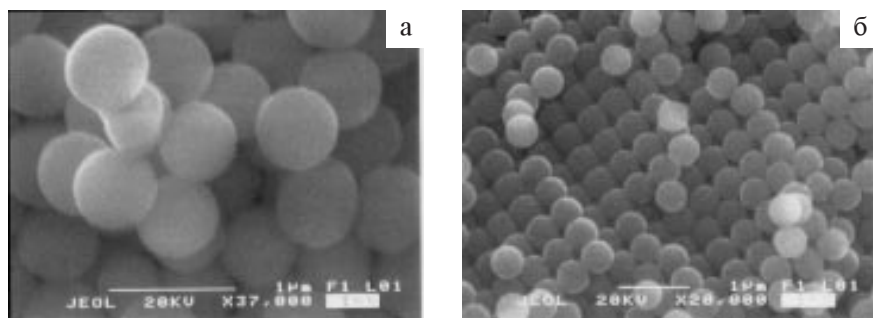


Рис. 3.3.4. Опаловые структуры, полученная в результате гидролиза фракции ТЭОС: (166–170)°С (а) и ТЭОС: (170–174)°С (б), по данным РЭМ

но тем, что ТЭОС имеет значения рН порядка 6.0, поэтому использование нейтральной среды (воды) для реакции предварительного гидролиза должно обеспечивать образование продукта более однородной концентрации (образуются этоксисиланолы), чем в случае обработки щелочным 0.5 % водным раствором аммиака.

По данным эмиссионного полуколичественного спектрального анализа образцы опалового материала, полученные с использованием очистки ТЭОС только водным раствором аммиака, содержат Mo, Al, Fe в количествах порядка тысячных долей процента, Ti, Mg порядка сотых долей процента. Образцы опалового материала, полученные из ТЭОС, очищенного с использованием комбинированной методики, не содержат никаких примесей, за исключением Ti порядка сотых долей процента. Из этого следует, что проведенная комбинированная подготовка тетраэтоксисилана обеспечивает его более высокую чистоту в отношении примесей ионов металлов и, как следствие, увеличивает монодисперсность образующихся сферических частиц (рис. 3.3.5).

Согласно данным (Shimohira, Hiroshima, 1980), увеличение концентрации аммиака при постоянной концентрации ТЭОС и H_2O приводит к увеличению размеров образующихся сферических частиц кремнезема, следовательно можно предположить, что при $C(NH_3) < 0.65$ моль/л и $C(ТЭОС) = 0.28$ моль/л в растворе образуются сферические частицы с размерами меньше 100 нм. Однако осаждение из таких растворов (пробы № 1, 2) не удастся осуществить даже в условиях центрифугирования, что подтверждает выводы С. С. Воятского (1975) об устойчивости растворов, содержащих частицы подобного размера.

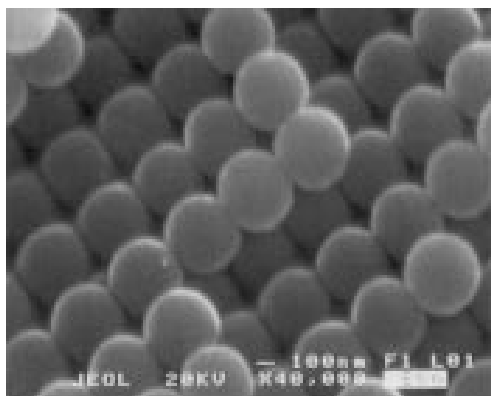


Рис. 3.3.5. Опаловые структуры, полученные с обработкой ТЭОС по комбинированной методике, по данным РЭМ

Таким образом, проведенные эксперименты по получению ультрадисперсных сферических частиц кремнезема, их осаждению с формированием регулярной

структуры, позволяют сделать следующие выводы:

- использование комбинированной методики подготовки ТЭОС увеличивает монодисперсность УСЧК что необходимо для синтеза благородного опала и получения трехмерных нанокомпозитов;
- при постоянной концентрации тетраэтоксисилана 0.28 моль/л монодисперсные сферические частицы кремнезема можно получать в более широкой области соотношения компонентов системы: $C_2H_5OH-NH_3-H_2O$, чем это предполагалось ранее;
- в зависимости от условий синтеза размер получаемых ультрадисперсных сферических частиц кремнезема находится в пределах 235–765 нм.

Глава 4

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МИНЕРАЛОВ

4.1. ВЛИЯНИЕ МОЗАИЧНОСТИ НА СПЕКТРЫ ТРЕХКРИСТАЛЬНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Угловое распределение спектра трехкристалльной рентгеновской дифрактометрии

Рассмотрим методику трехкристалльной съемки в бездисперсионной геометрии (n , $-n$, n) (рис. 4.1.1) (Афанасьев и др., 1989; Бушуев, Петраков, 1993; Бушуев, Петраков, 1995). Пусть все три кристалла располагаются параллельно друг другу. Все отражения считаются симметричными.

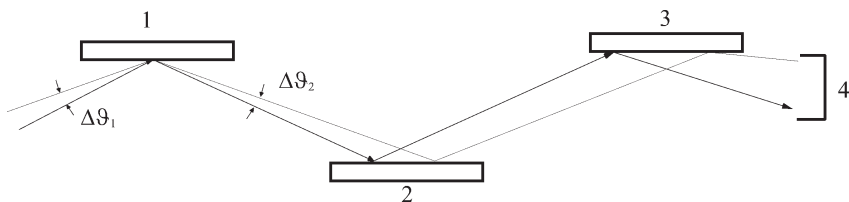


Рис. 4.1.1. Схема трехкристалльной съемки: 1 – кристалл-монокроматор, 2 – образец, 3 – анализатор, 4 – детектор с широкой щелью

Из динамической теории известно, что если на кристалл под углом $\theta_B + \Delta\theta$ по отношению к поверхности падает параллельный пучок рентгеновских лучей с интенсивностью I_0 , то отраженный пучок распространяется под таким же углом (Бушуев, Петраков, 1993), а его интенсивность равна $I_0 R(\Delta\theta)$, где $R(\Delta\theta)$ – коэффициент отражения с максимумом в области $\Delta\theta \approx 0$.

Пусть на кристалл-монокроматор падает луч с угловой отстройкой $\Delta\theta_1$ от точного брэгговского направления θ_B , показанного на рис. 4.1.1 тонкой линией. Отраженный луч с интенсивностью $I_0 R_1(\Delta\theta_1)$ падает на образец и, отразившись от него, на анализатор с такой же угловой отстройкой $\Delta\theta_1$. В итоге детектор регистрирует интенсивность, равную произведению $R_1(\Delta\theta_1) \cdot R_2(\Delta\theta_1) \cdot R_3(\Delta\theta_1)$, если

интенсивность излучения, падающего на монохроматор, принять за единицу.

Введем угловые отклонения ω и ε образца и анализатора, соответственно, от точного брэгговского положения (углы ω и ε отсчитываются в сторону увеличения угла скольжения по отношению к отражающим плоскостям кристалла).

В результате поворота образца на угол ω излучение, отраженное от монохроматора $R_1(\Delta\vartheta_1)$, падает на образец под углом $\vartheta_B + \Delta\vartheta_1 + \omega$ к поверхности и отражается с интенсивностью, равной произведению $R_1(\Delta\vartheta_1) \cdot R_2(\Delta\vartheta_1 + \omega)$. Известно, что если кристалл повернуть на угол ω , то отраженный луч повернется на 2ω . В итоге излучение падает на анализатор 3 с углом скольжения $\vartheta_B + \Delta\vartheta_1 + 2\omega - \varepsilon$, где ε – угол поворота анализатора. При этом коэффициент отражения анализатора равен $R_3(\Delta\vartheta_1 + 2\omega - \varepsilon)$.

В результате трехкратного отражения луча, падающего на монохроматор с некоторой отстройкой $\Delta\vartheta_1$, на выходе трехкристального рентгеновского спектра (ТРС) получим:

$$I(\varepsilon, \omega, \Delta\vartheta_1) = R_1(\Delta\vartheta_1) \cdot R_2(\Delta\vartheta_1 + \omega) \cdot R_3(\Delta\vartheta_1 + 2\omega - \varepsilon). \quad (4.1.1)$$

Проанализируем выражение (1) в ряде частных случаев.

Случай А: большое фиксированное отклонение образца, $|\omega| \gg \Delta\vartheta_B$, где $\Delta\vartheta_B$ – ширина брэгговского отражения.

1. Луч с $\Delta\vartheta_1 = 0$ (максимальное отражение монохроматора).

В этом случае из (4.1.1) получим

$$I(\varepsilon, \omega, 0) = R_1(0) \cdot R_2(\omega) \cdot R_3(2\omega - \varepsilon). \quad (4.1.2)$$

Максимум (4.1.2) с учетом условия $|\omega| \gg \Delta\vartheta_B$ имеет место при повороте анализатора на $\varepsilon = 2\omega$. Это так называемый главный пик (ГП). Его интенсивность в максимуме равна

$$I_{\text{ГП, max}} = R_1(0) \cdot R_2(\omega) \cdot R_3(0). \quad (4.1.3)$$

Таким образом, интенсивность ГП определяется интенсивностью $R_2(\omega)$ на хвосте кривой дифракционного отражения (КДО) образца.

2. Луч с $\Delta\vartheta_1 = -\omega$ (максимум отражения образцом).

Из (4.1.1), получается

$$I(\varepsilon, \omega, -\omega) = R_1(-\omega) \cdot R_2(0) \cdot R_3(\omega - \varepsilon). \quad (4.1.4)$$

Очевидно, что максимум (4.1.4) достигается при угле поворота анализатора $\varepsilon = \omega$. Это так называемый псевдопик (ПП). Его максимальная интенсивность равна

$$I_{\text{ппл},\text{max}} = R_1(-\omega) \cdot R_2(0) \cdot R_3(0), \quad (4.1.5)$$

т. е. определяется отражением на хвосте КДО монохроматора $R_1(-\omega)$. В дальнейшем будем называть этот пик псевдопиком монохроматора (ППМ).

Случай В: большое фиксированное отклонение анализатора, $|\varepsilon| \gg \Delta\vartheta_B$. Рассмотрим возможные ситуации.

1. Луч с $\Delta\vartheta_1=0$. В этом случае из (4.1.1) имеем

$$I(\varepsilon, \omega, 0) = R_1(0) \cdot R_2(\omega) \cdot R_3(2\omega - \varepsilon). \quad (4.1.6)$$

Максимум (4.1.6) достигается при двух положениях образца, а именно: а) $\omega=0$ (при этом отражение $R_3(-\varepsilon)$ осуществляется на хвосте анализатора, в связи с чем этот пик с интенсивностью $I_{\text{пплА}} = R_1(0) \cdot R_2(0) \cdot R_3(-\varepsilon)$ будем называть псевдопиком анализатора (ППА); б) $\omega=\varepsilon/2$ – главный пик с интенсивностью $I_{\text{дп}} = R_1(0) \cdot R_2(\varepsilon/2) \cdot R_3(0)$.

2. Луч с $\Delta\vartheta = -\varepsilon$. В этом случае выражение (4.1.1) преобразуется в

$$I_{\text{пплМ}} = R_1(-\varepsilon) \cdot R_2(\omega - \varepsilon) \cdot R_3(2\omega - 2\varepsilon). \quad (4.1.7)$$

Максимум (4.1.7) достигается при повороте образца $\omega=\varepsilon$. Это псевдопик, определяемый отражением на хвосте монохроматора, т. е. ППМ. Его максимальная интенсивность $I_{\text{пплМ},\text{max}} = R_1(-\varepsilon) \cdot R_2(0) \cdot R_3(0)$.

Случай С: $\vartheta/2\vartheta$ – сканирование, $\varepsilon = 2\omega$. В этом случае из формулы (1) для луча с $\Delta\vartheta_1=0$ получим

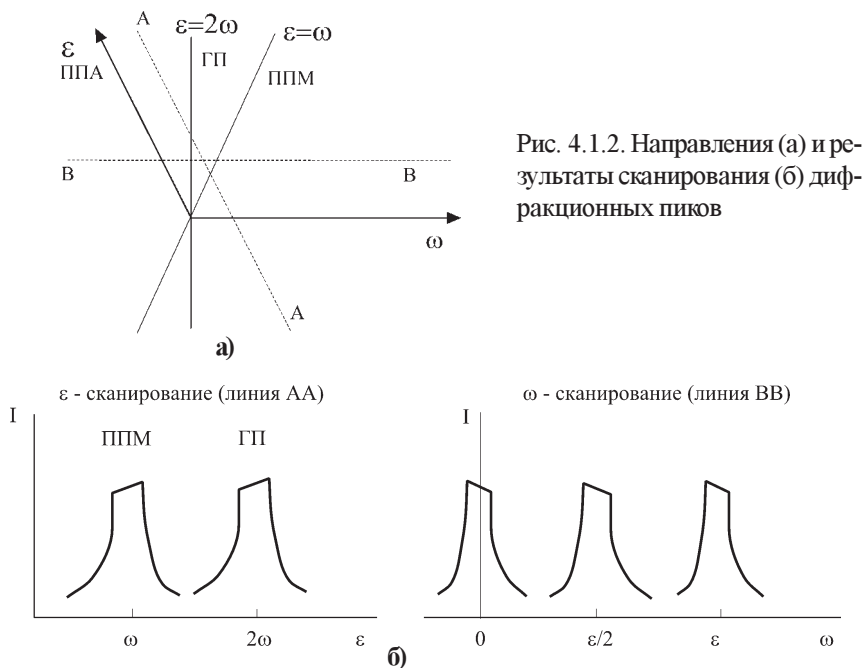
$$I_{\text{дп}} = R_1(0) \cdot R_2(\omega) \cdot R_3(0). \quad (4.1.8)$$

Таким образом, в режиме $\vartheta/2\vartheta$ -сканирования мы все время движемся вдоль главного пика чисто когерентного рассеяния.

Характерные направления дифракционных пиков вместе с двумя типами сканирования приведены на рис. 4.1.2. Следует обратить внимание на различный характер асимметрии пиков в случаях ε - и ω -сканирования, что проявляется лишь при узких δ -образных пучках.

Учтем теперь, что в действительности на монохроматор падает широко расходящееся (по сравнению с $\Delta\vartheta_B$) рентгеновское излучение от трубки. Иными словами, необходимо проинтегрировать выражение (4.1.1) по всем возможным углам $\Delta\vartheta_1$. В итоге для распределения интенсивности в методе ТРД получим следующее общее соотношение:

$$I(\varepsilon, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} R_1(\Delta\vartheta_1) \cdot R_2(\Delta\vartheta_1 + \omega) \cdot R_3(\Delta\vartheta_1 + 2\omega - \varepsilon) \cdot d\Delta\vartheta_1. \quad (4.1.9)$$



Анализ спектра $I(\varepsilon, \omega)$

Рассмотрим различные частные случаи общего выражения (4.1.9).

Случай А: ε -сканирование (положение образца $\omega = \text{const}$).

1. Пусть $|\omega| \gg \Delta\vartheta_B$, т.е. образец сильно отклонен относительно точного брэгговского угла, и положение анализатора $\varepsilon \approx 2\omega$, что позволяет находиться в области главного пика. В этом случае функции R_1 и R_3 в (4.1.9) меняются быстро, а функция R_2 – медленно, поэтому ее можно вынести из-под знака интеграла:

$$I_{\text{дп}}(\varepsilon) = R_2(\omega) \int_{-\infty}^{\infty} R_1(\Delta\vartheta_1) \cdot R_3(\Delta\vartheta_1 + 2\omega - \varepsilon) \cdot d\Delta\vartheta_1. \quad (4.1.10)$$

Таким образом видно, что высота главного пика определяется величиной $R_2(\omega)$ на хвосте КДО образца, а ширина и форма линии ГП определяется сверткой коэффициентов отражения монохроматора и анализатора. Если монохроматор и анализатор представляют собой совершенные кристаллы с шириной кривой дифракционного отражения $\Delta\vartheta_B$, то ширина главного пика равна $\Delta\varepsilon_{\text{ГП}} = \Delta\vartheta_B \sqrt{2}$.

В случае щелевого (δ -образного) монохроматора выполняется $R_1(\Delta\vartheta_1) = R_1(0) \cdot \delta(\Delta\vartheta_1)$ и из формулы (4.1.10) получаем (ср. (4.1.2))

$$I_{\text{дп}}(\varepsilon) = R_2(\omega) \cdot R_1(0) \cdot R_3(2\omega - \varepsilon). \quad (4.1.11)$$

Кривая ГП совпадает с “перевернутой” кривой отражения анализатора $R_3(-\vartheta)$, где $\Delta\vartheta = \varepsilon - 2\omega$. Псевдопик ППМ при этом полностью подавлен.

Если щелевым является анализатор и справедливо $R_3 = R_3(0) \cdot \delta(\Delta\vartheta_1 + 2\omega - \varepsilon)$, то из формулы (4.1.10) следует, что распределение интенсивности главного пика

$$I_{\text{дп}}(\varepsilon) = R_2(\omega) \cdot R_3(0) \cdot R_1(2\omega - \varepsilon). \quad (4.1.12)$$

Форма линии ГП определяется “нормальной” кривой отражения монохроматора $R_1(\Delta\vartheta)$.

2. Пусть $|\omega| \gg \Delta\vartheta_B$ и $\varepsilon \approx \omega$, т.е. система ориентирована на область псевдопика монохроматора (ППМ). В этом случае в формуле (4.1.9) функция R_1 медленно меняется (поскольку находится на хвосте), а R_2 и R_3 меняются быстро:

$$\begin{aligned} I_{\text{ппм}}(\varepsilon) &= R_1(-\omega) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} R_2(\Delta\vartheta_1 + \omega) \cdot R_3(\Delta\vartheta_1 + 2\omega - \varepsilon) \cdot d\Delta\vartheta_1 = \\ &= R_1(-\omega) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} R_2(\vartheta') \cdot R_3(\vartheta' + \omega - \varepsilon) \cdot d\vartheta'. \end{aligned} \quad (4.1.13)$$

Высота ППМ определяется интенсивностью отражения на хвосте монохроматора, а форма и ширина ППМ определяется сверткой кривых отражения образца и анализатора. Если анализатор δ -образный, то ППМ имеет форму, совпадающую с формой линии образца $R_2(\varepsilon - \omega)$.

Случай В. ω -сканирование (положение анализатора $\varepsilon = \text{const}$).

Рассмотрим предельные случаи очень узких (δ -образных) отражений от монохроматора и анализатора.

1. δ -монохроматор, т.е. $R_1 = R_1(0) \cdot \delta(\Delta\vartheta_1)$. Тогда из формулы (4.1.9) следует:

$$I(\omega) = R_1(0) \cdot R_2(\omega) \cdot R_3(2\omega - \varepsilon).$$

$$\text{а) } \omega = 0, \quad I^{\text{max}} = R_1(0) \cdot R_2(0) \cdot R_3(-\varepsilon) - \quad (4.1.14)$$

псевдопик анализатора;

$$\text{б) } \omega = \varepsilon/2, \quad I^{\text{max}} = R_1(0) \cdot R_2(\varepsilon/2) \cdot R_3(0) - \quad (4.1.15)$$

главный пик.

ППМ не проявляется ввиду хвостов монохроматора.

2. δ -анализатор, т. е. $R_3=R_3(0) \delta(\Delta\vartheta_1 + 2\omega - \varepsilon)$. В этом случае из выражения (4.1.9) легко получить, что

$$I(\omega) = R_1(\varepsilon - 2\omega) \cdot R_2(\varepsilon - \omega) \cdot R_3(0) .$$

$$а) \omega = \varepsilon/2, I^{\max} = R_1(0) \cdot R_2(\varepsilon/2) \cdot R_3(0) - \quad (4.1.16)$$

главный пик;

$$б) \omega = \varepsilon, I^{\max} = R_1(-\varepsilon) \cdot R_2(0) \cdot R_3(0) - \quad (4.1.17)$$

псевдопик монохроматора.

Рассмотрим ситуации, когда монохроматор и анализатор с ненулевой шириной кривых дифракционного отражения имеют однократное отражение.

а) область псевдопика анализатора $\omega \approx 0$. В этом случае в формуле (4.1.9) R_1 и R_2 – быстро меняющиеся функции, а R_3 из-за условия $|\varepsilon| \gg \Delta\vartheta$ меняется медленно, поэтому R_3 можно вынести из-под знака интеграла (ср. (4.1.14)):

$$I_{\text{ППА}}(\omega) = R_3(-\varepsilon) \int_{-\infty}^{\infty} R_1(\Delta\vartheta_1) \cdot R_2(\Delta\vartheta_1 + \omega) \cdot d\Delta\vartheta_1 . \quad (4.1.18)$$

Таким образом, форма линии ППА определяется сверткой функций отражения монохроматора и образца. Если R_1 является δ -функцией, то форма $I_{\text{ППА}}(\omega)$ определяется коэффициентом отражения $R_2(\omega)$.

б) область главного пика $\omega \approx \varepsilon/2$. В этом случае R_1 и R_3 меняются быстро, а R_2 – медленно:

$$I_{\text{ДП}}(\omega) = R_2(\varepsilon/2) \int_{-\infty}^{\infty} R_1(\Delta\vartheta_1) \cdot R_3(\Delta\vartheta_1 + 2\omega - \varepsilon) \cdot d\Delta\vartheta_1 . \quad (4.1.19)$$

Таким образом, форма линии ГП определяется, как и ранее, сверткой монохроматора и анализатора (сравни с (4.1.10), где меняется е. Если R_3 – δ -функция, то форма линии ГП определяется “перевернутой” КДО монохроматора.

в) область ППМ $\omega \approx \varepsilon$. В этом случае в интеграле (4.1.9) основной вклад вносят углы $\Delta\vartheta_1 \approx -\varepsilon$. При этом функция R_1 меняется медленно:

$$\begin{aligned} I_{\text{ППМ}}(\omega) &= R_1(-\varepsilon) \int_{-\infty}^{\infty} R_2(\Delta\vartheta_1 + \omega) \cdot R_3(\Delta\vartheta_1 + 2\omega - \varepsilon) \cdot d\Delta\vartheta_1 = \\ &= R_1(-\varepsilon) \int_{-\infty}^{\infty} R_2(\vartheta') \cdot R_3(\vartheta' + \omega - \varepsilon) \cdot d\vartheta'. \end{aligned} \quad (4.1.20)$$

Отсюда следует, что если R_3 – δ -функция, то форма линии ППМ определяется “перевернутой” кривой отражения образца.

Случай С. 9/29-сканирование, $\varepsilon = 2\omega$. В этом случае из основного выражения (4.1.9) следует:

$$I_{\text{дп}}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} R_1(\Delta\vartheta_1) \cdot R_2(\Delta\vartheta_1 + \omega) \cdot R_3(\Delta\vartheta_1) \cdot d\Delta\vartheta_1. \quad (4.1.21)$$

Если кристаллы монохроматора и анализатора одинаковы, то последнее выражение превращается в

$$I_{\text{дп}}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} R_1^2(\Delta\vartheta_1) \cdot R_2(\Delta\vartheta_1 + \omega) \cdot d\Delta\vartheta_1. \quad (4.1.22)$$

Таким образом, форма линии главного пика в схеме 9/29-сканирования описывается сверткой коэффициента отражения образца с квадратом коэффициента отражения монохроматора. Поскольку ширина функции R_1^2 меньше, чем R_1 , то и результирующая ширина $I_{\text{дп}}(\omega)$ должна быть уже двухкристальной ширины $\Delta\vartheta_B \sqrt{2}$. Однако на хвостах R_2 , т. е. при $|\omega| \gg \Delta\vartheta_B$, из (4.1.22) следует

$$I_{\text{дп}}(\omega) = R_2(\omega) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} R_1^2(\Delta\vartheta_1) \cdot d\Delta\vartheta_1, \quad (4.1.23)$$

т. е. форма “хвостов” главного пика совпадает с кривой дифракционного отражения образца $R_2(\omega)$.

В случае δ -анализатора ГП и ПП имеют следующие профили (рис. 4.1.3):

а) ε -сканирование (“нормальные” КДО)

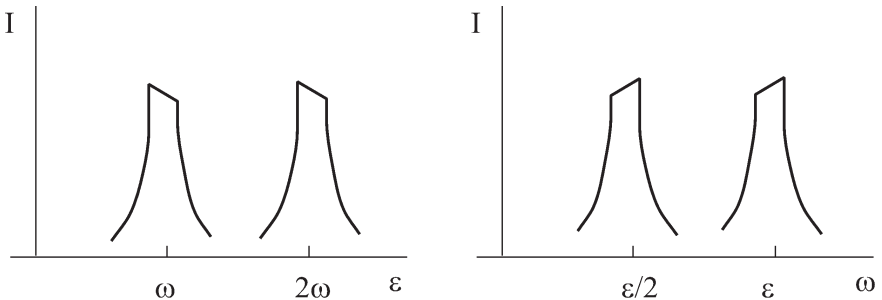


Рис. 4.1.3. Форма главного пика и псевдопика кривой дифракционного отражения в случае δ -анализатора

$$I_{\text{дп}}(\varepsilon) = R_1(\varepsilon - 2\omega) \cdot R_2(\omega) \cdot R_3(0)$$

$$I_{\text{гпм}}(\varepsilon) = R_1(-\omega) \cdot R_2(\varepsilon - \omega) \cdot R_3(0)$$

б) ω -сканирование (“перевернутые” КДО)

$$I_{\text{дп}}(\omega) = R_1(\varepsilon - 2\omega) \cdot R_2(\varepsilon/2) \cdot R_3(0), \quad I_{\text{гпм}}(\omega) = 0$$

Влияние мозаичности образца на спектры ТРД

Пусть на плоский совершенный кристалл, отражающие плоскости которого параллельны поверхности и реализуется симметричное отражение, падает плоская монохроматическая волна с углом скольжения ϑ . Угловое распределение ее интенсивности можно представить в виде

$$I_0(\vartheta) = \delta(\vartheta - \vartheta_B - \Delta\vartheta). \quad (4.1.24)$$

Отраженная волна также является плоской (т. е. нерасходящейся) и распространяется под таким же углом $\vartheta' = \vartheta_B + \Delta\vartheta$ к поверхности (рис. 4.1.1). Угловое распределение отраженной волны имеет вид

$$I_h(\vartheta') = R(\Delta\vartheta) \cdot \delta(\vartheta' - \vartheta_B - \Delta\vartheta). \quad (4.1.25)$$

Такое распределение зафиксирует детектор с узкой (почти нулевой) щелью или δ -анализатор. Детектор с широкой щелью зафиксирует общую интенсивность отражения с заданным $\Delta\vartheta$:

$$I_h(\Delta\vartheta) = \int_{-\infty}^{\infty} I_h(\vartheta') \cdot d\vartheta' = R(\Delta\vartheta). \quad (4.1.26)$$

Предположим теперь, что кристалл состоит из достаточно крупных, т. е. динамически рассеивающих блоков, отражающие плоскости которых разориентированы по отношению к поверхности кристалла АА на углы ψ с функцией разориентации $W(\psi)$. Тогда луч, составляющий угол ϑ по отношению к поверхности АА, упадет на какой-либо блок, повернутый на угол ψ , под углом $\vartheta\psi = \vartheta_B + \Delta\vartheta + \psi$ к его отражающим плоскостям (рис. 4.1.5). Согласно рисунку отраженный луч составляет с поверхностью АА угол $\vartheta'\psi = \vartheta\psi + \psi = \vartheta_B + \Delta\vartheta + 2\psi$. Угловое распределение интенсивности этого пучка также δ -образно:

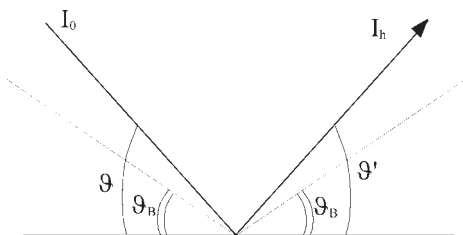
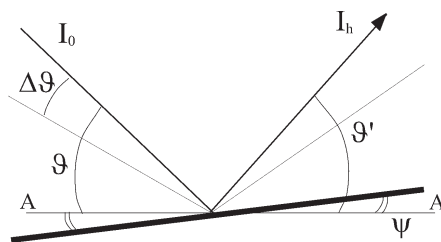


Рис. 4.1.4. Отражение плоской волны от совершенного кристалла

Рис. 4.1.5. Отражение плоской волны от мозаичного кристалла



$$I_h(\theta', \psi) = R(\Delta\theta + \psi) \cdot \delta(\theta' - \theta_B - \Delta\theta - 2\psi) \cdot W(\psi), \quad (4.1.27)$$

где множитель $W(\psi)$ характеризует вероятность падения волны на блоки, повернутые на угол ψ . Заметим, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} W(\psi) d\psi = 1.$$

Угловое распределение суммарной интенсивности, рассеянной на всех блоках, определяется интегралом (суммой “остронаправленных” δ -образных вкладов всех отражений):

$$\begin{aligned} I_h(\theta') &= \int_{-\infty}^{\infty} I_h(\theta', \psi) d\psi = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} W(\psi) \cdot R(\Delta\theta + \psi) \cdot \delta(\theta' - \theta_B - \Delta\theta - 2\psi) d\psi. \end{aligned} \quad (4.1.28)$$

Именно такое распределение интенсивности отражения регистрирует детектор с узкой щелью. В частном случае $W(\psi) = \delta(\psi)$, т. е. рассеяние на совершенном кристалле, из (4.1.28) после интегрирования по ψ получим

$$I_h(\theta') = R(\Delta\theta) \cdot \delta(\theta' - \theta_B - \Delta\theta), \quad (4.1.29)$$

что в точности совпадает с результатом (4.1.25). Если рассмотреть рассеяние на блоках, повернутых на угол ψ_0 , то $W(\psi) = W(\psi_0) \cdot \delta(\psi - \psi_0)$, то из формулы (4.1.28) следует

$$I_h(\theta') = W(\psi_0) \cdot R(\Delta\theta + \psi_0) \cdot \delta(\theta' - \theta_B - \Delta\theta - 2\psi_0), \quad (4.1.30)$$

что совпадает с выражением (4.1.27). Если функция $W(\psi)$ не является δ -образной, то из (4.1.28) для дифференциального распределения $I_h(\theta')$ отраженного пучка получим

$$I_h(\theta') = W(\psi') \cdot R(\Delta\theta + \psi'), \quad (4.1.31)$$

где $\psi' = (\theta' - \theta_B - \Delta\theta)/2$.

Таким образом, дифференциальная интенсивность отраженного пучка равна произведению функции распределения на коэффициент отражения. Детектор с узкой щелью зарегистрирует теперь уже плавное распределение (некую диаграмму направленности). Детектор с широкой щелью зафиксирует (при заданном угле $\Delta\vartheta$) интенсивность, определяемую сверткой функций W и R :

$$I_h(\Delta\vartheta) = \int_{-\infty}^{\infty} W(\psi) \cdot R(\Delta\vartheta + \psi) d\psi. \quad (4.1.32)$$

Это соотношение выводится как из выражения (4.1.28), так и из (4.1.31). Если функция $W(\psi)$ много уже R , то $I_h(\Delta\vartheta) = R(\Delta\vartheta)$. Если, наоборот, функция $W(\psi)$ много шире R , т. е. $R(\Delta\vartheta + \psi) = R(0)\delta(\Delta\vartheta + \psi)$, то из выражения (4.1.32) следует $I_h(\Delta\vartheta) = W(-\Delta\vartheta)R(0)$.

Обратимся теперь к схеме трехкристальной рентгеновской дифракции. Если на монохроматор падает излучение с отстройкой $\Delta\vartheta_1$, а образец повернут на угол ω , то дифференциальное распределение отраженного образцом излучения примет, согласно формуле (4.1.28), вид

$$I(\vartheta') = R_1(\Delta\vartheta_1) \int_{-\infty}^{\infty} W(\psi) \cdot R_2(\Delta\vartheta + \omega + \psi) \times \\ \times \delta(\vartheta' - \vartheta_B - \Delta\vartheta_1 - 2\omega - 2\psi) d\psi. \quad (4.1.33)$$

Произвольная δ -компонента излучения согласно формуле (4.1.33) падает на анализатор под углом $\vartheta_3 = \vartheta_B + \Delta\vartheta_1 + 2\omega + 2\psi - \varepsilon$ к поверхности и отражается с коэффициентом отражения $R_3(\Delta\vartheta_1 + 2\omega + 2\psi - \varepsilon)$ и с углом $\vartheta'_3 = \vartheta$ по отношению к поверхности анализатора. После интегрирования по всем $\Delta\vartheta_1$ и, принимая во внимание регистрацию излучения, отраженного от анализатора, детектором с широкой щелью (т. е. во всей области углов отражения), проинтегрировав по ϑ'_3 получим

$$I(\varepsilon, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta\vartheta_1 R_1(\Delta\vartheta_1) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} d\psi W(\psi) \times \\ \times R_2(\Delta\vartheta_1 + \omega + \psi) \cdot R_3(\Delta\vartheta_1 + 2\omega + 2\psi - \varepsilon). \quad (4.1.34)$$

Очевидно, что в случае $W(\psi) = \delta(\vartheta)$ из (4.1.34) следует выражение (4.1.9). Следовательно, влияние разориентации блоков мозаики образца сводится к свертке функции распределения W с коэффициентами отражения R_2 и R_3 , причем в R_3 стоит удвоенный аргумент 2ψ .

Влияние мозаичности и дисперсии на ширину главного и псевдопиков

Пусть функции $W(\psi)$, $R_{1,2,3}$ и $J(\lambda - \lambda_0)$, где J – спектральное распределение излучения рентгеновской трубки, имеют вид гауссова распределения. Обратимся к общей формуле (4.1.34) для углового распределения интенсивности трехкристалльной рентгеновской дифракции $I(\varepsilon, \omega)$. Учитывая мозаичность образца получим

$$W(\psi) = (2/\Delta_M)(\ln 2/\pi)^{1/2} \exp[-4\ln 2(\psi/\Delta_M)^2], \quad (4.1.35)$$

где Δ_M – полная ширина функции мозаичного распределения на половине высоты.

Для учета дисперсии необходимо выражение (4.1.34) умножить на спектр $J(\lambda - \lambda_0)$, в коэффициентах отражения R_i произвести замену

$$\Delta\vartheta_1 \rightarrow \Delta\vartheta_1 - [(\lambda - \lambda_0)/\lambda_0] \operatorname{tg} \vartheta_{B1} \quad (i = 1, 2, 3)$$

и проинтегрировать результат по длине волны излучения λ .

Случай А. Главный пик. В области главного пика $\varepsilon \approx 2\omega$ при $|\omega| \gg \Delta\vartheta_B$ угловое распределение главного пика описывается следующей тройной сверткой:

$$I(\varepsilon) = R_2(\omega) \int d\lambda J(\lambda - \lambda_0) \int d\Delta\vartheta_1 R_1(\Delta\vartheta_1 - \operatorname{tg} \vartheta_{B1} \Delta\lambda/\lambda_0) \times \\ \times \int d\psi W(\psi) R_3(\Delta\vartheta_1 - \operatorname{tg} \vartheta_{B1} \Delta\lambda/\lambda_0 + 2\omega + 2\psi - \varepsilon). \quad (4.1.36)$$

Считаем R_1 , R_3 , J и W гауссовскими функциями:

$$R_1(x) = R_1(0) \exp[-4\ln 2(x/\Delta\vartheta_{B1})^2] \\ J(\Delta\lambda) = (2/W_\lambda)(\ln 2/\pi)^{1/2} \exp[-4\ln 2(\Delta\lambda/W_\lambda)^2] \quad (4.1.37)$$

$$R_3(y) = R_3(0) \exp[-4\ln 2(y/\Delta\vartheta_{B2})^2],$$

где $x = \Delta\vartheta_1 - (\Delta\lambda/\lambda_0) \operatorname{tg} \vartheta_{B1}$, $y = x + 2\omega + 2\psi - \varepsilon + (\operatorname{tg} \vartheta_{B1} - \operatorname{tg} \vartheta_{B3}) \Delta\lambda/\lambda_0$.

Если кристаллы монохроматора и анализатора идентичны с одинаковыми порядками отражения и выполняется $\vartheta_{B1} = \vartheta_{B3}$, то последнее слагаемое в выражении для y , описывающее дисперсию, отсутствует. При интегрировании по λ , учитывая $\int J d\lambda = 1$, получим

$$I(\varepsilon) = R_2(\omega) \int d\psi W(\psi) I(\psi, \varepsilon),$$

$$\text{где } I(\psi, \varepsilon) = \int dx R_1(x) R_3(x + 2\omega + 2\psi - \varepsilon). \quad (4.1.38)$$

Интегрирование по x (т. е. по $\Delta\vartheta_1$) дает

$$I(\psi, \varepsilon) = R_1(0)R_2(0)[\Delta\vartheta_{B1}^2(\pi)^{1/2} / \Delta 2(\ln 2)^{1/2}] \times \\ \times \exp[(-4\ln 2)(2\omega + 2\psi - \varepsilon)^2 / \Delta^2], \quad (4.1.39)$$

где $\Delta^2 = 2\Delta\vartheta_{B1}^2$.

Теперь проинтегрируем выражение (4.1.38) по углам разориентации блоков мозаики ψ

$$I(\varepsilon) = R_1(0)R_2(\omega)R_3(0)[\Delta\vartheta_{B1}^2(\pi)^{1/2} / \Delta\vartheta_{\text{дп}} 2(\ln 2)^{1/2}] \times \\ \times \exp[(-4\ln 2)(\varepsilon - 2\omega)^2 / \Delta_{\text{дп}}^2], \quad (4.1.40)$$

где ширина главного пика

$$\Delta\vartheta_{\text{ГП}} = (2\Delta\vartheta_{B1}^2 + 4\Delta_M^2)^{1/2}. \quad (4.1.41)$$

Таким образом, ширина главного пика определяется ширинами кривых отражения монохроматора и анализатора, а также удвоенной шириной мозаичного распределения.

Числовые примеры:

1) После облучения поверхности монокристаллического кремния, совпадающей с плоскостью (111) миллисекундным импульсом рубинового лазера с плотностью энергии 55 Дж/см², в результате аппроксимации ширины главного пика на $\omega = 0$ получили величину $\Delta\vartheta_{\text{ГП}} = 10,7''$. С учетом значения $\Delta\vartheta_{B1} = 7,03''$ согласно выражению (4.1.41) окончательно получили $\Delta_M = 2''$. Размеры блоков определяются величиной $S \sim 2b/\Delta = 40$ мкм ($b = 3,84$ Е), плотность дислокаций $n_d \approx 1/S^2 = 6 \times 10^4$ см⁻².

2) После травления поверхностного слоя, облученного лазером толщиной 0,5 мкм получили $\Delta\vartheta_{\text{ГП}} = 12,4''$ откуда $\Delta_M = 3,7''$; $S \approx 20$ мкм; $n_d \approx 2,1 \times 10^5$ см⁻².

3) После дальнейшего растворения слоя толщиной 48 мкм получены $\Delta\vartheta_{\text{ГП}} = 10,3$, что соответствует $\Delta_M = 1,4''$; $S \approx 60$ мкм; $n_d \approx 3 \times 10^4$ см⁻².

Случай В. Псевдопик. В области псевдопика $\varepsilon \approx \omega$ функция R_1 в выражении (4.1.34) меняется медленно, поэтому

$$I(\varepsilon) = R_1(-\omega) \int d\lambda J(\Delta\lambda) \int d\psi W(\psi) \int d\Delta\vartheta_1 \times \\ \times R_2[\Delta\vartheta_1 + \omega + \psi - (\Delta\lambda/\lambda_0) \text{tg} \vartheta_{B2}] \times \\ \times R_3[\Delta\vartheta_1 + 2\omega + 2\psi - \varepsilon - (\Delta\lambda/\lambda_0) \text{tg} \vartheta_{B3}] \quad (4.1.42)$$

Замена $x = \Delta\vartheta_1 + \omega + \psi - (\Delta\lambda/\lambda_0) \text{tg} \vartheta_{B2}$ дает для R_3 выражение $R_3 = R_3[x + \omega + \psi - \varepsilon + (\text{tg} \vartheta_{B2} - \text{tg} \vartheta_{B3})\Delta\lambda/\lambda_0]$.

Видно, что псевдопик представляет собой функцию, записанную для двухкристальной съемки и зависящую от $(\varepsilon - \omega)$.

Интегрирование по $\Delta\vartheta_1$ в выражении (4.1.42) дает

$$I(\varepsilon) = R_1(-\omega)R_2(0)R_3(0)\Delta\vartheta_{B2}\Delta\vartheta_{B3} \times \\ \times \pi^{1/2} / \Delta'^2 (\ln 2)^{1/2} \int d\lambda J(\Delta\lambda) \int d\psi W(\psi) \times \\ \times \exp\{-4 \ln 2 (\psi + \omega - \varepsilon + D_\lambda)^2 / \Delta'^2\}, \quad (4.1.42a)$$

где $\Delta' = (\Delta\vartheta_{B2}^2 + \Delta\vartheta_{B3}^2)^{1/2}$, $D\lambda = (\text{tg } \vartheta_{B2} - \text{tg } \vartheta_{B3})(\lambda - \lambda_0) / \lambda_0$.

Далее, интегрирование по мозаичности ψ дает

$$I(\varepsilon) = R_1(-\omega)R_2(0)R_3(0)\Delta\vartheta_{B2}\Delta\vartheta_{B3} \pi^{1/2} / \Delta_\lambda^2 (\ln 2)^{1/2} \int d\lambda J(\Delta\lambda) \times \\ \times \exp\{-4 \ln 2 (\omega - \varepsilon + D_\lambda)^2 / \Delta_\lambda^2\}, \quad (4.1.42б)$$

где $\Delta^2\lambda = \Delta'^2 + \Delta_M^2$.

И, наконец, последнее интегрирование по длине волны λ дает окончательное выражение для интенсивности и профиля ПП:

$$I(\varepsilon) = R_1(-\omega)R_2(0)R_3(0)[\Delta\vartheta_{B2}\Delta\vartheta_{B3} \pi^{1/2} / \Delta_{\text{ПП}}^2 \ln 2] \times \\ \times \exp\{-4 \ln 2 (\varepsilon - \omega)^2 / \Delta_{\text{ПП}}^2\}, \quad (4.1.43)$$

где ширина ПП равна

$$\Delta_{\text{ПП}} = (\Delta\vartheta_{B2}^2 + \Delta\vartheta_{B3}^2 + \Delta_M^2 + D^2)^{1/5}, \quad (4.1.44)$$

где D – дисперсия, равная

$$D = (\text{tg } \vartheta_2 - \text{tg } \vartheta_3)W_\lambda / \lambda_0. \quad (4.1.44a)$$

Таким образом, ширина псевдопика также, как и ширина обычной двухкристальной кривой качания зависит от ширины обеих кристаллов (в данном случае от ширины образца и анализатора), от мозаичности, а также от дисперсии при условии, если используются различные кристаллы.

4.2. ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА МОДУЛИРОВАННОЙ НАНОСТРУКТУРЕ С ЧАСТИЧНО КОРРЕЛИРУЮЩИМИ ГЕТЕРОГРАНИЦАМИ

В рамках кинематического приближения исследуется влияние продольной корреляции случайных смещений гетерограниц на дифракцию рентгеновских лучей от периодической наноструктуры.

Исследование многослойных наноструктур, в частности природных и искусственных модулированных систем (сверхрешеток), требует развития методов неразрушающего контроля за их структурными характеристиками. Одним из эффективных методов исследования кристаллических наноконструкций является дифракция рентгеновских лучей. Основное внимание в данной области в настоящее время привлечено к построению теорий, учитывающих различные дефекты при описании дифракции. При этом особенно важным является выбор подходящей модели для описания тех или иных дефектов. Остановимся подробнее на искажениях структуры многослойных наноконструкций в виде неровностей гетерограниц. Для их описания различными авторами предложено несколько моделей.

1) Наиболее простой из них является модель независимых смещений гетерограниц (Holz et al., 1990; Holz et al., 1995). Если обозначить через z_k координату границы раздела k -го и $(k+1)$ -го слоев многослойной системы (нумерация слоев ведется от подложки к поверхности кристалла), то при наличии случайных смещений границы δz_k она запишется в виде

$$z_k = \langle z_k \rangle + \delta z_k,$$

где $\langle z_k \rangle$ – заданное (среднее) значение положения k -го гетероперехода. При этом, очевидно $\langle \delta z_k \rangle = 0$. Условие независимости смещений различных гетерограниц означает, что

$$\langle \delta z_k \delta z_{k'} \rangle = \begin{cases} 0, k \neq k', \\ \sigma_k^2, k = k', \end{cases}$$

где σ_k – среднеквадратичное отклонение положения k -ой гетерограницы от заданного.

Использование данной модели приводит к равномерному по углам уменьшению когерентной компоненты и появлению диффузно рассеянной интенсивности, сосредоточенной в окрестности сателлитных максимумов (Holz et al., 1990; Holz et al., 1995).

К схожему результату приводит модель, в рамках которой случайные отклонения от среднего испытывают толщины гетеропереходов (Neerincx et al., 1989; Fujii et al., 1986).

2) Большого согласия с экспериментальными кривыми удается получить при использовании модели полностью коррелирующих (зависимых) смещений гетерограниц (Holz et al., 1990; Holz et al., 1995; Fujii et al., 1986; Clemens, Gay, 1987; Sevenhans et al., 1986; Chrzan, Dutta, 1986; Holz et al., 1992) (рядом авторов используется также термин “интегральные смещения” гетерограниц). В рамках данной модели предполагается, что случайные смещения k -ой границы связаны со смещениями $(k-1)$ -ой границы следующим образом

$$\delta z_k = \delta z_{k-1} + \delta l_k, \quad (4.2.1)$$

где $l_k = z_k - z_{k-1}$ – толщина k -го слоя кристаллической системы, δl_k – флуктуации толщины k -го слоя системы (собственные смещения k -ой гетерограницы), $\langle \delta l_k \rangle = 0$.

Используя выражение (4.2.1) как рекуррентную формулу, можно выразить смещения произвольной гетерограницы через флуктуации толщин всех нижележащих слоев:

$$\delta z_k = \sum_{n=1}^k \delta l_n. \quad (4.2.2)$$

В рамках данной модели считается, что флуктуации толщин слоев независимы, т. е.

$$\langle \delta l_k \delta l_{k'} \rangle = \begin{cases} 0, & k \neq k', \\ \sigma_k^2, & k = k', \end{cases} \quad (4.2.3)$$

В этом случае σ_k представляет собой среднеквадратичное отклонение от заданного толщины k -го слоя структуры.

Использование данной модели приводит к неравномерному по углам уменьшению когерентной компоненты и появлению диффузно рассеянной интенсивности, так же, как и для предыдущей модели, сосредоточенной в окрестности сателлитных максимумов. Несмотря на то, что данная модель лучше описывает экспериментальные кривые, она не учитывает того факта, что в процессе эпитаксиального роста слой за слоем происходит постепенное выравнивание возникающих неровностей.

3) Учесть данное обстоятельство позволяет модель частично коррелирующих смещений гетерограниц (Holz et al., 1995).

В отличие от предыдущей модели, смещения вышележащей гетерограницы не полностью, а лишь частично копирует смещения ниже лежащей гетерограницы, т. е.

$$\delta z_k = K_k \cdot \delta z_{k-1} + \delta l_k, \quad (4.2.4)$$

где коэффициент $0 \leq K_k \leq 1$ характеризует степень корреляции соседних k -ой и $(k-1)$ -ой гетерограниц. Частными случаями данной модели при $K_k=0$ и $K_k=1$ являются рассмотренные выше модели.

По аналогии с (4.2.2) формула (4.2.4) позволяет записать:

$$\delta z_k = \sum_{n=1}^k \delta l_n \prod_{m=n+1}^k K_m.$$

Так же, как и для второй модели будем считать флуктуации слоев независимыми, т. е. условие (4.2.3) выполняется и в этом случае.

В настоящей работе данная модель используется для анализа влияния продольной корреляции смещений гетерограниц на кривые дифракционного отражения сверхрешеток.

Основные результаты

В рамках кинематической теории дифракции рентгеновских лучей амплитудный коэффициент отражения (АКО) когерентно рассеянных лучей от произвольного неоднородного нанослоя толщиной L с неоднородно распределенными микродефектами может быть записан в виде

$$R = i \int_0^L \sigma_g(z) E(z) \exp \left(i 2 \int_0^z A(z') dz' \right) dz, \quad (4.2.5)$$

где $A(z) = (\eta + g\epsilon(z))/2$, g – величина вектора обратной решетки подложки, $\epsilon(z)$ – деформация кристаллической решетки сверхрешетки по отношению к подложке, $E(z)$ – статический фактор Дебая-Валлера. Величины σ_g и η определены в (Punegov, 1993). Последняя пропорциональна угловой отстройке $\Delta\vartheta = \vartheta - \vartheta_B$ угла дифракции ϑ от точного угла Брэгга ϑ_B .

В случае дифракции на N -слойной структуре с однородными слоями и однородно распределенными в слоях дефектами выражение (4.2.5) принимает вид:

$$R = \sum_{k=1}^N f_k \left\{ \exp \left(i 2 \sum_{n=1}^k A_n (z_n - z_{n-1}) \right) - \exp \left(i 2 \sum_{n=1}^{k-1} A_n (z_n - z_{n-1}) \right) \right\}, \quad (4.2.6)$$

где $f_k = \sigma_k E_k / 2A_k$.

В соответствии с принятой моделью макронарушений структуры имеют место смещения гетерограниц, т. е. $z_k = \langle z_k \rangle + \delta z_k$ ($k=0, 1, \dots, N$). Статистическое усреднение выражения (4.2.6) по случайным смещениям приводит к следующему результату для АКО когерентно рассеянных лучей

$$\langle R \rangle = \sum_{k=1}^N f_k \prod_{n=1}^{k-1} \{ t_n D_k - D_{k-1} \},$$

где $t_n = \exp(i 2 A_n \langle l_n \rangle)$ и введена величина $D_k = \langle \exp(i 2 \Delta_k) \rangle$, которую можно определить как эффективный фактор Дебая-Валлера k -го слоя,

$$\Delta_k = \sum_{n=1}^{k-1} A_n (\delta z_n - \delta z_{n-1}).$$

В симметричной геометрии Брэгга когерентная компонента рассеянной интенсивности записывается в виде $I^c = |\langle R \rangle|^2$.

Выражение для полной рассеянной интенсивности, усредненной по флуктуациям толщины слоев, имеет вид

$$\begin{aligned} \langle I^t \rangle = \langle |R|^2 \rangle &= \sum_{k=1}^N \sum_{k'=1}^N f_k f_{k'}^* \prod_{n=1}^{k-1} t_n \prod_{n'=1}^{k'-1} t_{n'}^* \times \\ &\times \{ t_k t_{k'}^* D_{k,k'} + D_{k-1,k'-1} - t_k D_{k,k'-1} - t_{k'}^* D_{k-1,k'} \}, \end{aligned}$$

где $D_{k,k'} = \langle \exp(i 2 [\Delta_k - \Delta_{k'}]) \rangle$.

Выражение для диффузно рассеянной интенсивности, возникающей вследствие флуктуаций толщин слоев, записывается в виде

$$I^d = \langle I^t \rangle - I^c = \langle |R|^2 \rangle - |\langle R \rangle|^2.$$

Явные выражения для когерентной и полной рассеянной интенсивности определяются конкретным видом входящих в них величин D_k и $D_{k,k'}$. Они, в свою очередь, зависят от используемого распределения

для описания флуктуаций толщин слоев. В настоящей работе флуктуации толщин слоев описываются нормальным (гауссовым) распределением с дисперсией $\sigma_k^2 = \langle (\delta l_k)^2 \rangle$ ($k=0, 1, \dots, N$).

Обсуждение результатов

Проведем численное моделирование полученных выражений на примере 10-периодной полупроводниковой сверхрешетки с двухслойным периодом (30 нм AlAs/30 нм GaAs)₁₀. Все расчеты выполнены для σ -поляризованного CuK α излучения. Рассматривается симметричное (004) отражение.

На рис. 4.2.1а представлена угловая зависимость когерентной (штриховая линия), диффузной (толстая сплошная линия) и полной (сплошная линия) рассеянной интенсивности в случае полностью коррелирующих гетерограниц, $K=1$, при одинаковом значении среднеквадратичного отклонения смещений для всех гетерограниц, $\sigma=3$ нм. Аналогичные кривые для случая независимых смещений гетерограниц, $K=0$, приведены на рис. 4.2.1б.

На рис. 4.2.2 показана зависимость интенсивности когерентной (штриховая линия), диффузной (толстая сплошная линия) и полной (сплошная линия) рассеянной интенсивности центрального (а), первого (б), второго (в) и третьего (г) сателлита от величины коэффициента корреляции слоев K . Как видно из сравнения рисунков, поведение интенсивности с уменьшением коэффициента корреляции отличается для разных сателлитов. Так, для центрального пика сверхрешетки уменьшение K от единицы до нуля сопровождается монотонным уменьшением когерентной и полной интенсивности и ростом диффузной интенсивности. Аналогичные зависимости для сателлитных максимумов имеют более сложный характер. Общей чертой кривых на рис. 4.2.2б-г является наличие максимума на графике зависимости от K для когерентной и полной интенсивности и минимума – для диффузной (рис. 4.2.2б, в). Для второго сателлита (рис. 4.2.2в) заметно наличие максимума на графике зависимости диффузной интенсивности при K близких к единице. Диффузная интенсивность третьего сателлита (рис. 4.2.2г) монотонно растет с уменьшением K .

Таким образом, величина коэффициента корреляции соседних слоев оказывает существенное влияние на вид кривых дифракционного отражения сверхрешеток. Дальнейшие исследования показали, что использование модели независимых смещений гетерограниц оправдано лишь в случае, когда коэффициент корреляции для всех слоев сверхрешетки близок к нулю. Модель интегральных смещений справедлива

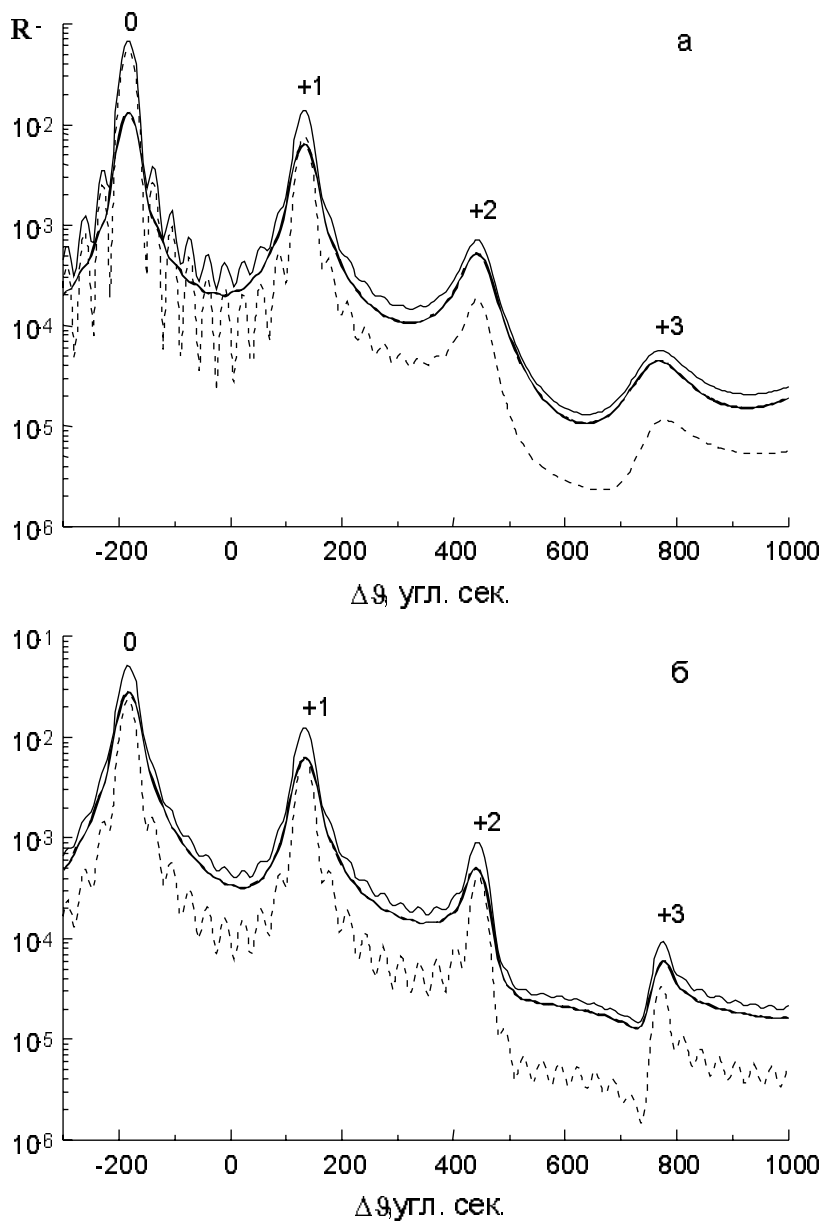


Рис. 4.2.1. Угловая зависимость когерентной (штриховая линия), диффузной (толстая сплошная линия) и полной (сплошная линия) рассеянной интенсивности от 10-периодной сверхрешетки 30 нм AlAs/ 30 нм GaAs. $K=1$ (а), $K=0$ (б)

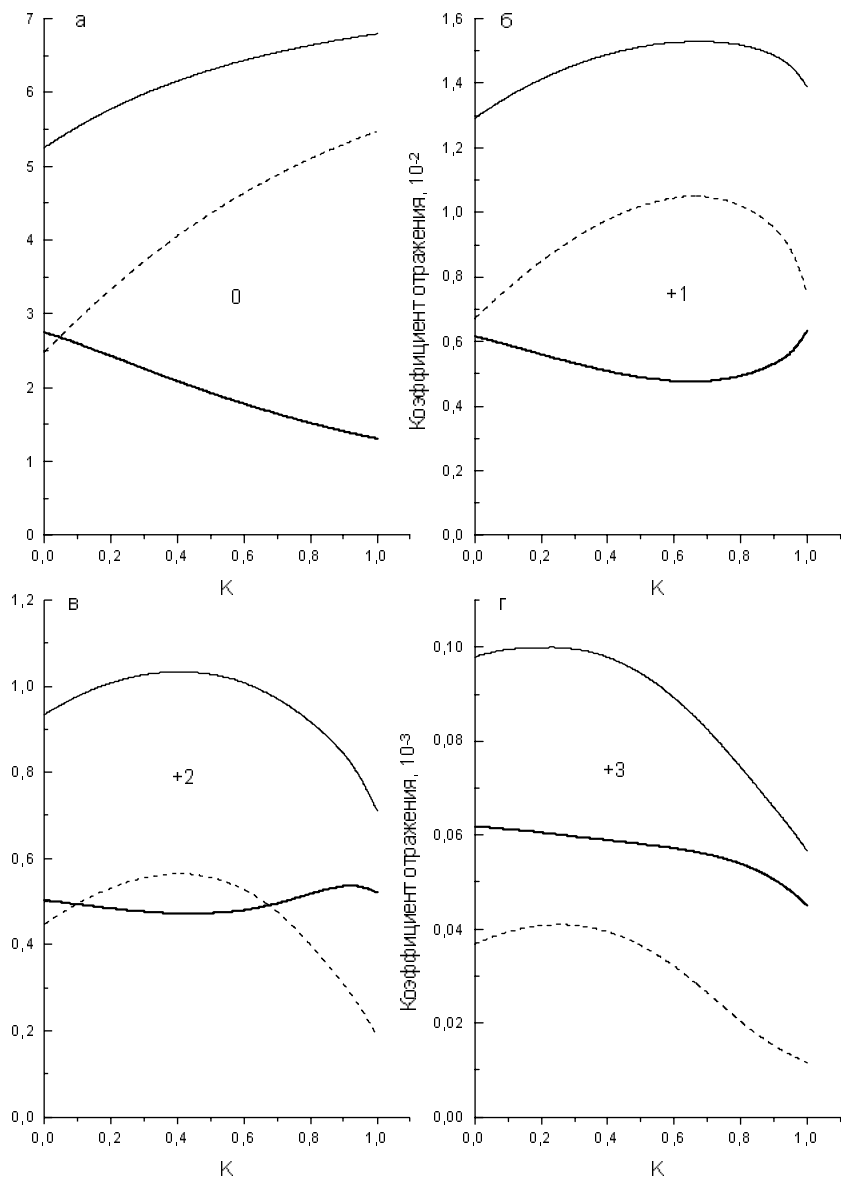


Рис. 4.2.2. Зависимость когерентной (штриховая линия), диффузной (толстая сплошная линия) и полной (сплошная линия) рассеянной интенсивности центрального (а), первого (б), второго (в) и третьего (г) сателлита от величины коэффициента корреляции слоев K

лишь в случае, когда произведение коэффициентов корреляции всех слоев сверхрешетки близко к единице. Значения коэффициентов K_k , по-видимому, определяются способом выращивания и условиями роста многослойной наноструктуры. Теоретические расчеты данных величин представляют собой отдельную задачу и в настоящей работе не рассматриваются.

4.3. ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК Sc, Ti И V МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Тонкие пленки металлов и их соединений имеют широкое применение в микро- и оптоэлектронике, используются в качестве образцов при исследованиях спектроскопическими методами в ИК, оптической и рентгеновской областях спектра. В связи с этим представляется актуальным получение достоверной информации о таких параметрах тонких пленок как структура, плотность, химический состав, степень окисления. В настоящей работе методом пропускания ИК-излучения в интервале длин волн 8–35 мкм исследована степень окисления тонких металлических пленок скандия, титана и ванадия, приготовленных методом термического испарения в вакууме. Показано, что пленки Sc оказываются сильно окисленными, а пленки Ti и V содержат незначительное количество оксида предположительно в форме TiO_2 и V_2O_5 , эффективная толщина которых составляет 15 Е и 45 Е соответственно.

В результате проведенных абсолютных измерений сечений поглощения ультрамягкого рентгеновского излучения в области $L_{2,3}$ -порогов ионизации 3d-переходных металлов (Сивков, Виноградов, 1983; Сивков, 1985; Некипелов, Сивков, 1994; Сивков и др., 1996) поставлена задача изучения структуры, химического состава, плотности и степени окисления образцов тонких пленок толщиной 400–800 Е, изготавливаемых методом термического испарения в вакууме. Применение методов ИК-спектроскопии для изучения металлов нетрадиционно, так как высокая проводимость металлов приводит к монотонной зависимости пропускания ИК-излучения в области 8–35 мкм. Однако для изучения степени окисления металлических пленок именно этот факт и дает возможность использовать общепринятые методики ИК-спектроскопии, поскольку оксиды металлов имеют в этой области длин волн характерную струк-

туру в спектрах пропускания. По данным ИК-спектров пропускания металлических пленок оказывается возможным конкретизировать тип оксида, образующегося в пленке и оценивать его эффективную толщину, учитывая оригинальность спектра каждого оксида.

Методика приготовления образцов

Приготовление образцов осуществлялось в специальной вакуумной камере методом термического испарения металлов с вольфрамовой лодочки. Степень вакуума поддерживалась не хуже $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. при скоростях осаждения металлов не менее 100 Е/сек. Исходные материалы, используемые для изготовления пленок, тестировались методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и спектрального анализа на наличие примесей. Содержание примесей в них составляло не более 0.1 %. Образцы для рентгеноструктурного анализа готовились в виде многослойной структуры из 10–15 тонких свободных металлических пленок толщиной 500–800 Е, наложенных друг на друга. Методика приготовления свободных тонких металлических пленок подробно изложена в работах (Сивков, Виноградов, 1983; Сивков, 1985). В качестве образцов для спектрального анализа пленок использовался порошок из соскобленной металлической пленки, напыленной предварительно на полированную стеклянную пластинку.

При измерении плотности пленок методом взвешивания напыление металла проводилось одновременно на стеклянную подложку и на тонкую алюминиевую фольгу с известной площадью. Пленка на стекле использовалась для измерения толщины методом Толанского, а на фольге – для определения поверхностной плотности пленки.

Образцы для измерения плотности пленок методом полного внешнего отражения (ПВО) рентгеновских лучей (Синайский, Сиденко, 1974) готовились в виде пленки толщиной не менее 1500 Е на полированной стеклянной пластинке. Исследования ПВО рентгеновского излучения длиной волны 1.540 Е ($\text{CuK}_{\alpha 1}$) металлических пленок проводились на двухкристальном дифрактометре с кристаллом кремния в качестве монохроматора (плоскость отражения (111)).

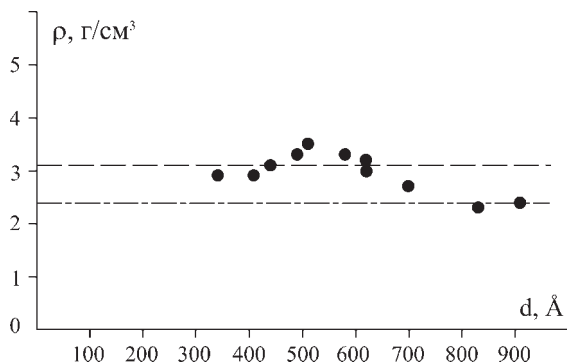
Для исследования степени окисления металлических пленок методом пропускания ИК-излучения металлы наносились методом термического напыления в вакууме на подложку из KRS-5, которая имеет хорошее пропускание в области 8–35 мкм. Структура ИК-спектров пропускания оксидов металлов изучалась на образцах, приготовленных нанесением суспензии мелкодисперсного порошка оксида в бутиловом спирте на подложку из KRS-5.

Приготовление образцов для измерения пропускания ИК-излучения оксидами металлов, используемых для определения содержания оксида в пленках, осуществлялось в виде таблетки диаметром 20 мм и толщиной 1 мм методом прессования смеси определенного количества оксида с 800 мг мелкодисперсного порошка КВг при одновременной форвакуумной откачке паров.

Обсуждение экспериментальных результатов

Исследования пленок металлов Sc, Ti и V методами рентгеноструктурного и спектрального анализов показали, что пленки этих металлов являются рентгеноаморфными и содержание в них примесей других элементов составляло не более 0.1 %. Заметим, что поскольку метод спектрального анализа не позволяет определить содержание кислорода в пленках, то проблема степени окисления пленок остается нерешенной. Результаты измерений методом взвешивания плотностей пленок разной толщины для Sc представлены на рис. 4.3.1. На этом же рисунке показана величина плотности толстых пленок этого металла, измеренная методом ПВО рентгеновского излучения. В табл. 4.3.1 приведены экспериментальные значения плотностей пленок, полученных обоими методами, и для сравнения указаны плотности массивных металлов и их оксидов (Справочник..., 1983). Из рис. 4.3.1 видно, что плотность пленок Sc зависит от толщины: в интервале толщины 400–600 Å плотность пленок больше плотности массивного металла и достигает значения 3.5 г/см^3 , а затем с ростом толщины убывает и становится ниже плотности массивного металла. Плотность пленок титана и ванадия практически (в пределах погрешности) не меняются с толщиной, и плотность пленки титана совпадает с плотностью массивного металла. В отличие от титана пленки ванадия оказываются значительно менее плотными, чем массивный металл. Важно отме-

Рис. 4.3.1. Экспериментальная зависимость плотности пленок Sc от толщины, полученная методом взвешивания. Штриховой линией указана плотность массивного металла, штрихпунктирной – плотность пленок, измеренная методом ПВО



тить, что значения плотности пленок, измеренные методами взвешивания и ПВО хорошо согласуются (табл. 4.3.1).

Принимая во внимание рентгеноаморфность пленок, можно полагать, что понижение плотности пленок по сравнению с плотностью массивных металлов связано с их некристаллическостью. Кроме того, учитывая, что плотность оксида Sc_2O_3 (3.86 г/см^3) превышает плотность металла ($3.01\text{--}3.02 \text{ г/см}^3$), можно, в свою очередь, связать увеличение плотности тонкой пленки Sc с их сильным окислением и, соответственно, понижение плотности с ростом толщины пленки и увеличением содержания в ней металла и его аморфной структурой. Такая интерпретация согласуется с проведенными нами ранее (Сивков и др., 1996) исследованиями пленок Sc разной толщины методами ультрамягкой рентгеновской спектроскопии. В отличие от Sc все оксиды остальных 3d-металлов имеют плотности меньшие, чем плотности массивных металлов, поэтому низкая плотность пленок V может быть обусловлена как их аморфностью, так и наличием в них оксидов. Близкие значения плотностей пленок титана и массивного металла позволяют судить о незначительном содержании оксидов в пленках Ti. С целью оценки степени окисления пленок Sc, Ti и V были проведены исследования ИК-спектров пропускания пленок этих металлов и ряда их оксидов: Sc_2O_3 , TiO_2 (рутил, анатаз и брукит), V_2O_3 , V_2O_4 и V_2O_5 . Методика оценки степени окисления металлической пленки заключалась в выяснении сначала типа оксида, присутствующего в пленке, а затем в определении зависимости пропускания ИК-излучения конкретным оксидом, запрессованным в таблетку, от концентрации окси-

Табл. 4.3.1.

Значения плотностей тонких металлических пленок Sc, Ti и V в г/см^3 , измеренных методами взвешивания и ПВО рентгеновского излучения. Для сравнения приведены плотности массивных металлов и их оксидов

Металл	Метод взвешивания	Метод ПВО	Массивный металл*	Оксиды*
Скандий	2.4	2.40	3.01–3.02	3.86(Sc_2O_3)
Титан	4.5	4.42	4.54	3.84(анатаз) 4.17(брукит) 4.26(рутил)
Ванадий	4.4	4.41	6.11	4.84(V_2O_3) 3.357(V_2O_5) 4.26(V_2O_4)

*(Справочник..., 1983)

да. Сравнение этой зависимости пропускания металлической пленки в области характерной для оксида полосы поглощения при двух значениях длины волны (в максимуме полосы поглощения и перед ней в коротковолновой области спектра) позволяло оценить концентрацию оксида в пленке или, предполагая равенство плотностей оксида в пленке и в порошке, эффективную толщину окисного слоя.

Применение описанной методики к металлическим пленкам скандия значительно упрощается, так как он образует только один оксид Sc_2O_3 . Явное сходство спектров пропускания показывает наличие оксида в пленках металлического скандия (рис. 4.3.2). Отсутствие в спектрах пропускания пленок металла и оксида узких пиков, характерных для спектра кристаллического Sc_2O_3 , возможно, связано с аморфностью и малой толщиной пленок Sc и Sc_2O_3 . Согласно рис. 4.3.3, в широком интервале эффективной толщины оксида скандия в таблетке наблюдается линейная зависимость, которая хорошо экстраполируется в начало координат. Для пленок Sc измеренное значение величины $Z_{\text{пл}} = \ln(I_2/I_1)$ оказалось зависящим от толщины пленки, что указывает на изменение содержания оксида в пленке с ростом

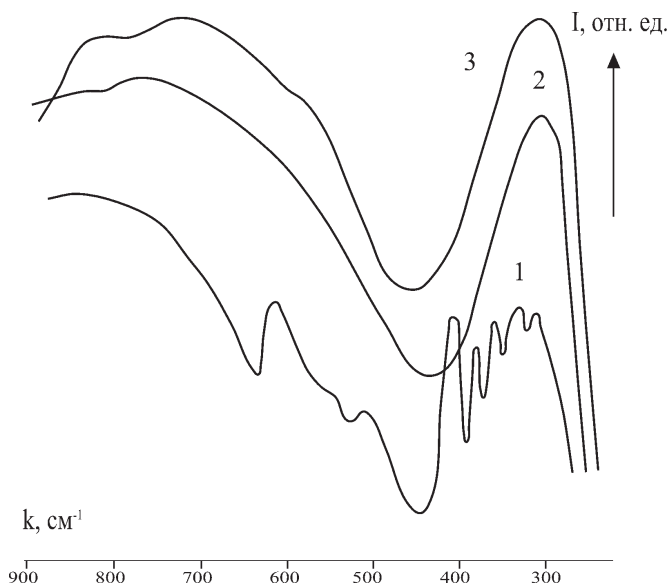


Рис. 4.3.2. ИК-спектры поглощения пленки Sc толщиной 450 Е (3), пленки Sc_2O_3 толщиной 500 Е (2) и Sc_2O_3 (1), запresseванной в таблетку KBr (800 мг KBr + 0.2 мг Sc_2O_3)

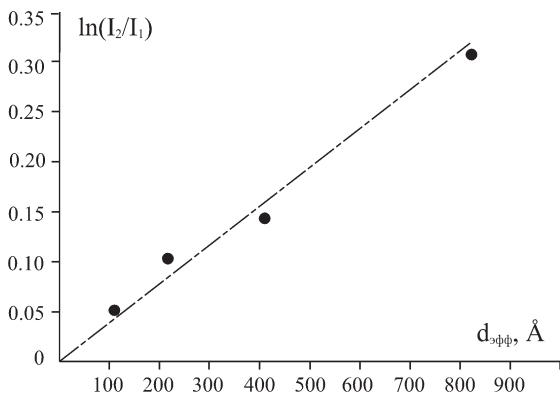
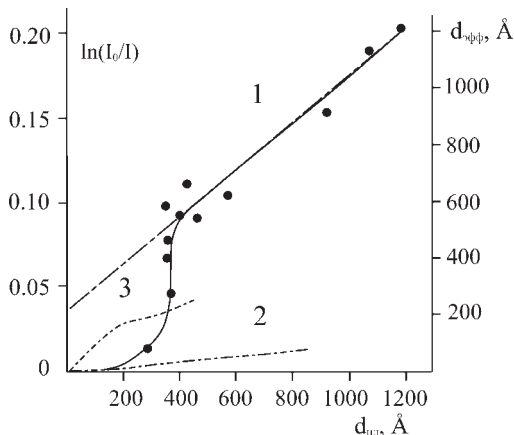


Рис. 4.3.3. Градуировочная зависимость $\ln(I_2/I_1)$ от эффективной толщины $d_{\text{эфф}}$ кристаллического Sc_2O_3 , запрессованного в таблетки KBr. I_1, I_2 пропускания в максимуме поглощения ($k_1=430 \text{ см}^{-1}$) и с коротковолновой стороны от него ($k_2=800 \text{ см}^{-1}$) соответственно

ее толщины. Соответствующая зависимость эффективной толщины оксида от толщины пленки приведена на рис. 4.3.4. Из рисунка видно, что тонкие пленки оказываются полностью окисленными, так как $d_{\text{эфф}}$ совпадает с толщиной пленки d , но далее с ростом толщины содержание оксида в пленке растет линейно $d_{\text{эфф}} = d_0 + v(d - d_0)$, где $d_0=180$ Å представляет собой толщину окисного слоя на поверхности пленки, который образуется при контакте пленки с атмосферным кислородом, а коэффициент $v=0.26$ определяет эффективную толщину оксида, образующегося в пленке единичной толщины в процессе испарения металлического скандия в вакууме $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Следует отметить, что проведенные нами ранее исследования пленок Sc методами ультрамягкой рентгеновской спектроскопии (Сивков и др, 1996) также показали образование оксида в процессе вакуумного испарения металла. На рис. 4.3.4 также приведены зависимости $\ln(I_0/I_2)$ от толщины для пленок Sc и Sc_2O_3 . Из

сравнения полученных результатов видно, что пропускание обеих пленок одинаково

Рис. 4.3.4. Зависимость $\ln(I_0/I)$ от толщины пленки для $\lambda=12 \text{ мкм}$: 1 – пленок Sc, 2 – пленок Sc_2O_3 ; 3 – зависимость эффективной толщины оксида в пленке Sc от толщины. I_0 и I_2 пропускание пустой подложки и подложки с пленкой для $k=800 \text{ см}^{-1}$ соответственно



во при толщине менее 180 Е, а при толщине более 180 Е пропускание металлических пленок резко уменьшается по сравнению с пленками оксида. Следовательно, хорошее пропускание тонких металлических пленок может быть объяснено их полным окислением, а быстрое убывание пропускания с ростом толщины дает основания полагать, что в пленках осуществляется процесс формирования металлической фазы, который, возможно, завершается при толщине пленки равной 400–450 Е. При этой толщине убывание логарифма пропускания металлических пленок замедляется и с дальнейшим увеличением их толщины хорошо интерполируется линейной зависимостью

$$\ln(I_0/I_2) = -\ln(1 - R) + t \cdot d,$$

где $R=0,39$ – коэффициент отражения пленки на подложке KRS-5, $t=1,7 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ – линейный коэффициент поглощения пленки скандия. Учитывая достаточно большое содержание оксида в пленках скандия естественно предположить, что процесс формирования металлической фазы должен также сопровождаться образованием оксидной фазы, что приводит к изменению параметров структуры спектра пропускания пленки, относящейся к оксиду. К сожалению, из-за низкого пропускания толстыми пленками ИК-излучения исследовать процесс изменения оксидной фазы не представляется возможным. Таким образом, проведенные исследования пленок скандия показали, что толщина окисного слоя на поверхности пленки составляет не менее 180 Е, при этом, несмотря на значительное содержание оксида в объеме пленки, в них формируется металлическая фаза, наличие которой приводит к изменению плотности пленок и к резкому уменьшению пропускания инфракрасного света при толщине пленок более 400 Е. Существенно, что уменьшение пропускания обусловлено появлением отражения ИК-излучения пленками при толщине проводящего слоя около 200 Е, то есть при толщине порядка длины свободного пробега электронов в 3d-переходных металлах. Возможно, что такое изменение оптических свойств пленок Sc связано с изменением взаимодействия электронов проводимости с границами пленки.

С целью выяснения типа оксида титана (из нескольких возможных) в образующихся пленках нами были проведены исследования ИК-спектров пропускания трех диоксидов титана – анатаза, брукита и рутила, запрессованных в таблетку KBr. Установлено, что ИК-спектры пропускания диоксидов титана имеют сходство (рис. 4.3.5). В частности, в спектрах этих соединений проявляется широкая полоса a в длинноволновой области ($k=600 \text{ см}^{-1}$) и полоса c при $k=400\text{--}420 \text{ см}^{-1}$. При

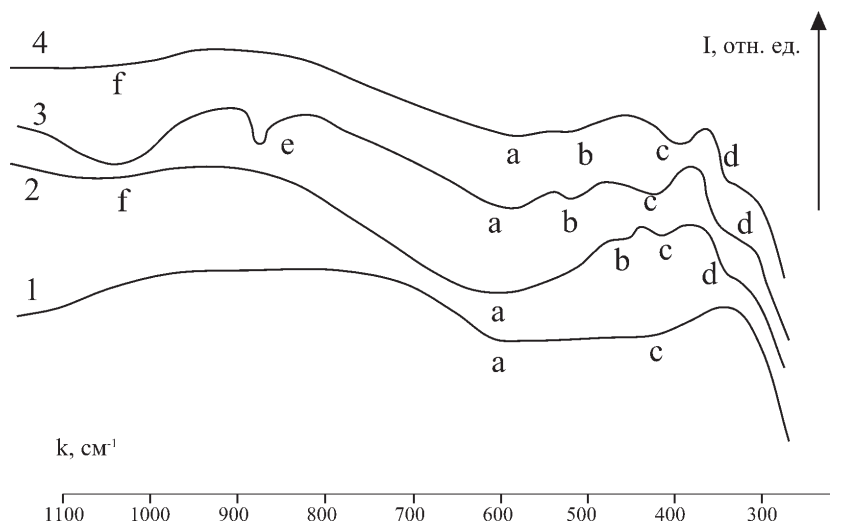


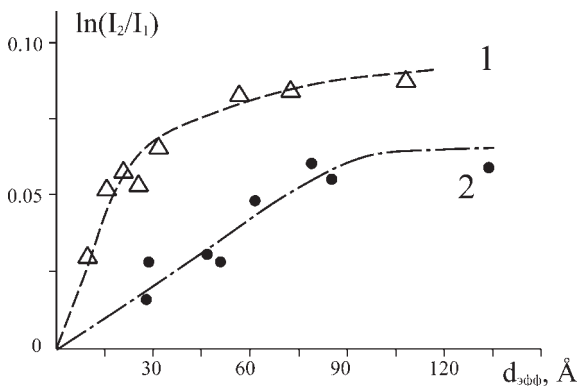
Рис. 4.3.5. ИК-спектры пропускания: 1 – пленки титана ($d=150$ Е) на подложке KRS-5 в пятикратном увеличении; 2, 3 и 4 – кристаллических анатаза (0.042 мг), брукита (0.053 мг) и рутила (0.076 мг) в таблетках KBr соответственно

этом в спектре каждого соединения проявляется характерная структура: для рутила (d, e), брукита (b, d, e) и анатаза (d), появление которой обусловлено разными кристаллическими решетками этих соединений (Ормонт, 1950). Там же (см. рис. 4.3.5) для сравнения приведен в пятикратном увеличении ИК-спектр пропускания металлической пленки титана, в котором проявляется лишь одна широкая полоса $k=600-400$ см⁻¹. Такая низкая контрастность спектров пленки, вероятно, обусловлена небольшим содержанием в ней оксидов.

К сожалению, по этой причине по спектрам пропускания не представляется возможным определить, какой тип диоксида титана преобладает в металлической пленке титана. Исключение составляет лишь брукит, в коротковолновой области ИК-спектра пропускания которого проявляются полосы f и e , отсутствующие в спектрах пленки и других диоксидов титана.

Тем не менее, для оценки эффективной толщины окисного слоя в пленке нами был выбран анатаз, поскольку выбор типа оксида титана не столь принципиален по причине близких значений плотностей и отношений интенсивностей общих элементов структуры спектров разных оксидов титана. Соответствующая зависимость $\ln(I_2/I_1)$ от эффективной толщины кристаллического анатаза в таблетках KBr приведе-

Рис. 4.3.6. Градуировочная зависимость $\ln(I_2/I_1)$ от эффективной толщины $d_{\text{эфф.}}$ оксидов TiO_2 (анатаз) – кривая 1 и V_2O_5 – кривая 2, запрессованных в таблетки КВг



на на рис. 4.3.6. При этом значения I_2 и I_1 подбирались соответственно при волновых числах $k_2=450 \text{ см}^{-1}$ и $k_1=900 \text{ см}^{-1}$, а плотность анатаза принималась равной 3.84 г/см^3 . Из рис. 4.3.6 видно, что линейная зависимость, хорошо экстраполируемая в начало координат, наблюдается лишь в области малой эффективной толщины анатаза в таблетке ($d_{\text{эфф.}} < 25 \text{ Å}$), что, вероятно, обусловлено большой шириной полосы поглощения α в спектре этого оксида. Исследования спектров пропускания пленок титана разной толщины показали, что величина $\ln(I_2/I_1)$ практически не изменяется с толщиной и его среднее значение оказывается равным 0.04. Это соответствует эффективной толщине оксида в 15 Å, который, вероятно, образуется на поверхности пленки при ее контакте с атмосферным кислородом. Полученный результат согласуется с данными других работ (Hass, 1952; Холленд, 1963), в которых толщина окисного слоя, образующегося на пленках титана на воздухе в течение суток при комнатных температурах, оценивается в 20 Å.

Для измерения степени окисления металлических пленок ванадия были исследованы три оксида ванадия V_2O_3 , V_2O_4 и V_2O_5 , ИК-спектры пропускания которых приведены на рис. 4.3.7. На этом же рисунке показан спектр металлической пленки ванадия в пятикратном увеличении. Из сравнения спектров оксидов и металлического ванадия видно явное сходство спектров оксида ванадия (V_2O_5) и металлической пленки. Это позволяет полагать, что в пленках ванадия присутствует в основном оксид ванадия, и дает основания использовать это соединение для определения эффективной толщины оксида в пленках металла. Экспериментальная зависимость логарифма отношения I_2/I_1 от эффективной толщины оксида ванадия в таблетках приведена на рис. 4.3.6. При этом значения I_2 и I_1 брались соответственно при $k_2=500 \text{ см}^{-1}$ и $k_1=720 \text{ см}^{-1}$, а плотность V_2O_5 принималась равной 3.357 г/см^3 . Для металлических пленок V эта величина не зависит от толщины и ее сред-

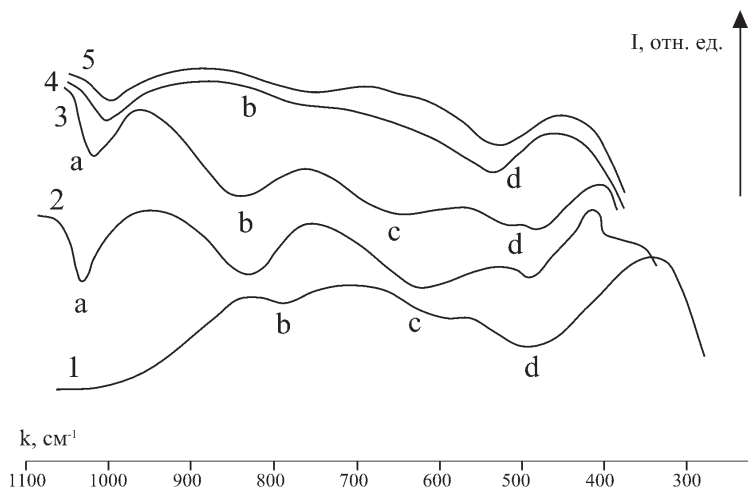


Рис. 4.3.7. ИК-спектры пропускания: 1 – пленки ванадия ($d=310$ Е) на подложке KRS-5 в пятикратном увеличении; 2 – кристаллического V_2O_5 (0.16 мг) в таблетке KBr; 3, 4 и 5 – кристаллических V_2O_5 , V_2O_3 и V_2O_4 из суспензии в бутиловом спирте на подложке KBr соответственно

нее значение оказывается равным 0.032, что соответствует эффективной толщине оксида ванадия в 45 Е, который, по-видимому, образуется на поверхности пленки при контакте с атмосферным кислородом.

Заключение

Полученные в настоящей работе результаты показали, что пленки металлического Sc, приготовленные методом термического испарения в вакууме порядка $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст., окисляются примерно на 30 % по толщине еще в процессе напыления. Отсюда можно заключить, что методом испарения в вакууме без применения специальных методов удаления кислорода из объема вакуумной установки невозможно получить не окисленные тонкие пленки металлического скандия. Наряду с этим, проведенные исследования позволяют оценить в 180 Е толщину образующегося при контакте с атмосферным кислородом защитного окисного слоя на поверхности пленок Sc. Обнаружено, что, несмотря на значительное содержание оксида в объеме пленки, в них формируется металлическая фаза, наличие которой приводит к изменению плотности пленок и резкому уменьшению пропускания ИК-излучения при толщине пленок более 400 Е. Что касается пленок титана и ванадия, то они содержат незначительное количество оксида в виде окисной пленки на поверхности, при этом пленки ванадия имеют плотность существенно меньшую, чем плотность массивного металла.

4.4. ПОВЕРХНОСТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СТРУКТУР

Поверхность – особое состояние минерального вещества, электронная структура которого отличается от электронной структуры объема. Иногда под объемом частицы понимают ту часть, на которую поверхность не оказывает влияния. Однако было бы неправильно рассматривать поверхность как самостоятельную фазу. Тонкодисперсное минеральное вещество (объем и приповерхностная область вместе с адсорбированными молекулами) представляет собой единую систему, в которой поверхность играет важную роль – с уменьшением размеров частиц вклад объема в систему при определенных условиях стремится к нулю, а роль поверхностной составляющей становится определяющей.

В работе (Микро- и нанодисперсные структуры..., 1999) рассмотрено влияние адсорбофизических полей в тонкодисперсных минеральных системах, обусловленное тесной связью между молекулярными и электронными процессами. Поверхность минералов при обычных условиях покрыта адсорбированными молекулами соседней фазы. Показано влияние адсорбированных частиц на различные физические параметры тонкодисперсных минеральных веществ. В рамках этой проблемы необходимо выделить поверхностный потенциал тонкодисперсных минеральных структур как составляющую суммарной величины потенциала некоторой минеральной частицы.

Величина поверхностного потенциала тонкодисперсных минеральных структур имеет сильную зависимость от отношения между разными формами адсорбции и электронными процессами, протекающими на поверхности. Можно продемонстрировать это на примере исследования корреляции между природой различных адсорбционных связей с электрофизическими параметрами. Одним из простых видов связей является физическая адсорбция.

Физическая, или низкотемпературная адсорбция, чаще происходит при температуре кипения адсорбата. Например, при $T \sim 77$ К в системе кислород–корунд наблюдалась интенсивная адсорбция, которая с повышением температуры значительно уменьшалась и при $T \sim 100$ К практически не наблюдалась при тех же давлениях (Котова, Басов, 1986).

Физическая адсорбция приводит к поляризации адсорбированных атомов и возникновению индукционных дипольных моментов

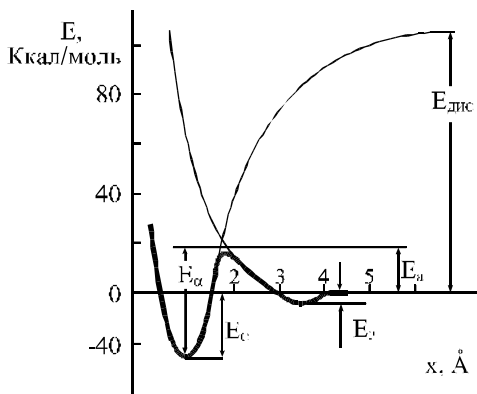
$$\mu = i \cdot E,$$

Например, средняя напряженность поля над поверхностью кристалла рутила $\sim 3 \cdot 10^5$ ед. СГСЭ (Чессик и др., 1955). Рутил, как и касситерит, имеет высокую диэлектрическую проницаемость, что приводит к тому, что локальное поле образовавшегося при физической адсорбции диполя изменяет параметры образовавшегося дефекта, превращая его в центр захвата электрона. Возникающий диполь способен изменить глубину поверхностного уровня (при этом надо помнить о неупорядоченности поверхности), тогда неглубокая потенциальная яма (рис. 4.4.1), образованная при взаимодействии адсорбированной молекулы с дефектом, станет потенциальным центром локализации поларона.

Образцы рутила и касситерита восстанавливались в присутствии донорного газа (водорода) при высоких температурах и окислялись в присутствии акцепторного газа (кислорода). По мере восстановления или окисления образцов наблюдалось незначительное изменение величины заряжения поверхности.

При низкотемпературной адсорбции кислорода при облучении образцов (например, рутила и касситерита) происходит образование более глубоких потенциальных ям. Это говорит о том, что фотоэлектрические параметры более чувствительны к физической адсорбции.

Таким образом, можно отметить, что величина поверхностного потенциала даже в пределах одной формы адсорбции будет отличаться для определенной минеральной системы. Очевидно ожидать более глубо-



ких потенциальных ям при переходе к прочным формам адсорбции, например, сопровождающихся образованием водородных и координационных связей на поверхности тонкодисперсных минеральных систем.

Рис. 4.4.1. Потенциальные ямы, соответствующие физической адсорбции и хемосорбции

Второй тип адсорбции – хемосорбция. Энергия связи здесь на порядок больше, силы связи – химической природы и возникают при обменном взаимодействии электронов в тонкодисперсных минеральных системах и молекул газовой фазы. Хемосорбция изменяется со временем по логарифмическому закону и представляет собой график зависимости, представленный на рис. 4.4.2 в системе метан-бадделейт.

Поверхность всех оксидных и многих неоксидных минеральных систем покрыта гидроксильным покровом (Котова, Ширяева, 1992). Согласно развиваемым современным теориям поверхностные ОН-группы характеризуются числом связей кислорода гидроксила с атомом металла. Число атомов металла, окружающих кислород ОН-группы, всегда будет меньше координационного числа кислорода в решетке минерала. Поэтому максимальное число типов ОН-групп, характерных для данного минерала, будет на единицу меньше координационного числа кислорода в кристаллической решетке минерала. Разорванные связи на поверхности минералов насыщаются в результате диссоциативной адсорбции воды, причем к атомам кислорода решетки присоединяются атомы водорода, к атомам металлов присоединяются гидроксильные группы. Атомы кислорода поверхностных гидроксильных групп будут располагаться в тех местах, где должны были бы находиться атомы кислорода в бесконечной кристаллической решетке, и в зависимости от кристаллической структуры и грани, которой представлена поверхность кристалла, могут быть связаны с раз-

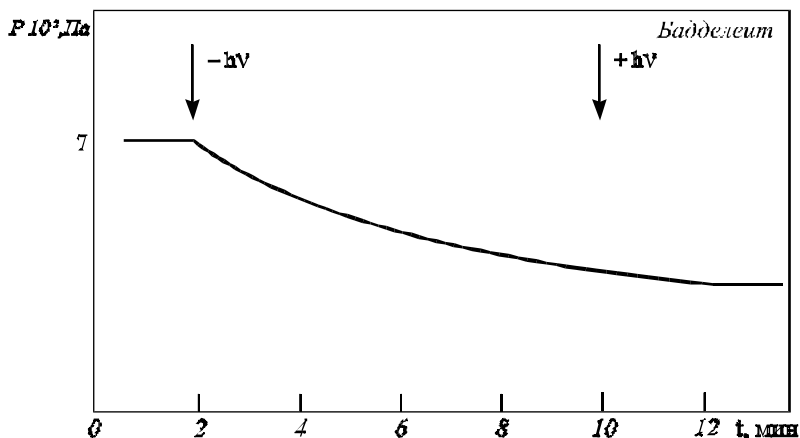


Рис. 4.4.2. Барограммы, полученные при облучении полным светом ртутной лампы при $T=295$ системы метан-бадделейт

личным числом атомов металла. Большое внимание, уделяемое структуре гидроксильного покрова минералов, объясняется важной ролью, которую играют поверхностные ОН-группы при определении величины поверхностного потенциала.

Установлено, что адсорбция и фотосорбция донорных молекул приводит к положительному заряджению поверхности тонкодисперсных систем (Басов, 1977). Аналогичные данные были получены исследователями на монокристаллических и поликристаллических образцах, а также на сульфидах и селенидах (Киселев, 1970). Конечно, величина поверхностного потенциала тонкодисперсных минеральных систем будет отличаться от поверхностного потенциала монокристалла. Однако именно эти различия также дают информацию о связи молекулярных и электронных процессов.

В работе Прудникова (1970) показано, что поверхностная проводимость возрастает с ростом концентрации адсорбированных молекул. Наибольшие изменения проводимости и, следовательно, поверхностного потенциала приходится на область заполнения 10^{13} – 10^{14} молекул/см², соответствующей наиболее высокой теплоте адсорбции.

Нашими исследованиями установлено, что максимально информативными системами для проверки многих положений теории адсорбционных полей являются кислород-оксидный минерал (рутил, касситерит, цинкит). Опираясь на исследования по влиянию адсорбции (фотосорбции) кислорода на электропроводность, работу выхода, константу Холла и другие электрофизические параметры, выполненные для тонкодисперсных полупроводников, а также на наши исследования величины дефицита поверхностных электронных центров тонкодисперсных минеральных систем установлено, что величина поверхностного потенциала зависит от состояния поверхности образца и осложняется диссоциативной адсорбцией молекул.

Сложная зависимость поверхностного потенциала от хемосорбированных форм обусловлена многообразием поверхностного хемосорбированного кислорода и дефектов на поверхности оксидных минералов, процессами диффузии анионных и катионных вакансий из объема образца к его поверхности, процессами перестройки поверхности за счет фотостимулированного дефектообразования, характерных для оксидсодержащих тонкодисперсных минеральных систем, когда кислород газовой фазы в процессе перестройки способен конкурировать с подвижными ионами кислорода решетки оксидсодержащих тонкодисперсных минеральных систем при захвате энергетически выгодных положений (Котова, 1999).

В поверхностных процессах наиболее активную роль играют поверхностные ион-радикалы $\underline{\text{O}}_2^-$, в то же время проведенные нами исследования системы газ-микроминерал показали, что фотоактивированные формы $\underline{\text{O}}_2^-$ способны создавать дополнительные активные поверхностные центры.

При гетеромолекулярном фотоизотопном обмене кислорода на тонкодисперсных минеральных системах с участием дырочных центров образуются нестойкие при комнатных температурах трехатомные комплексы $\underline{\text{O}}_3^-$.

Как было отмечено выше, величина поверхностного потенциала зависит от поверхностного заряда, который определяется отношением электронных и дырочных центров, поэтому отдельно остановимся на величине дефицита поверхностных электронных центров.

По величине дефицита поверхностных электронных центров выявлены два типа минералов по их фотосорбционной активности к донорным и акцепторным газам: минералы, для которых характерен дефицит поверхностных электронных центров (например, рутил, бадделеит, касситерит) и минералы, на поверхности которых присутствуют долгоживущие электронные центры.

Величина дефицита поверхностных электронных центров коррелирует с эффективностью кристаллохимической конверсии метана, исследованной на ряде тонкодисперсных минеральных систем. Установлено, что величина дефицита поверхностных электронных центров не зависит от структуры образца, в то же время зависит от ряда факторов, таких как:

1. Природа минерала. Для цинкита, например, характерно наличие на поверхности большого числа долгоживущих электронных центров, практически отсутствующих на рутиле, что связано с наличием на цинките богатого спектра глубоких приповерхностных уровней, захватывающих электроны.

2. Спектральная область возбуждения минерала. При коротковолновом облучении электроны имеют большую вероятность выйти на поверхность, в то время как при длинноволновом облучении наличие высокого приповерхностного барьера на окисленных образцах препятствует выходу электронов на поверхность.

3. Состояние поверхности образца. Например, при небольших давлениях в системе кислород-образец наблюдается фотосорбция, при больших давлениях фотодесорбция (что соответствует отрицательному или положительному заряджению поверхности) (рис. 4.4.3а, б).

Присутствие водорода и кислорода при облучении системы метан-образец как правило приводит к уменьшению выхода углеводородных молекул или полностью перекрывает канал образования более сложных углеводородных молекул (приводит к уменьшению величины дефицита электронных центров). Исключение составили некоторые образцы (например, корунд), на которых присутствие водорода приводило к увеличению молекул этилена (увеличению величины дефицита электронных центров).

Фотосорбированные формы кислорода O_2^- неактивны в темновых условиях в системе метан-минерал. Дополнительная фотоактивация фотосорбированных форм кислорода в системе метан-бадделеит приводила к увеличению эффективности фотоконверсии метана (увеличе-

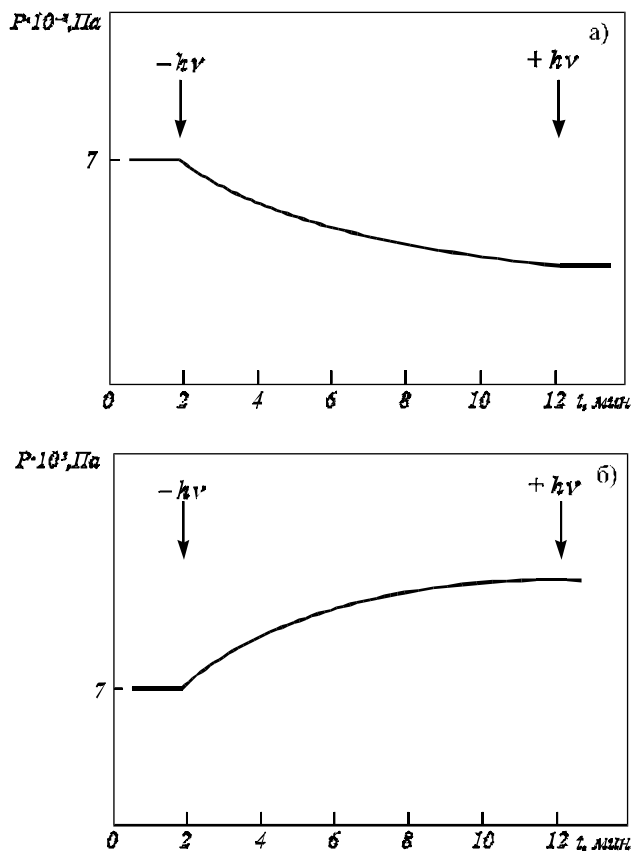


Рис. 4.4.3. Барограмма, полученная при облучении системы кислород-микро-минерал (а) при малых давлениях, (б) – при больших давлениях

нию величины дефицита электронных центров). В этом случае отпала необходимость в терморегенерации образца в кислороде после проведения эксперимента. Образец регенерировался облучением в кислороде. Однако полная регенерация поверхности образцов достигалась высокотемпературной обработкой в кислороде.

Электронный обмен между поверхностным уровнем и энергетическими зонами определяется энергией активации E_a . Так, например, для системы газ-микроминерал энергия активации десорбции молекул газовой фазы представлена в табл. 4.4.1.

Существуют и другие энергетические каналы поверхность–объем кристалла. Например, этим каналом может быть туннелирование электронов с поверхностных уровней в объем микрористалла и их рекомбинация с дефектом образца A^+ (Котова, 1999):



При обсуждении величины поверхностного потенциала (как и других электрофизических параметров) все вышесказанное правомерно, если принята в расчет чистота поверхности тонкодисперсных минеральных систем. Однозначная интерпретация данных, связанных с неучитываемым влиянием биографических загрязнений на поверхности тонкодисперсных минеральных систем, может существенно исказить результаты. Обычно для системы газ–тонкодисперсные оксидные минералы предлагается регенерация образца в кислороде при определенных температурах, что позволяет работать с образцами с ненарушенным стехиометрическим составом. Первые работы в этом направлении были сделаны Ю. П. Солоницыным (1965).

В заключение следует отметить, что влияние хемосорбционных форм не ограничивается на величину заряжения поверхности. Например, диссоциативная адсорбция водородсодержащих молекул способна оказывать влияние на различные возбужденные состояния на поверхности тонкодисперсных минеральных систем, в том числе и на

Таблица 4.4.1

Энергия активации десорбции молекул газовой фазы, кДж/моль				
Образец	H ₂ O	CO	CO ₂	O ₂
Лейкоксен	90	120	150	150
Рутил	90	125	155	155
Кварц	95	120	150	150

экситонные. Дальнейшее исследование этих эффектов достаточно перспективно, поскольку позволит более детально подойти к проблеме поверхностного потенциала и механизма элементарного акта адсорбции в рамках теории адсорбофизических полей.

4.5. ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В ХАЛЦЕДОНЕ

Кварцевые агрегаты криптокристаллического или волокнистого микростроения составляют группу широко распространенных в природе минеральных образований под общим названием халцедоны. В отличие от аморфного кремнезема (стекло, опал), они обладают кристаллической структурой α -кварца. Разновидности халцедона (собственно халцедон, кварцин и лютецит) включают в себя образования с различной степенью кристалличности α -кварца: от близких к упорядоченному до значительного разупорядочения структуры и нарушением трехмерной транслируемости (Плюснина, 1983; Graetsch, 1994). По сути эти волокнистые разновидности криптокристаллического кремнезема можно отнести к структурированным ультрадисперсным кристаллическим системам. Под собственно халцедоном понимают плотный тонкозернистый агрегат волокнистого α -кварца с удлинением волокон по $[11\bar{2}0]$. Другие волокнистые разновидности кремнезема – кварцин и лютецит характеризуются удлинением волокон по направлениям $[0001]$ и $[2113]$ соответственно. Возможно в строении лютецита присутствует другой полиморф кварца – могонит (Graetsch, 1994). Халцедоны существенно отличаются от макрокристаллического α -кварца по физическим свойствам и химическому составу.

Развитая поверхность микрокристаллического агрегата, высокие плотности дислокаций и планарных дефектов, а также напряжений на границах раздела зерен, должны способствовать значительному обогащению кристаллитов кварца изоморфными и поверхностно-активными примесями в сравнении с совершенными кристаллами (Урусов, Таусон, Акимов, 1997). Наиболее детальная информация о структурных примесных и собственных атомных дефектах как в структуре кристаллов, так и в аморфных системах, может быть получена методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Исследования халцедонов методом ЭПР немногочисленны, в них идентифицированы O- и E'-центры, в некоторых окрашенных разностях выявляются сигналы ЭПР, связанные примесными фазами (Плюснина, Костов, 1988;

Kostov, Pojarevski, 1988; Gotze, Plotze, Fuchs, Haberman, 1999 и др.). Методом ЭПР нами изучались халцедоны из агатовых секретий Северного Тимана и анкерит-кварц-халцедоновых жильных образований Полярного Урала. Сводка результатов по идентификации парамагнитных центров представлена в этой работе.

Халцедоновые образования Северного Тимана и Полярного Урала

Строение и минеральный состав северо-тиманских агатов детально изучены. Сведения по ним приводятся как в специальных, так и в обобщающих работах (Чернов, 1960; Рожкова, 1984; Барсанов, Яковлева, 1984; Годовиков, Рипинен, Моторин, 1987). Внешние формы агатовых секретий довольно разнообразны, но преобладают конусовидные. Как правило, они сложены относительно широкими слоями халцедона серовато-белого, голубовато-серого или белого цвета, часто встречаются полосчатые агаты с концентрически-зональным рисунком, нередко секретии с центральной частью, выполненной макрокристаллическим кварцем (рис. 4.5.1). Халцедон содержит относительно небольшое количество посторонних фаз и обладает высоким светопропусканием. По данным В. В. Рожковой (1984), волокнистые просвечивающие разности халцедона из агатовых секретий Северного Тимана содержат 97–99 % кремнезема и 0.5–1.5 % воды, молочно-бе-

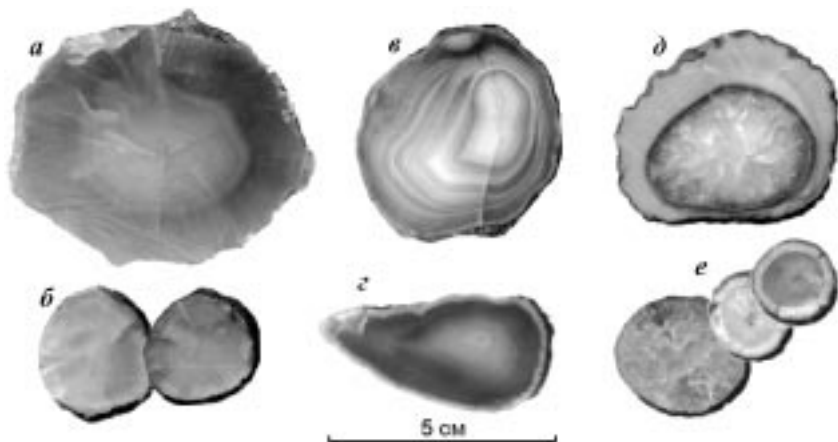


Рис. 4.5.1. Поперечные сечения агатовых секретий с Северного Тимана, сложенные широкослоистым (а – обр. А1/92, б – обр. А2/92) и полосчатым халцедоном (в – обр. А5/92, г – обр. А3/92), крупнокристаллическим кварцем в центральной части (д – обр. А7/92, е – обр. А6/92)

лые чешуйчатые – 96 % кремнезема, 1.5–3.5 % воды. Элементы-примеси в них представлены Al, Na, K, Fe, Mg, Ca, реже встречаются Ga, Mo, V. В чешуйчатом халцедоне обнаруживаются также Co и Ni. Нами было изучено оптическое поглощение и ЭПР халцедона и кристаллов кварца из различных типов агатовых жезд северо-тиманских проявлений (Lutoev, 1994; Лютоев, 1995; Лютоев, Осташенко, Калашников, 1996).

Агатопоподобные образования на р. Харбей (Полярный Урал) известны с 50-х годов. Однако, их изучение началось только в 1990–1991 гг. (Силаев, Мизин, Лютоев, 1992; Гитев, Перминов, Крашенинников, 1993). По мнению В. И. Силаева агатовые секреты представляют собой первый пример относительно надежно установленной средне-мезозойской гидротермальной минерализации посторогенно-плитного этапа развития Полярного Урала. Проведенные исследования агатов, в том числе и методом ЭПР, вскрыли весьма сложное строение секретов, выделяющих их в новый тип агатовой минерализации, не имеющей аналогов среди известных в настоящее время промышленно генетических типов месторождений агата (Силаев, Мизин, Лютоев, 1992; Силаев, Любоженко, Лютоев, 1994; Ведерникова, Силаев, 1997). В составе силикатной части развитых на проявлении анкерит-кварц-халцедоновых тел выявлены кристобалитовый опал, халцедон, кварцин и кварц. Окраска халцедона самая разнообразная: бурая, красная, оранжевая, бутылочно-зеленая, зеленовато-желтая, сине-голубая, фиолетовая, темно-серая до почти черной. Достаточно часто встречается бесцветный халцедон. Кварц и бесцветный халцедон характеризуются минимальным содержанием примесей, из которых главными являются Ti и Co. Окрашенные разности обогащены примесями Fe, Al, Ge, Cr.

Типы и свойства парамагнитных центров в халцедоне из агатовых секретов и жильных тел

Электронный парамагнитный резонанс образцов халцедона изучался на серийном радиоспектрометре SE/X-2547 (“RadioPAN”, Poland) в X-частотном диапазоне с ВЧ модуляцией 100 кГц при температурах в 300 и 77 К. Образцы для получения спектров готовились в виде крупки с размером зерен 0.10–0.25 мм и блоков объемом $3 \times 3 \times 6$ мм³ с суб-параллельной ориентацией халцедоновых волокон. Для активации парамагнитных центров использовано γ -облучение дозой в 10 Мрад и термический отжиг при различных температурах. Моделирование спектров осуществлялось с помощью программы Д. Неттара и Дж. Дж. Виллафранка (Nettar, Villafranka, 1985). Полученные спектры ЭПР всех

образцов халцедона содержат интенсивный сложный сигнал в области $g \approx 2.0$ и, в некоторых случаях, слабый сигнал в области $g \approx 4.3$. Первая группа линий связана с различными электронно-дырочными центрами и органическими радикалами, а вторая – с примесями ионов трехвалентного железа.

Ионы трехвалентного железа. Линия с $g \approx 4.3$ часто регистрируется в спектрах ЭПР природных стекол различного генезиса. Она приписывается ионам Fe^{3+} , расположенным в тетраэдрической координации с сильной ромбической деформацией полиэдра ($E/D \approx 1/3$, $D \gg hv$). Аналогичные сигналы наблюдались в агатах из других месторождений (Gütze, 1999), а также в других мелкокристаллических и криптокристаллических разностях кварца (Бершов и др., 1981; Костов, Бершов, 1984; Kostov, Rojarevski, 1988). Скрытокристаллические образования, как правило, полифазны и вопрос о структурной локализации ионов железа непосредственно в кремнекислородной решетке агрегатов кремнезема остается открытым, так как линия с $g \approx 4.3$ схожей формы наблюдается в спектрах ЭПР большого числа кристаллических и аморфных веществ различного происхождения. Известно, что присутствие в агрегатах кремнезема железосодержащих фаз приводит к появлению в спектрах ЭПР характерной широкой линии с g -фактором, равным 2.1, причем с ростом степени неупорядоченности кварца интенсивность сигнала растет (Плюснина, Костов, 1988). Для макрокристаллов кварца, выполняющих полости в агатовых секрциях, структурные примеси ионов железа обычны. Благодаря им кристаллы часто имеют аметистовую окраску.

Полученные нами результаты указывают на присутствие ионов Fe^{3+} в решетке кристаллитов кварца, слагающих волокна халцедона (Лютюев, 1995). Обнаружено, что в спектрах ЭПР частично ориентированных препаратов на фоне широкого изотропного компонента с $g \approx 4.3$ присутствуют сравнительно узкие линии, положение и форма которых зависит от ориентации поляризующего магнитного поля относительно направления халцедоновых волокон (рис. 4.5.2). При вращении образца вокруг оси, направленной вдоль волокон халцедона, форма линии $g \approx 4.3$ не претерпевает существенных изменений. Такой характер анизотропии спектра согласуется с ориентацией кристаллитов кварца в халцедоне. Следовательно, по крайней мере, анизотропная часть сигнала с $g \approx 4.3$ связана с ионами Fe^{3+} , локализованными в решетке кристаллитов кварца, слагающих халцедоновые волокна. Наличие ионов Fe^{3+} в структуре кристаллитов кварца обеспечивает “аметистоподобный” тип спектров оптического поглощения халцедона (Лютюев, 1995).

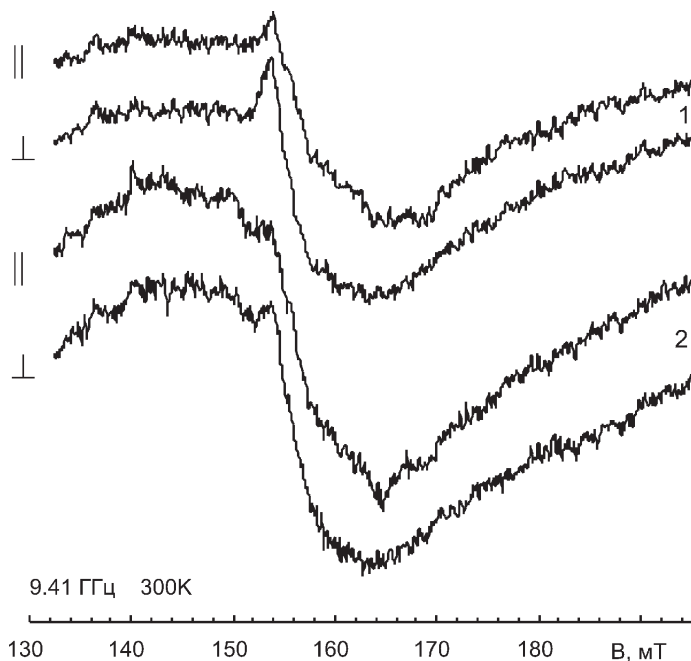
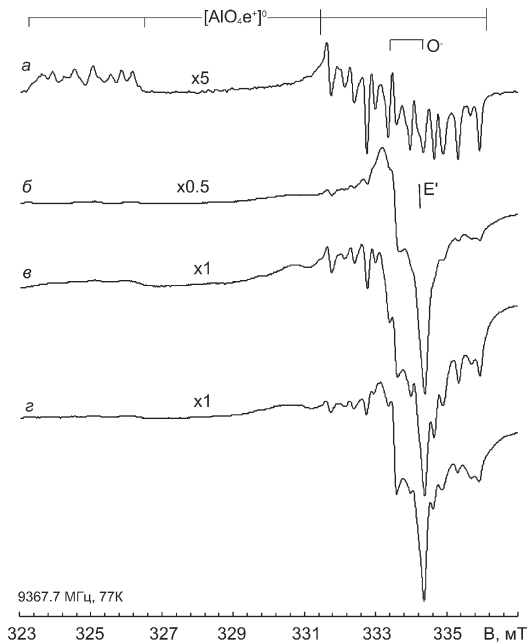


Рис. 4.5.2. Спектры ЭПР ориентированных блоков молочно-белого (1) и полупрозрачного (2) халцедона из агата А2/92 (Северный Тиман) в области $g \approx 4.3$. Вектор магнитного поля $\mathbf{B}$ вдоль (||) и нормально ($\perp$) направлению халцедоновых волокон

Кислородные центры. Алюминиевые центры. В кристаллическом α -кварце изоморфные ионы алюминия представлены в основном алюмощелочными $[\text{AlO}_4\text{M}^+]^0$ и алюмоводородными комплексами – $[\text{AlO}_4\text{H}^+]^0$. После воздействия на кварц ионизирующей радиации алюмощелочные центры теряют щелочной ион, преобразуясь в парамагнитные $[\text{AlO}_4\text{e}^+]^0$ -центры. В большинстве случаев это основные примесные дефекты всех разновидностей макрокристаллического кварца. Соответственно в спектрах ЭПР линии $[\text{AlO}_4\text{e}^+]^0$ -центров перекрывают сигналы всех других электронно-дырочных центров. В спектрах ЭПР халцедонов (даже после их γ -облучения насыщающими дозами) линии алюминиевых центров зачастую мало заметны на фоне интенсивных линий других парамагнитных центров (рис. 4.5.3).

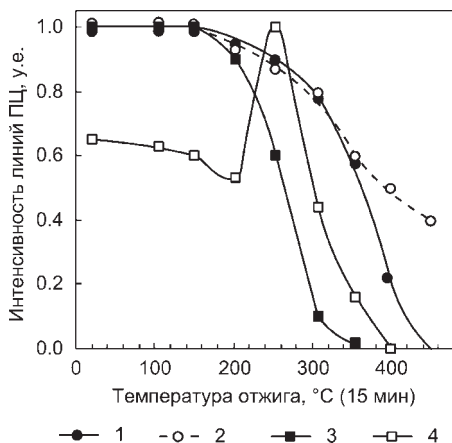
Линии “перпендикулярной” части спектра ЭПР алюминиевых центров в халцедоне не подвержены уширению, что позволяет производить довольно точные определения абсолютных концентраций центров с использованием эталона на основе порошка кристаллического

Рис. 4.5.3. Алюминиевые центры в спектрах ЭПР порошковых препаратов кристаллического кварца (а) и северо-тиманских агатов (б – обр. А1/92, в – обр. А4/92, г – обр. А7/92-1) после γ -облучения с дозой в 10 Мрад



кварца. Измерения показывают, что после γ -облучения образцов дозой в 10 Мрад концентрация $[\text{AlO}_4\text{e}^+]^0$ -центров возрастает на порядок, характерные значения концентраций при этом составляют порядка 10^{17} сп/г. Стабильность $[\text{AlO}_4\text{e}^+]^0$ -центров, как и в макрокристаллическом кварце, ограничивается температурами 250–350°C (рис. 4.5.4).

Существенное повышение концентрации Al-центров происходит после высокотемпературного отжига и повторного облучения халцедона (рис. 4.5.5). Эффект становится заметным начиная с 500°C. Прогрев образцов при 580°C в течение 1 часа приводит к последующему увеличению концентрации центров в 1.5–2 раза, а отжиг при 1000°C – в 10–20 раз. Отметим, что существенных изменений формы компонент спектра $[\text{AlO}_4\text{e}^+]^0$ -центров при этом не наблюдается. Зависимость концентрации центров от температуры прогрева, предшествующего облучению, можно описать, исходя из следующих допущений.



тра $[\text{AlO}_4\text{e}^+]^0$ -центров при этом не наблюдается. Зависимость концентрации центров от температуры прогрева, предшествующего облучению, можно описать, исходя из следующих допущений.

Рис. 4.5.4. Кривые распада парамагнитных центров в халцедоне в прогрессирующем изохронном отжиге (обр. А2/92, Северный Тиман): 1 – O_2^- ($g_Z=2.067$); 2 – O_2^- ($g_Z=2.056$); 3 – $[\text{AlO}_4\text{e}^+]^0$; 4 – $\cdot\text{CH}_2$ ($g=2.015, 1.991$)

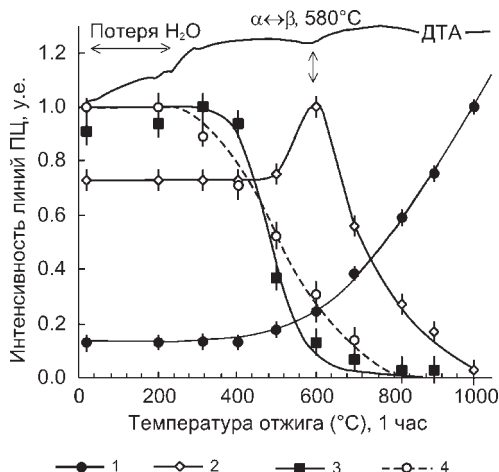


Рис. 4.5.5. Зависимость концентрации парамагнитных центров, накопленной в результате γ -облучения (10 Мрад), от температуры предварительного прогрева образца (обр. А2/92, Северный Тиман) в течение одного часа: 1 – $[\text{AlO}_4\text{e}^+]^0$; 2 – E' ; 3 – O^- (интенсивность в спектрах ЭПР “перпендикулярного” компонента центров, $g_{\perp}=2.004$); 4 – O_2^- ($g_z=2.067$). Для сравнения приведена кривая ДТА

Пусть C_0 – концентрация $[\text{AlO}_4\text{M}^+]^0$ -предцентров в исходном образце. В результате облучения дефекты переходят в парамагнитную форму, то есть в $[\text{AlO}_4\text{e}^+]^0$ -центры. Предположим, что доза облучения достаточна для перестройки всех дефектов в парамагнитное состояние, тогда результирующая концентрация $[\text{AlO}_4\text{e}^+]^0$ -центров также будет равна C_0 . В структуре кварца имеются также другие типы Al-дефектов, в которых атом алюминия находится в нерегулярных структурных позициях или ассоциирован с протоном. Их суммарная концентрация – C_0^T . Переход этих дефектов в парамагнитные $[\text{AlO}_4\text{e}^+]^0$ -центры осуществляется через потенциальные центры $[\text{AlO}_4\text{M}^+]^0$, формирующиеся при высокотемпературном отжиге. Допустим, что преобразование “нерегулярных” Al-дефектов в $[\text{AlO}_4\text{M}^+]^0$ -центры описывается реакцией первого порядка, причем скорость реакции в процессе изохронного прогрессирующего отжига от времени явно не зависит и задается уравнением Аррениуса: $A = s \cdot \exp(-E/kT)$, где s – частотный фактор, E – энергия активации, T – температура, k – постоянная Больцмана. Нетрудно показать, что после каждого шага отжига и последующего облучения концентрация парамагнитных $[\text{AlO}_4\text{e}^+]^0$ -центров в образце будет описываться следующим уравнением:

$$C = C_0 + C_0' (1 - \exp\{-s \cdot \Delta t \cdot \exp[-E/kT]\}). \quad (4.5.1)$$

Данная зависимость хорошо описывает результаты измерений концентраций парамагнитных алюминиевых центров в процедуре ступенчатого наращивания температуры отжига и облучения образцов халцедона (рис. 4.5.5). Аппроксимация этой зависимостью эксперименталь-

ных данных позволяет оценить долю присутствующих в исходных образцах потенциальных парамагнитных центров от общей концентрации Al-дефектов, которую можно выразить в виде отношения $C_o/(C_o^T + C_o)$. Для образца халцедона А2/92 с северо-тиманского проявления агатов получаем $C_o/(C_o^T + C_o) \approx 0.07 \pm 0.03$, а значение энергии активации составляет (0.56 ± 0.04) эВ. Близкие значения энергии активации $(0.2\text{--}0.7)$ эВ процесса перехода неструктурных примесей алюминия в потенциальные центры дымчатой окраски $[AlO_4M^+]^0$ в кристаллах синтетического кварца ранее были получены М. И. Самойловичем и др. (1967). Малые ее значения указывают на локализации нерегулярных и протон-содержащих Al-центров в нарушенных частях структуры кварца, что довольно очевидно для халцедона.

В спектре ЭПР центров с $S=1/2$ мелкодисперсных образцов вариация параметров кристаллического поля наиболее сильно сказывается на форме линий, соответствующих максимально отличному от g-фактора свободного электрона (2.0023) компоненту g-тензора (Радиоспектроскопия кварца, 1987). Это отчетливо проявляется в спектрах ЭПР Al-центров в халцедоне. Линии “параллельной” части спектра Al-центров, центрированные около $g=2.06$, в отличие от “перпендикулярных” компонент ($g=2.0$), заметно уширены (рис. 4.5.6). Их ширина сильно варьирует от образца к образцу, что может быть обусловлено разной степенью совершенства решетки кристаллитов кварца. Разупорядоченность халцедона обычно оценивается методами рентгеновской дифракции, ИК-поглощения. Для оценки степени рентгеновской кристалличности используются относительные интенсивности рефлексов на дифрактограммах (рис. 4.5.7). Различия в кристалличности наиболее четко прослеживаются на группах рефлексов 111, 102 и 110 в области $2\theta=34\text{--}44^\circ$, а также 203 и 212 в интервале $2\theta=66\text{--}69^\circ$ дифрактограмм (CuK_α) кремнезема (Murata, Norman, 1976; Плюсина, 1983). Индекс рентгеновской кристалличности CI_P определяют как отношение интенсивностей рефлексов (I), подбирая инструментальный фактор F так, чтобы для совершенных кристаллов кварца CI_P было равно 10:

$$CI'_P = 10 \cdot F' \cdot \frac{I_{212}}{I_{203}}, \quad CI''_P = 10 \cdot F'' \cdot \frac{I_{110}}{I_{102}}, \quad CI'''_P = 10 \cdot F''' \cdot \frac{I_{111}}{I_{102}}. \quad (4.5.2)$$

Аналогичным образом определяется индекс кристалличности, оцениваемый соотношением интенсивностей линий в спектрах ИК-поглощения кремнезема (Плусина, 1983). Некоторые ограничения метода ИК-спектроскопии связаны с тем, что форма аналитических линий

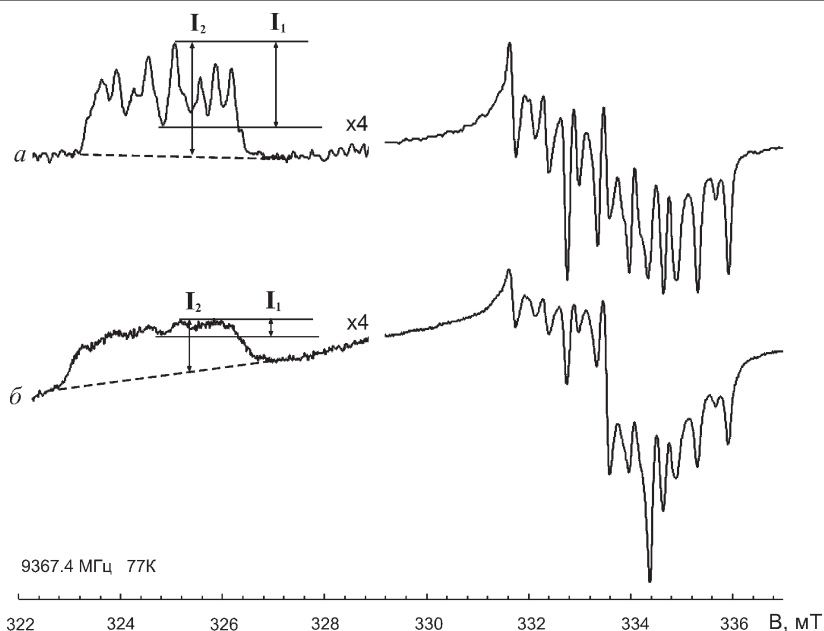


Рис. 4.5.6. Уширение “параллельной” части порошкового спектра ЭПР $[\text{AlO}_4\text{e}^+]^0$ -центров для маркокristаллического кварца (а, $\text{CI}_{\text{ЭПР}}=10$) и халцедона (б, $\text{CI}_{\text{ЭПР}}\approx 4$). $\text{CI}_{\text{ЭПР}}=15 \cdot I_1/I_2$ – индекс кристалличности

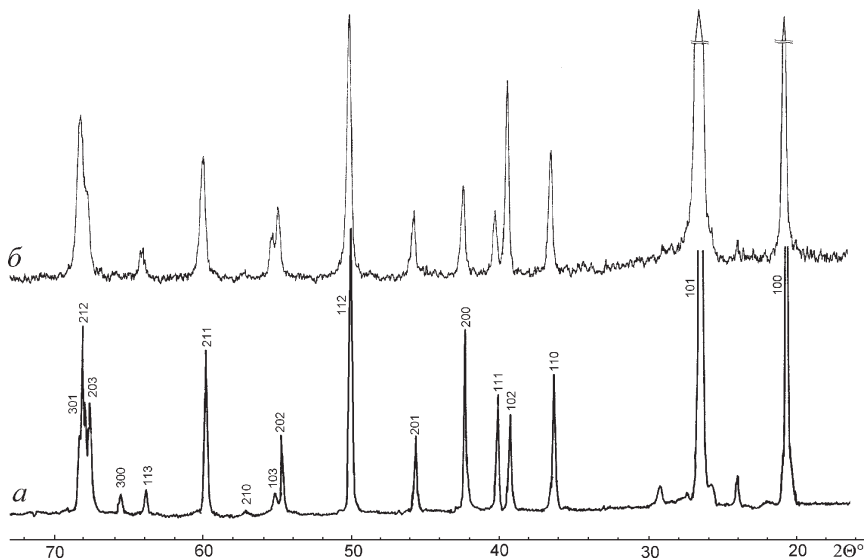


Рис. 4.5.7. Дифрактограммы ($\text{CuK}\alpha$) кристалла кварца с Приполярного Урала (а) и халцедона из агатовых секретий с Северного Тимана (б)

кварц-халцедон-опаловых агрегатов подвержена влиянию текстурированности препаратов (Czaja, 1985). Тем не менее, по данным И. И. Плюсниной (1983), Г. П. Барсанова и М. Е. Яковлевой (1984) между рентгеновской и ИК-кристалличностью халцедонов существует прямая корреляция.

Разброс силы кристаллических полей, а следовательно и степень кристалличности кварца, можно оценить по уширению “параллельной” части спектра ЭПР Al-центров. Вариант оценки степени разрешенности линий ЭПР показан на рис. 4.5.6. Коэффициент кристалличности может быть определен по аналогии с рентгеновской методикой (формулы (4.5.2)):

$$CI_{ЭПР} = 10 \cdot F \cdot \frac{I_1}{I_2}, \quad (4.5.3)$$

где I_1 и I_2 – интенсивности “параллельных” сверхтонких компонентов в спектре ЭПР $[AlO_4e^+]^0$ -центров, измеренные в соответствии с рис. 4.5.6. Если принять, что $CI_{ЭПР}$ для совершенных кристаллов кварца равен 10, то экспериментальное значение инструментального фактора F для спектра ЭПР $[AlO_4e^+]^0$ -центров составляет 1.5.

В спектрах ЭПР халцедона, не подвергнутого γ -облучению, интенсивность линий Al-центров часто низка для оценки $CI_{ЭПР}$, во многих случаях сигнал остается слабым даже после облучения. С другой стороны, предварительный высокотемпературный отжиг значительно повышает интенсивность спектра ЭПР $[AlO_4e^+]^0$ -центров, выявляемых последующим γ -облучением (табл. 4.5.1). Форма линий этих центров в спектрах ЭПР почти не зависит от радиационно-термического воздействия на образец, поэтому для оценки $CI_{ЭПР}$ нами использовались спектры ЭПР прокаленных при 1000°C и, затем, облученных образцов. Прокалка не приводит также к изменению дифрактограмм халцедона (Барсанов, Яковлева, 1984). Действительно, измеренные нами индексы рентгеновской кристалличности исходных и прокаленных образцов согласованы друг с другом (табл. 4.5.1). Индексы кристалличности, оцениваемые рентгеновским методом и методом ЭПР, оказались также пропорциональными друг другу.

Вклад примесных ионов алюминия в форме парамагнитных предцентров $[AlO_4M^+]^0$ в общее содержание алюминиевых дефектов оказался в обратно-пропорциональной зависимости от степени кристалличности образца (рис. 4.5.8). То есть, в халцедоне с высокой степенью кристалличности примесной Al в основном представлен нерегу-

Таблица 4.5.1.

Характеристика исследованных образцов северо-тиманских агатов

Образец	Характеристика	Индекс кристалличности*			Концентрация $[AlO_4e^+]^0$, 10^{17} сп/г**		
		CI_P	CI_P^T	$CI_{ЭПР}^T$	C	C_γ	C_γ^T
A1/92	однородный голубоватый халцедон из	5.5	5.3	1.8	0.24	2.3	9.3
A2/92	трубкообразного агата						
A2/92	однородный голубовато-серый халцедон из	5.2	5.5	1.7	0.33	0.93	6.7
A4/92	трубкообразного агата						
A4/92	однородный сероватый халцедон миндалевидной	4.6	5.6	1.4	0.77	2.3	9.3
A5/92-1	агатовой жеоды						
A5/92-1	полупрозрачный серый халцедон из агатовой жеоды с серо-белой	6.5	6.2	8.2	0.45	0.84	11
A5/92-2	зональностью						
A5/92-2	полосчатая часть агатовой жеоды	7.7	8.1	2.7	<0.02	0.1-0.2	7.9
A6/92	макrokристаллический кварц из агатовой жеоды	8.1	7.8	9.0	<0.02	0.32	18
A7/92-1	фарфоровидная часть агатовой жеоды с	5.5	5.5	1.4	0.6	5.8	54
A7/92-1	кристаллами кварца в центральной части						
A7/92-2	макrokристаллический кварц из центральной части	8.9	8.5	7.6	0.15	0.70	19
A7/92-2	агатовой жеоды						

*Рентгеновский индекс кристалличности измерялся для исходного и прокаленного халцедона, величина $CI_{ЭПР}^T$ – для прокаленного, затем облученного халцедона.

**Концентрация центров измерялась для исходного (C), облученного дозой 10 Мрад (C_γ), прокаленного при 1000°C и, затем, облученного дозой 10 Мрад (C_γ^T) препаратов.

лярными позициями структуры кварца или ассоциациями с протоном ($C_0/(C_0^T+C_0) \rightarrow \square 0$). Предварительная прокалка таких образцов ведет к очень сильному (в десятки раз) повышению концентрации парамагнитных Al-центров (см., например, обр. A5/92-2 и A7/92-2 в табл. 4.5.1). Отсюда следует, что в халцедоне с довольно совершенной структурой кристаллитов примесные алюминиевые дефекты должны находиться,

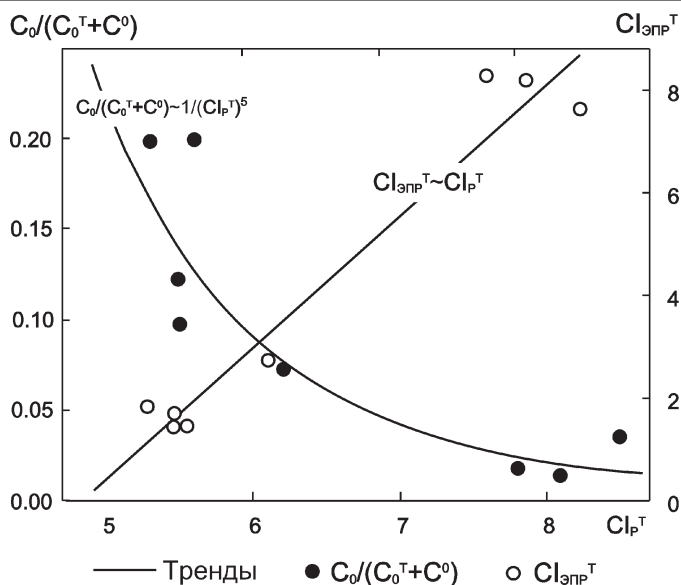


Рис. 4.5.8. Зависимость от индекса рентгеновской кристалличности (Cl_P^T) образца кристалличности структуры халцедона по данным ЭПР ($Cl_{ЭПР}^T$) и доли изоморфных ионов алюминия в регулярных структурных положениях – $C_0/(C_0^T+C_0)$. Измерения Cl_P^T , $Cl_{ЭПР}^T$ проведены на предварительно прокаленных образцах, концентрации Al-центров – C_0 , C_0^T измерены, соответственно, после γ -облучения дозой 10 Мрад и после прогрева образца при 1000°C в течение часа и повторного облучения той же дозой

главным образом, в рентгеноаморфных фрагментах. Изучение спектров оптического поглощения халцедона указывает на присутствие в структуре минерала Al-O⁻-Al-центров (Лютеев, 1995). Области локализации таких центров могут быть области обогащенные когерентными выделениями примесей, дефектные фрагменты структуры кремнезема.

Кислородные центры, ассоциированные с вакансиями кремния. Типичный спектр ЭПР халцедонов в области $g \approx 2.0$, полученный при комнатной температуре образца, представлен на рис. 4.5.9. Он состоит из интенсивной расщепленной линии ($g=2.007, 2.003$), осложненной со стороны низких полей рядом малоинтенсивных компонентов. Интенсивную линию различные авторы связывают с наложением сигналов от дырочных центров типа O⁻. Интенсивная линия в области $g=2.00$ сформирована близкими g_Y - и g_X -компонентами спектров ЭПР этих центров, а их g_Z -компоненты образуют протяженную разрешенную

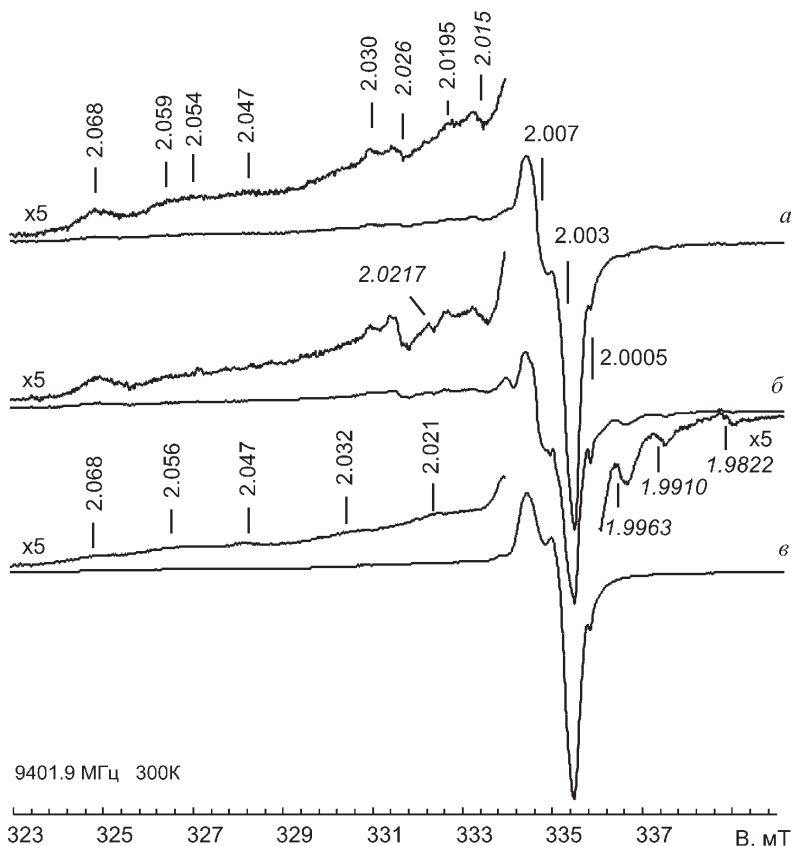


Рис. 4.5.9. Спектры ЭПР халцедона в области $g=2.0$: а – обр. А1/92 (Северный Тиман); б – обр. А4/92 (Северный Тиман); в – обр. 1054-1/1 (Полярный Урал). Спектры а и б записаны при одинаковых усилениях, для спектра в усиление в 5 раз ниже. Для каждого из спектров приведены усиленные в 5 раз фрагменты

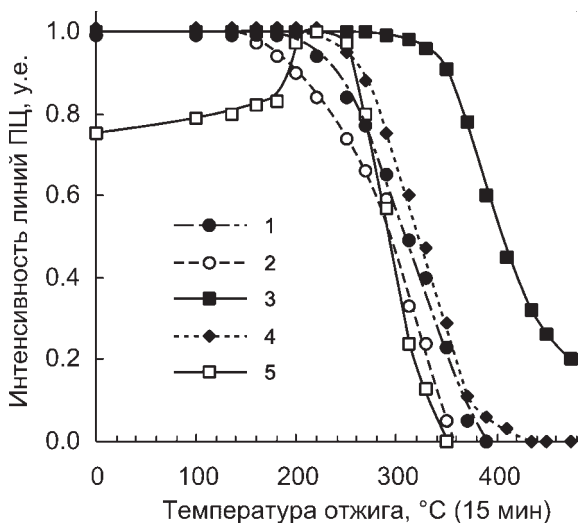
структуру на ее низкополевом крыле. Последняя используется для идентификации состава кислородных центров в кремнеземе.

В спектрах ЭПР исследованных нами халцедонов со стороны низких полей от $g_Y(g_X)$ -компонента обнаружены линии со следующими $g=2.015, 2.0195, 2.0217, 2.026, 2.030, 2.047, 2.054, 2.059$ и 2.068 (рис. 4.5.9). Облучение приводит к заметному росту их интенсивности. Отжиг образцов при $300\text{--}450^\circ\text{C}$ приводит к исчезновению линий, но после повторного облучения они восстанавливаются (рис. 4.5.4, рис. 4.5.10). Полный необратимый распад центров происходит после температур фазового α - β -перехода (рис. 4.5.5). Аналогичный набор линий g_Z -ком-

понтент O^- -центров в микрокристаллическом и аморфном кремнеземе приводится и другими авторами. Например, в спектрах ЭПР опала и силифицированного дерева отмечены линии с g -факторами: 2.014, 2.032, 2.033, 2.036, 2.041, 2.043, 2.047, 2.052, а в спектрах ЭПР халцедонов различного происхождения – 2.014, 2.018, 2.021, 2.029, 2.031–2.033, 2.047 (Kostov, Pojarevski, 1988). Интересно, что схожий с халцедонами спектр ЭПР наблюдается и в кварце, подвергнутом ударному метаморфизму (Serebrennikov et al, 1982). Интенсивная линия в спектрах ЭПР такого кварца, как и в халцедоне, представлена расщепленной линией с g -факторами 2.003 и 2.007. В различных образцах ударно-метаморфизованного кварца наблюдаются различные комбинации парамагнитных центров со следующими значениями g -факторов: $g_Z \approx 2.017$ –2.018, 2.020, 2.031, 2.035, 2.049, 2.058.

Однако, не все особенности низкополевой части спектра ЭПР в области $g=2.0$ следует относить к кислородным дырочным центрам. В высокополевых частях спектров ЭПР северо-тиманских халцедонов присутствуют уширенные линии с g -факторами 1.9963, 1.9910, 1.9822 (рис. 4.5.9). В некоторых случаях они в парах с линиями при $g=2.015$, 2.0217, 2.026 образуют дублеты, центрированные относительно $g=2.000$. Данный спектр может быть усилен не только γ -облучением, но и прогревом образцов при 250°C. Ниже будет показано, что названные компоненты спектров ЭПР халцедона принадлежат органическим и аммиачному радикалам.

Рис. 4.5.10. Кривые изменения интенсивностей линий в спектре ЭПР (300 К) халцедона с Полярного Урала (обр. Ag13v1) в ходе его прогрессирующего изохронного отжига: 1, 2 – $O_3^- + O_2^{3-}$ (2.003, 2.007 соответственно); 3 – $O^-(Al)$ (2.021); 4 – E^+ (2.0005); 5 – органические радикалы (2.0115). В скобках – g -факторы аналитических линий



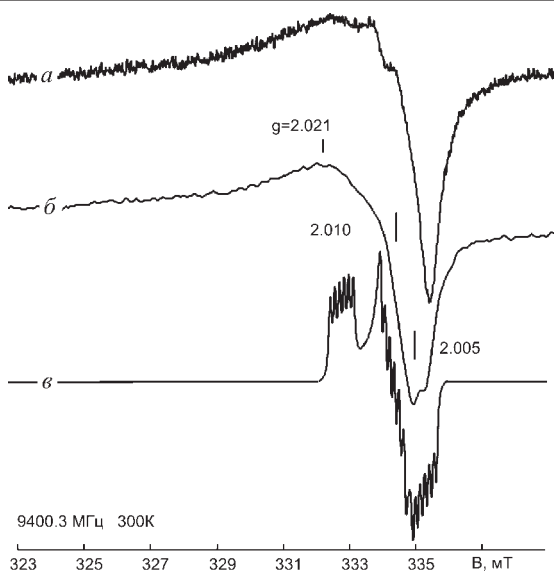
Ряд линий в спектрах ЭПР халцедона может быть отождествлен с кислородными дырочными центрами, присутствующими в структуре природного макрокристаллического кварца, в синтетических кристаллах кварца и в кварцевом стекле (Марфунин, 1975; Вахидов и др., 1975; Машковцев и др., 1978; Моисеев, 1985; Орленев, 1988). Эти дырочные центры относятся к дефектам типа вакансии кремния. Неспаренный электрон локализован на ионах кислорода в дефектном тетраэдре – O^- , O_2^- , O_2^{3-} . Так, линия в спектрах ЭПР халцедонов с g -фактором 2.030 может быть приписана $O_2^{3-}-H^+$ -центрам, которые образуются при локализации дырки на паре ионов кислорода в тетраэдре с вакансией кремния и расположенным рядом протоном. Линия с g -фактором вблизи 2.049 может быть отождествлена с D' -центрами, представляющими собой, по мнению П. О. Орленева, дивакансию кислородного ребра, ассоциированную со щелочным ионом (Орленев, Моисеев, 1985; Орленев, 1988). Суперпозиции линий этих двух дефектов были выявлены в спектрах ЭПР агатов из других регионов (Gotze, Plotze, Fuchs, Haberman, 1999). В кварце данные дефекты формируются при повреждении кристаллов ионизирующей радиацией в природе или в лабораторных экспериментах (Машковцев и др., 1978; Моисеев, 1985).

В спектрах ЭПР почти всех халцедонов Северного Тимана регистрируются линии с g -факторами около 2.068 и 2.057. В кристаллическом кварце кислородные дефекты с такими значениями g_Z , по видимому, не описаны. Однако, кислородные центры с такой большой анизотропией g -тензора наблюдались в кварцевых стеклах с низким содержанием ОН-групп (Griscom, 1978; Stapelbrock et al. 1979). Дефекты описываются как пероксирадикал – молекулярный ион кислорода O_2^- , связанный только с одним ионом кремния. Пероксирадикалы образуются также при диспергировании кристаллического кварца (Машковцев, 1981).

В халцедонах Полярного Урала нами выделен еще один парамагнитный центр, который может быть отнесен к кислородным дырочным центрам. Этот дефект характеризуется наибольшей среди подобных центров стабильностью к термическому отжигу (рис. 4.5.10). В некоторых образцах халцедона это основной дырочный центр (рис. 4.5.11). Компоненты спектра сильно уширены, особенно соответствующая максимальному значению g -тензора. Спектр ЭПР данных центров соответствует ромбической симметрии дефектов со сравнительно низкой анизотропией g -тензора ($g_Z=2.021$, $g_Y=2.010$, $g_X=2.005$).

Близкими значениями g -тензора обладают так называемые Т-цен-

Рис. 4.5.11. Спектр ЭПР дырочного центра в халцедоне с Полярного Урала: а – обр. 7-133; б – отожженный при 475°C в течение 15 мин. обр. Аг-1361; в – расчетный спектр центра в кристаллическом кварце с параметрами, определенными Д. Maschmeyer, G. Lehmann (1983): $g_X=2.0033$, $g_Y=2.0090$, $g_Z=2.01837$, $A(^{27}\text{Al})\approx 3.95$ МГц, лоренцева форма, ширина $\Delta B=0.03$ мТ



тры, изученные Л. Т. Раковым и др. (1986) в кристаллическом кварце ($g_Z=2.0218$, $g_Y=2.0131$, $g_X=2.0022$). Строение Т-центров не определено, их симметрия не соответствует структуре α -кварца, но они могут локализоваться в реликтах β -кварца или в микродвойниковых участках низкотемпературного кварца. Переход предцентров в парамагнитное состояние трехстадийный: для этого требуется высокотемпературный отжиг при $T>650^\circ\text{C}$, облучение ионизирующей радиацией и последующая термическая активация при 300°C . В случае халцедона такая обработка ведет к снижению интенсивности анализируемого сигнала ЭПР. По данным Л. Т. Ракова и др. (1986) Т-центры характерны для кварца, образованного при температурах выше α - β -перехода (около 600°C) и не наблюдаются в низкотемпературном кварце. Таким образом, отнесение центра ($g_Z=2.021$, $g_Y=2.010$, $g_X=2.005$) в халцедонах к Т-центрам маловероятно. Другой возможностью является его отнесение к модификации Al-центров с низкой степенью локализации дырки на ядре Al и, соответственно, малой величиной сверхтонкого расщепления линий ЭПР. Такие Al-центры ($\text{O}^-(\text{Al})$ -центры) были идентифицированы Д. Машмейером и Г. Леманом (Maschmeyer, Lehmann, 1983) в кристаллах кварца с Мадагаскара. Один из них имеет значения g-тензора и сверхтонкого расщепления ($g_Z=2.01837$, $g_Y=2.0090$, $g_X=2.0033$, $A_Z=4.2$ МГц, $A_Y=A_X=3.3$ МГц), необходимые для описания анализируемого дефекта в халцедоне. Расчетная форма спектра ЭПР $\text{O}^-(\text{Al})$ -

центра вместе со спектрами халцедонов представлена на рис. 4.5.11. Видно, что с учетом возможного неравномерного уширения компонент спектра $O^-(Al)$ -центра, экспериментальный и расчетный спектр могут быть согласованы.

Интенсивная сложная линия с $g=2.007$, 2.003 халцедона не всегда может интерпретироваться как суперпозиция $g_Y(g_X)$ -вкладов в комплекс названных выше кислородных центров спектров ЭПР. Нами обнаружено, что в некоторых образцах халцедона с Полярного Урала эта линия наблюдается почти в чистом виде, слабая структура на ее низкополевом крыле имеет очень низкую интенсивность (рис. 4.5.9в). Температурное поведение двух компонент линии ($g=2.007$ и 2.003) разное: низкополевая часть сигнала ($g=2.007$) ожидается при более низких температурах (рис. 4.5.10). Это дает основание предположить, что центральная линия спектров ЭПР халцедонов на ряду $g_Y(g_X)$ -частью спектра упомянутых выше кислородных дырочных центров содержит полный спектр парамагнитного центра с низкой анизотропией g -тензора.

Результат моделирования формы центрального компонента в этом предположении приведен на рис. 4.5.11. Расчетный спектр ЭПР центра с $g_X=2.0023$, $g_Y=2.0039$, $g_Z=2.0089$ и шириной индивидуальной линии лоренцевой формы – 0.13 мТ удовлетворительно воспроизводит экспериментальные спектры халцедонов. Форма экспериментального спектра ЭПР халцедона в области $g=2.00$ аналогична сигналу от озонидных O_3^- -радикалов, зарегистрированных в силикагеле (Howe, Timmer, 1986), а полученные главные значения g -тензора парамагнитного центра близки к значениям для озонидных радикалов, адсорбированных на поверхности кремнезема (табл. 4.5.2).

При понижении температуры образца вследствие повышения анизотропии g -тензора спектр ЭПР O_3^- -радикалов в халцедоне уширяется. При 77 К особенности спектра описываются следующими параметрами спин-гамильтониана: $g_X=2.0020$, $g_Y=2.0042$; $g_Z=2.0093$; форма линии лоренца, ширина – 0.12 мТ. Происходит заметное увеличение значения компонента g_Z и уменьшение g_X . Расчетный спектр довольно плохо воспроизводит наблюдаемый контур, что, по-видимому, связано с существенным вкладом сигналов других парамагнитных центров в экспериментальный спектр (рис. 4.5.12). Ионы озонида в кристаллах и на их поверхности, по данным других исследований (Марфунин, 1975), испытывают заторможенное хаотическое вращение, приводящее к уменьшению с ростом температуры анизотропии их спектра ЭПР. Возможно, наблюдаемый рост анизотропии линии ЭПР дыроч-

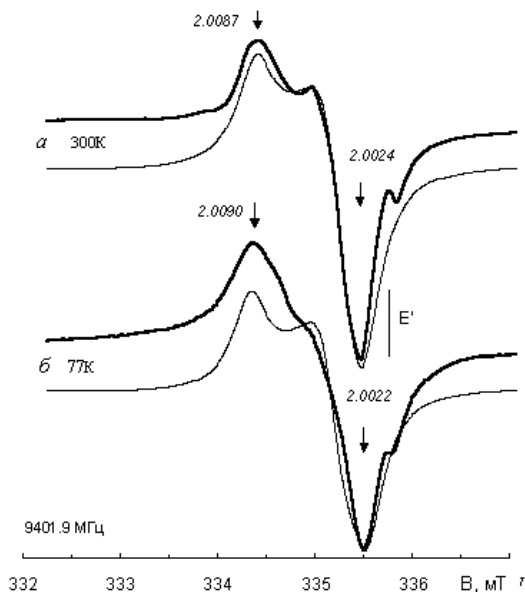
Таблица 4.5.2

Параметры ЭПР некоторых O_3^- -радикалов					
Матрица	Положение O_3^-	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	Источник
CaF ₂	замещающее F	2.0085	2.0045	2.0174	Bill, 1982
MgO	адсорбирован	2.0014	2.0100	2.0172	Wong, Lunsford, 1972
SiO ₂ (пористое стекло)	на поверхности	2.003	2.0045	2.008	Howe, Timmer, 1986
SiO ₂ (силикагель)	"	2.003	2.003	2.007	"
SiO ₂ (халцедон)	"	2.0022	2.0039	2.0089	наши данные

ных центров при понижении температуры образцов халцедона связан с вымораживанием вращения озонидного ион-радикала.

Структура озонидных радикалов на поверхности минералов подробно изучена. Выделяются два типа радикалов: классические озонидные ионы, описываемые как AB_2 -радикалы, с параметрами спектров ЭПР, характерными для этих ионов в объеме кристаллической решетки и аномальные озонидные ионы (Howe, Timmer, 1986). Озонидные ионы на поверхности кремнезема, в том числе и идентифицированные нами в

Рис. 4.5.12. Результат моделирования спектра ЭПР кислородных дырочных центров в халцедоне: экспериментальный спектр – толстая линия, (обр. ХЦЗ/1, Полярный Урал), расчетный – тонкая линия. Параметры расчетных спектров (Лоренцева форма линии): $\alpha(300K)$ – $g_X=2.0023$, $g_Y=2.0039$; $g_Z=2.0089$; $\Delta B=0.13$ мТ; $\beta(77K)$ – $g_X=2.0020$, $g_Y=2.0042$; $g_Z=2.0093$; $\Delta B=0.12$ мТ



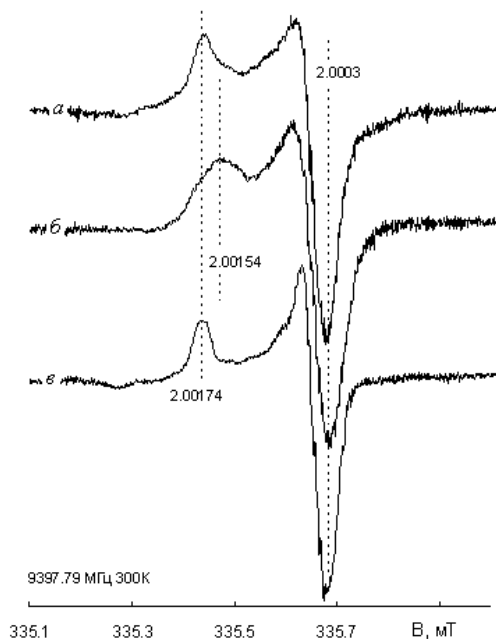


Рис. 4.5.13. Спектры ЭПР E' -центров в халцедоне (а, б) и кристаллическом кварце (в), наблюдаемые при низкой СВЧ-мощности (~ 0.2 мВт, амплитуда ВЧ-модуляции – 0.025 мТ)

халцедоне, по-видимому, относятся к радикалам второго типа, анизотропия их-тензора гораздо меньше ожидаемой для обычных O_3^- -ионов. Предполагается, что такие аномальные ионы озонида имеют или Т-образную структуру или представляют собой обменно-связанный комплекс $[O_3^-, O_2^-]$ на поверхности кремнезема.

E' -центры. При низкой СВЧ мощности в спектрах ЭПР проявляется узкая быстро насыщающаяся асимметричная линия E' -центров с $g_{||}=2.002$, $g_{\perp}=2.0003$ (рис. 4.5.13). По сравнению со спектром ЭПР E' -центров в макрокристаллическом кварце линии данных центров в халцедоне характеризуются большей шириной, они являются суперпозицией сигналов нескольких дефектов с близкими параметрами. В большинстве случаев основной вклад в спектр дают E'_1 -центры, обуславливающие в спектре порошка особенность с $g_Z=2.00174$. Часто регистрируются дополнительные линии, отвечающие разновидностям E' -центров с меньшей анизотропией g-тензора: $g_Z=2.0015$.

Концентрации E' -центров в халцедонах не превышают $n \cdot 10^{16}$ сп/г. Интенсивность их линии после γ -облучения дозой 10 Мрад возрастает в $2-3$ раза, сигнал исчезает после отжига при 350°C (рис. 4.5.10), но восстанавливается повторным облучением. Отжиг при $550-600^\circ\text{C}$ и повторное облучение повышают концентрацию центров примерно на 30% (рис. 4.5.5). По-видимому, прогрев при температурах фазового α - β -перехода кварца способствует появлению дефектных участков кристаллитов и образованию в них дополнительных одиночных вакансий кислорода – предцентров парамагнитных E' -центров. При более вы-

соких температурах начинается разрушение предцентров – вакансии кислорода аннигилируют с междоузельным атомом кислорода или выходят на дислокации, как это установлено для кристаллического кварца (Моисеев, 1985).

Азотсодержащие парамагнитные центры, NH_3^+ , NH^+ , N^{2-} , подробно изучены в щелочных полевых шпатах (Матяш и др., 1982). Предполагается, что ион NH_4^+ в полевом шпате замещает калий, а в результате ионизирующего облучения минерала происходит отрыв водорода по схеме: $\text{NH}_4^+ + \gamma\text{-квант} \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{H}^0$, при дальнейшей потере протонов формируются также NH^+ , N^{2-} -парамагнитные центры (Радиоспектроскопия полевых шпатов, 1981).

NH_3^+ -центры нами обнаружены в халцедоне и макрокристаллическом кварце из агатовых секреций северо-тиманский проявлений. В спектрах ЭПР образцов халцедона на фоне интенсивной линии кислородных центров регистрируется асимметричный квартет (рис. 4.5.14). Облучение γ -квантами приводит к увеличению интенсивности спектра. Ширина внешних линий квартета выше, чем внутренних, кроме того, высокополевые линии в парах имеют большую ширину. Интегральная интенсивность компонент близка к соотношению 1:3:3:1. Наблюдаемый квартет обязан сверхтонкому взаимодействию неспаренного электрона с тремя эквивалентными протонами. В спектре хорошо проявлен только центральный переход, соответствующий нулевому значению проекции спина ядра азота.

В почти чистом виде спектр ЭПР NH_3^+ зарегистрирован в крупнокристаллическом кварце агатовых секреций. В порошковом спектре кроме центрального квартета проявлены также линии сверхтонких переходов с ненулевой проекцией спина ядра азота (± 1) (рис. 4.5.14). При монокристалльной съемке спектров видно, что спектр NH_3^+ анизотропен, его угловые зависимости согласуются с симметрией кварца. К сожалению, низкая интенсивность спектра не позволила получить хорошие угловые зависимости. Возможное положение ионов NH_3^+ в кварце – структурные C-каналы.

Органические радикалы. Агатовая минерализация связана с процессами гидротермальной деятельности в областях активного вулканизма на их более поздней или заключительной стадии и характеризуется относительно низкими термодинамическими параметрами. Агатообразующие водные растворы кремнезема содержат большое количество различных примесей углеводородного состава (Чухров, 1955; Халцедоны Северо-Востока СССР, 1987). Битуминозное вещество

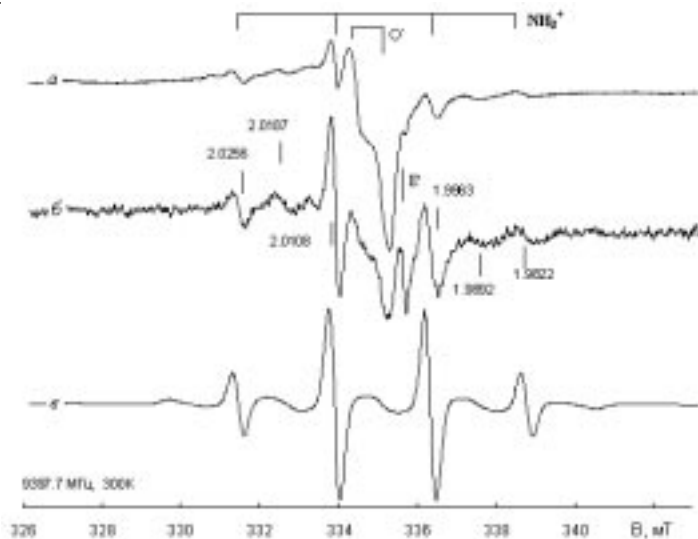


Рис. 4.5.14. Спектры ЭПР NH_3^+ -радикалов в γ -облученном (10 Мрад) халцедоне: *а* – фарфоровидная халцедоновая зона в агатовой жееде с Северного Тимана (обр. А7/92); *б* – крупно-кристаллический кварц из центральной чести жееды; *в* – расчетный спектр $g_0=2.0036$, $A_Z(^{14}\text{N})=4.21$ мТ, $A_Y(^{14}\text{N})=1.14$ мТ, $A_X(^{14}\text{N})=0.61$ мТ, $A_0(^1\text{H})=2.44$ мТ, гауссова форма, ширина линии в монокристалле – 0.2 мТ

законсервировано в агатах различного происхождения и, по-видимому, оно играло важную роль в формировании агрегата (Годовиков, Рипинен, Моторин, 1987; Барсанов, Яковлева, 1984). Механизм блокирования органическими примесями растущих халцедоновых волокон при формировании агатовой ритмической зональности обоснован В. И. Ракиным и И. В. Коданевым (1999). По достижению критической концентрации примесь коагулируется в глобулы, являющиеся поверхностью зарождения очередной генерации слоя халцедона.

Действительно, исследования ЭПР показывают наличие в агатах конденсированного органического вещества. В результате экспериментов по отжигу на воздухе северо-тиманских агатов Б. А. Осташенко установил, что практически во всех случаях агаты приобретают окраску от светло-серых до черных тонов (Лютоев, Осташенко, Калашников, 1996). Окраска имеет зональное строение, подчиняющееся исходному чередованию серых полупрозрачных и белых слоев агатов. Окрашиванию подвержены белые слои, характеризующиеся более высокими пористостью и содержанием примесей. В спектрах ЭПР

окрашенных слоев агатов зарегистрирована синглетная линия с $g=2.0026$ и $\Delta B_{\text{гг}}=0.1\text{--}0.25$ мТ (рис. 4.5.15). Концентрация спинов в исследованных образцах составляет от $5 \cdot 10^{15}$ спин/грамм в светло-серых зонах до $2 \cdot 10^{17}$ спин/грамм в черных зонах. Форма линии лоренцева, ее полуширина коррелирует с интегральной интенсивностью линии, что указывает на эффект обменного сужения сигнала. Более широкая линия ЭПР с близким g -фактором ($g = 2.0028$, $\Delta B_{\text{гг}} = 0.75$ мТ) наблюдалась в черных монокристаллах кварца с примесью углерода (Rao, Weil, Williams, 1989). Сигнал отнесен к собственно углеродной фазе, не связанной с решеткой кварца. Аналогичный спектр ЭПР ($g = 2.003$, $\Delta B_{\text{гг}} = 0.5$ мТ) наблюдался в черных опалах Волыни (Мицюк и др., 1974). Появление данных сигналов в спектрах ЭПР после прогрева минералов связано с поликонденсацией примесной фазы органического вещества и образованием сопряженных связей.

Органическое вещество в северо-тиманских агатах присутствует также в виде взаимодействующих с кремнеземной матрицей молеку-

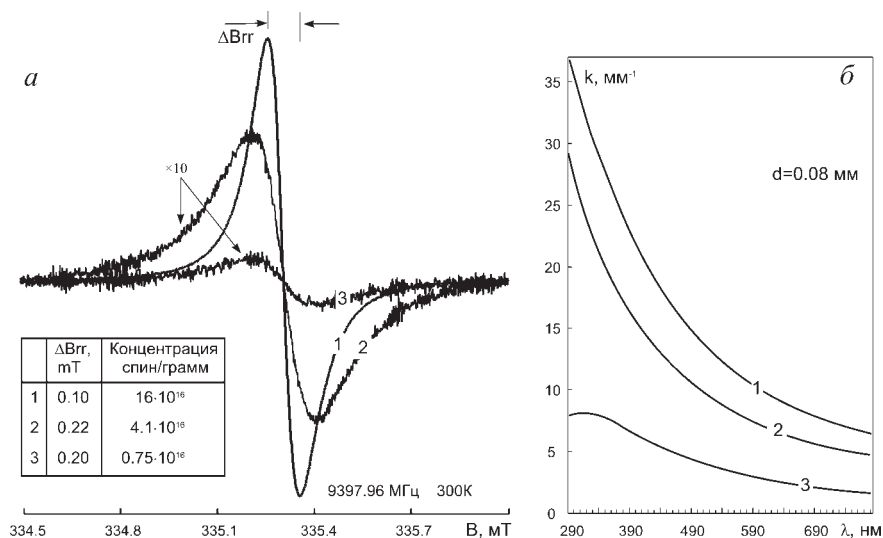


Рис. 4.5.15. Спектры ЭПР (а) и оптическое поглощение (б) халцедона с карбонизированным органическим веществом, проявляющегося в прокаленных ($\sim 500^\circ\text{C}$) агатах северо-тиманских проявлений: а – черная (1), темно-серая (2) и полосчатая серо-белая (3) зоны халцедона. Форма линии – лоренцева, $g=2.0026$, ширина – $0.10\text{--}0.22$ мТ; б – черная (1), бесцветная (2) зоны прогретого халцедона и разностный спектр (3) – оптическое поглощение карбонизированного органического вещества

лярных примесей, захваченных растущими волокнами халцедона. Методом ЭПР в халцедоне из агатовых жеод регистрируются следы этильного, метильного и, возможно, аланинового радикалов (Лютюев, 1995). С ними связана уже упомянутая система линий, состоящая из центрированных к $g=2.00$ асимметричных дублетов с $g=2.026$, 1.982 и $g=2.015$, 1.991 . После облучения интенсивность линий повышается. Аналогичный эффект достигается отжигом образцов при 250°C (рис. 4.5.4). При этом несколько возрастает также интенсивность линии кислородных центров с $g=2.003$, хотя другие компоненты спектра этих центров не изменяются. Можно предположить, что система линий содержит центральный компонент с $g=2.0030$. Включая его, линии располагаются эквидистантно на расстояниях около 2.0 мТ друг от друга. Низко- и высокополевые компоненты СТС спектров ЭПР этих радикалов отличаются различной шириной линий (рис. 4.5.9б). Такое неоднородное уширение является следствием заторможенного вращения органических молекул в матрице минерала. По-видимому, они локализованы в каналах кристаллической структуры кварца и образуются в результате радиолиза исходных органических молекул. Термическая стабильность органических радикалов не превышает 300°C , но они могут быть восстановлены искусственным облучением. После высокотемпературного отжига органические радикалы разрушаются необратимо. Возможно, при этом происходит конденсация растворенных органических молекул в отдельные фазы, ответственные за появление в спектрах ЭПР обменно-суженной линии с $g=2.0026$ и черной окраски агатовых слоев.

В некоторых образцах халцедона Полярного Урала нами обнаружены органические радикалы, локализованные в газовой или жидкой фазах закрытых микропор структуры халцедоновых агрегатов. Наличие в халцедоне органических радикалов в составе примесных фаз проявляется в спектрах ЭПР в виде ряда групп узких изотропных линий, симметрично расположенных относительно центра с $g = 2.000$ (рис. 4.5.16). Подобные спектры ЭПР характерны для свободно вращающихся органических радикалов в жидкостной или в газовой фазах (Вертц, Болтон, 1975). Как правило, в спектрах ЭПР халцедонов, содержащих линии органических радикалов, сигналы кислородных дырочных центров слабые.

Наборы линий ЭПР, относящиеся к различным органическим радикалам, частично разделяются в процессе вариации СВЧ-мощности, подаваемой на резонатор с образцом. Основная группа линий, насыщающихся при относительно больших мощностях СВЧ, представляет

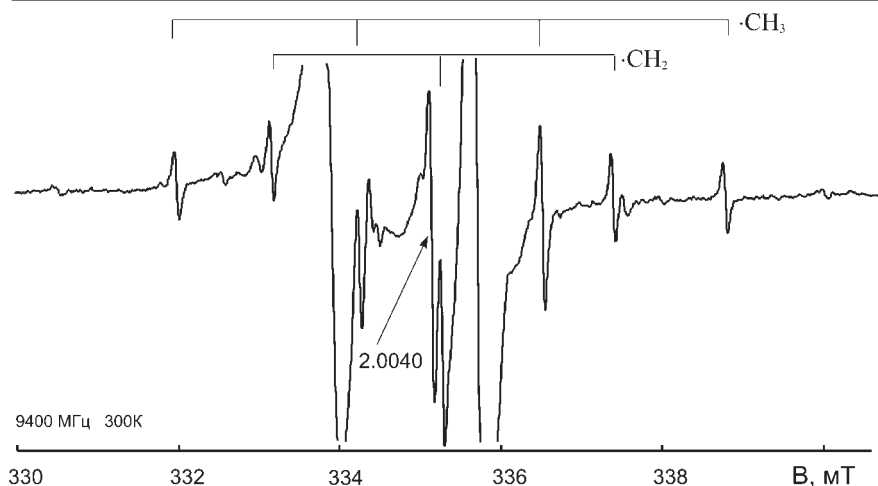


Рис. 4.5. 16. Линии ЭПР органических радикалов в голубом халцедоне с Полярного Урала (обр. ХЦ-32)

собой кватер с распределением интенсивностей линий 1:3:3:1, обусловленный тремя эквивалентными ядрами со спином $1/2$, скорее всего протонами. Радикал имеет $g_0 = 2.0023$ и величину сверхтонкого расщепления $a_0 = 2.27$ мТ. Такой спектр ЭПР дает быстро вращающийся метильный радикал $\cdot\text{CH}_3$. М. И. Самойлович и А. И. Новожилов (1970) метильный радикал с идентичными параметрами спектра ЭПР зарегистрировали в берилле ($g_0 = 2.0027$, $a_0 = 2.25$ мТ). И. В. Матяш с соавторами (1983) обнаружили метильный радикал в кварце ртутных месторождений ($g_0 = 2.0018$, $a_0 = 2.35$ мТ) и отметили, что, поскольку радикал в обычных условиях не стабилен, он не может быть локализован в газовожидаких включениях. Однако, известно, что в силикагелевых пористых структурах метильный радикал обладает высокой стабильностью (Wolf, Fribele, Tran, 1985). Можно полагать, что в природном халцедоне радикалы локализуются в микропорах кварца, в зонах срастания кристаллитов, слагающих агрегат.

При малой мощности СВЧ в спектрах ЭПР нами были выделены два триплета с совпадающим центром при $g_0 = 2.0032$, но с различными величинами сверхтонкого расщепления. В некоторых образцах присутствует один триплет, в других – оба. Сверхтонкое расщепление в одном из триплетов составляет $a_0 = 2.122$ мТ, в другом – $a_0 = 1.736$ мТ. Соотношение интенсивностей линий в триплетах – 1:2:1. Мы их связываем с этильной группой $\cdot\text{CH}_2$, присоединенной к различным молекулам. Первый триплет характеризуется сверхтонким расщеплением, близким к

$\cdot\text{CH}_2\text{--CH}_3$ -радикалам ($a_0 = 2.238$ мТ), второй к – $\cdot\text{CH}_2\text{--OH}$ ($a_0 = 1.72$ мТ). В спектрах ЭПР образцов с линиями $\cdot\text{CH}_3$ и $\cdot\text{CH}_2$ присутствуют и другие группы линий низкой интенсивности, симметрично располагающиеся относительно $g = 2.000$. Возможно они связаны с другими органическими радикалами или ионами OH^- , H_2O^+ . В образцах, в спектрах ЭПР которых преобладают названные изотропные линии органических радикалов, а сигналы анизотропных кислородных центров слабы, также наблюдается очень узкая, легко насыщающаяся линия с $g=2.0040$ и шириной 0.06 мТ (рис. 4.5.16). Часто в халцедонах регистрируется одиночная, почти симметричная линия ЭПР с $g = 2.0115$ и шириной 0.26 мТ (рис. 4.5.17). Линия насыщается при высоких мощностях СВЧ излучения. Судя по параметрам спектра ЭПР, эта линия, вероятно, связана с радикалами высокомолекулярного органического вещества. Отметим, что положение в спектре этой линии почти точно совпадает с положением наиболее интенсивного компонента NH_3 -радикалов, идентифицированных в агатах северо-тиманских проявлений. Если в спектре присутствует интенсивная полоса кислородных центров, различить органический и NH_3 -радикалы можно только по наличию относительно малоинтенсивных крайних компонентов последнего.

В спектрах ЭПР халцедона с Приполярного Урала встречается также синглетная линия с $g = 2.0006$ и шириной около 0.18 мТ (рис. 4.5.17). Сигнал насыщается при высокой мощности СВЧ излучения радиоспектрометра.

В ряде случаев интенсивной линии с $g = 2.0006$ в спектрах ЭПР выявляется центрированный относительно данной линии дублет с расщеплением 14.7 мТ и шириной компонент 0.26 мТ (рис. 4.5.18). Отношение суммарной интег-

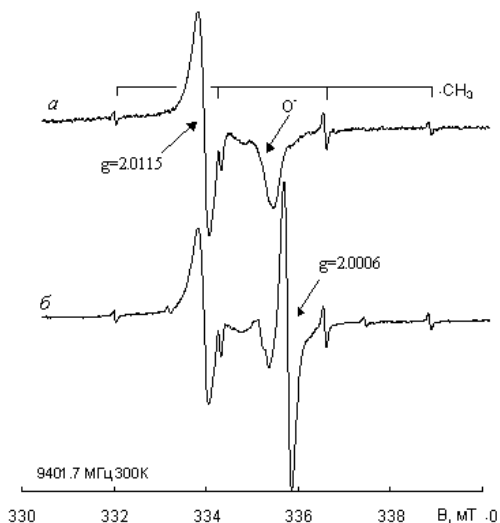
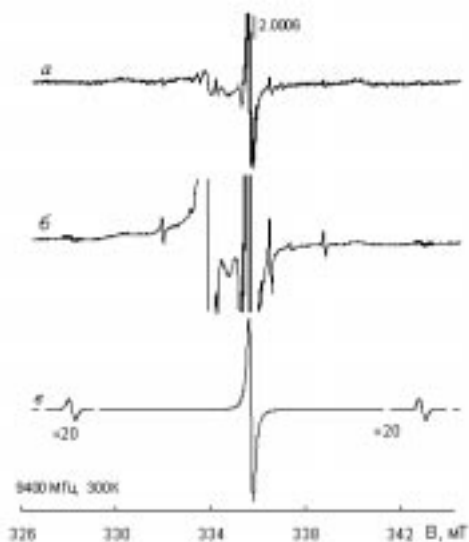


Рис. 4.5.17. Изотропные синглетные линии в спектрах ЭПР халцедона с Полярного Урала: *а* – бесцветный халцедон, обр. Аг300-200-2; *б* – голубой халцедон, обр. ХЦ-32

Рис. 4.5.18. Экспериментальные (*a* – обр. ХЦ-26; *б* – обр. ХЦ-32, Полярный Урал) и расчетный (*в* – $g_0=2.0006$, $a_0=14.8$ мТ, гауссова форма $\Delta B=0.132$ мТ) спектры ЭПР CO_2^- -радикалов в халцедоне



ральной интенсивности дублета и центральной линии составляет 0.01–0.02. Дублет может быть приписан центру, обуславливающему линию $g = 2.0006$ и содержащему магнитный изотоп со спином ядра $1/2$. Естественное содержание магнитного изотопа ^{29}Si ($I=1/2$), составляющее 4.7%, слишком высоко для объяснения наблюдаемого соотношения интенсивностей центральной линии. По-видимому, дублет обязан магнитному изотопу ^{13}C ($I=1/2$), естественное содержание которого 1.1 %. Центральная интенсивная линия спектра может быть приписана радикалу с изотопом ^{12}C , а дублет – с ^{13}C . Величина СТС и g -фактор радикала близки к усредненным в пределе быстрого хаотичного вращения значениям для CO_2^- -радикалов, подверженных быстрому вращению (табл. 4.5.3).

Таблица 4.5.3

Параметры спектров ЭПР CO_2^- -радикалов в различных матрицах

Матрица	g_x	g_y	g_z	*g_0	*a_0 (мТ)	Источник
NaHCO_3	2.0032	2.0014	1.9975	2.0007	16.72	Эткинс,
CaCO_3	2.0032	2.0016	1.9973	2.0007	14.79	Саймонс, 1970
адсорб. MgO	2.0029	2.0017	1.9974	2.0007	19.91	Hochstrasser, 1972
адсорб. SiO_2	2.0027	2.0016	1.9980	2.0008	21.73	Antonni, 1972
Халцедон	–	–	–	2.0006	14.81	наши данные

* значения, рассчитанные для случая быстрого хаотичного вращения радикала: $g_0=1/3(g_x+g_y+g_z)$; $a_0=1/3(a_x+a_y+a_z)$.

Заключение

Таким образом, в халцедонах методом ЭПР выявляется комплекс дефектов, связанных с замещениями и междоузельными позициями, вакансиями в кремнекислородной решетке кремнезема, а также свободными радикалами, адсорбированными на поверхности кристаллитов и локализованными в примесных фазовых включениях. Примесные центры располагаются, в основном, в дефектных и аморфизованных областях структуры кремнезема, что отражает тенденции концентрирования элементов-примесей протяженными и планарными дефектами кристалла или поверхностью частиц ультрадисперсного материала. Данные ЭПР показывают, что по сравнению с макрокристаллическим кварцем кристаллическая структура халцедона содержит значительно большее количество примесного алюминия, но только его ничтожно малая часть приходится на изоморфную форму в виде алюмо-щелочных комплексов, которая является основной в макрокристаллах α -кварца.

Развитая поверхность в агрегатах халцедона адсорбирует и стабилизирует неорганические и органические радикалы, неустойчивые в свободном состоянии. Выяснение состава и варианта стабилизации органических радикалов в выделениях кремнезема могут быть полезными, как при изучении механизмов минералообразования и микротекстурной организации криптокристаллического агрегата, так и при выявлении источников и механизма мобилизации органического вещества.

Халцедоны различного происхождения резко отличаются формой нахождения в них примесей, не характерных для кристаллической структуры кремнезема. Так, если в халцедоне из агатовых секреций Северного Тимана следы органических радикалов представлены конденсированной органической фазой и “зажатыми” в структуре кремнезема молекулами, то в халцедоне гидротермального генезиса свободные органические радикалы находятся в газовой-жидких органических включениях. Не исключено, что форма стабилизации органических радикалов в халцедоновом агрегате наследует фазовое состояние органического компонента в минералообразующей среде: молекулярное растворенное при образовании агатов или конденсированное состояние при минерализации халцедоновых жильных тел.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы этой книги, как, впрочем, и анализ современного состояния естествознания с очевидностью утверждают, что минералогическая наука входит в третье тысячелетие с хорошо подготовленным плацдармом, ресурсами и средствами для исследовательского прорыва в почти неизвестный нам наноминеральный мир. В нем заключено трудно представляемое число, в основном необычных для макромира индивидов и безбрежное многообразие минеральных видов.

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

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

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

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

Сейчас основное внимание привлекают утилитарно интересные дисперсионные системы: некоторые горные породы, руды с особо цен-

ными компонентами, металлоносные коры выветривания. Но нанодивиды характерны для всех геологических объектов и их изучение может дать совершенно новую информацию о природе, истории и значении этих объектов. Скажем, наноминеральные включения в метеоритах, как было показано У. Оттом (Ott, 1993), являются фрагментами дометеоритного минерального вещества. Наноструктуры и нанодисперсные фазы в нефтях, твердых битумах, в природных гидрогенных и биогенных системах, в почвах и т. д., порой оказываются настолько экзотичными (например, графит, алмазоподобные фазы и наноалмазы в твердых углеводородах, подвергшихся длительному и интенсивному ионизирующему облучению), что заставляют пересмотреть установившиеся представления о механизмах и условиях минералообразования и позволяют глубже понять механизмы рассеяния, миграции и концентрации минерального вещества.

Исследование природных ультрадисперсных систем, как это было показано в материалах монографии, инициировало создание новых наноматериалов, развитие нанотехнологий. В них достигнут впечатляющий прогресс, и возникает противоположная задача: поиски в минеральном мире природных наноструктур, необходимых для нанотехнологий. Углеродные “опалы”, т. е. структуры, построенные из регулярно упакованных наносфер, получение которых технологически сложно и дорого, могут быть найдены среди природных битумов (напр., антраксолит с р. Лены). Из природных парагенезисов можно отсепарировать нанофракции многих технических ценных ископаемых. Вызывают технологический интерес нанопоровые минералы. Появляется, следовательно, новый объект сырьевой геологии – нанотехническое минеральное сырье.

Познание минерального наномира имеет огромное эвристичное значение для всего естествознания и уже в ближайшее время обогатит науку новыми фундаментальными открытиями.

ЛИТЕРАТУРА

- Алесковский В. Б.* Курс химии надмолекулярных соединений. Л., 1990.
- Алесковский В. Б.* Химия твердых веществ. М.: Высшая школа, 1978. 256 с.
- Алешина Л. А., Никитина Е. А., Фофанов А. Д.* Воссоздание пространственного расположения атомов в шунгитах, по данным дифракционного эксперимента // Труды Международного симпозиума “Углеродсодержащие формации в геологической истории”. Петрозаводск: Кар. НЦ РАН, 2000. С. 98–102.
- Асхабов А. М.* Кватарон-кластерный механизм роста кристаллов // Минералогический сборник № 28. Сыктывкар, 1999. С. 5–17. (Тр. Ин-та геол. КНЦ УрО РАН; вып. 101).
- Асхабов А. М.* // ДАН. 2000. Т. 374, № 3. С. 359–361.
- Асхабов А. М.* // История и философия минералогии. Матер. конф. Сыктывкар: Геопринт, 1999а. С. 13.
- Асхабов А. М.* // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар, 1999б. С. 5–17. (Тр. Ин-та геол. КНЦ УрО РАН, вып. 101).
- Асхабов А. М., Галиулин Р. В.* // ДАН. 1998. Т. 363, № 4. С. 513–514.
- Асхабов А. М., Зайнуллин Г. Г., Ракин В. И.* Кристаллизация в гелях / Ин-т геологии Коми фил. АН СССР. М., 1984. 100 с. Деп. в ВИНТИ, № 2937-84.
- Асхабов А. М., Остащенко Б. А.* // Вестник Ин-та геологии КНЦ УрО РАН. 1998. № 6. С. 16.
- Асхабов А. М., Рязанов М. А.* // ДАН. 1998. Т. 362, № 5. С. 630–633.
- Асхабов А. М., Юшкин Н. П.* // ДАН. 1999. Т. 368, № 1. С. 84–86.
- Асхабов А. М., Юшкин Н. П.* Кватаронный механизм генезиса наноструктур // Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 1999. С. 13–28.
- Афанасьев А. М., Александров П. А., Имамов Р. И.* Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев. М.: Наука, 1989. 151 с.
- Барсанов Г. П., Яковлева М. Е.* Минералогическое исследование

некоторых поделочных и полудрагоценных разновидностей скрытокристаллического кремнезема // Новые данные о минералах. 1981. Вып. 29. С. 5–35.

Басов Л. Л. Исследование фотосорбционных и фотоэлектрических процессов на окиси цинка и окиси олова: Автореф. дис... канд. ф.-м. наук. Л.: ЛГУ, 1977.

Бершов Л. В., Марфунин А. С., Сперанский А. В. Новый стабильный центр в кварце // Изв. АН СССР. 1978. № 11. Сер. геол. С. 106–116.

Бершов Л. В., Марфунин А. С., Сперанский А. В. Типы радиационных дефектов в жильных кварцах некоторых золоторудных месторождений // Геология рудных месторождений. 1981. № 3. С. 80–86.

Блюман Б. А., Дьяконов Ю. С., Красавина Т. Н. и др. Использование термо- и рентгенографических характеристик графита для определения уровня и типа метаморфизма // Зап. ВМО. 1974. Ч. 103, вып. 1. С. 95–103.

Блюман Б. А., Дьяконов Ю. С., Красавина Т. Н. Изменение структурного состояния графита при прогрессивном региональном метаморфизме // Докл. АН СССР. 1972. Т. 206, № 5. С. 1198–1200.

Блюменфельд Л. А. Проблемы биологической физики. М., 1981.

Бушуев В. А., Петраков А. П. // Кристаллография. 1995. Т. 40, № 6. С. 1043.

Бушуев В. А., Петраков А. П. // ФТТ. 1993. Т. 35, № 2. С. 355.

Ван-Везер Д. Р. Соединения фосфора // Фосфор в окружающей среде. М.: Мир, 1977. С. 195–203.

Вахидов Ш. А., Гасанов З. М., Самойлович М. И. и др. Радиационные эффекты в кварце. Ташкент: ФАН, 1975. 188 с.

Ведерникова Л. В., Силаев В. И. Анатомия и микроструктурно-морфологическая характеристика агатовых секрций Полярного Урала // Петрология и минералогия севера Урала и Тимана. Сыктывкар, 1997. С. 71–84. (Тр. Ин-та геол. КНЦ УрО РАН; вып. 94).

Вейль Г. Классические группы и их инварианты. М.: ИГФМЛ, 1954. 130 с.

Верту Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975. 548 с.

Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 512 с.

Галиулин Р. В. Кристаллографическая геометрия. М.: Наука, 1984. 135 с.

Гамянин Г. Н., Жданов Ю. Я. Сфероидное минералообразование –

составная часть эндогенных процессов // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века. (Тез. докл. к IX съезду Минералогического общества при РАН, Санкт-Петербург, 17–21 мая 1999 г.). С.-Петербург, 1999. С. 219–220.

Гитев В. А., Перминов И. Г., Крашенинников А. П. Новое проявление агатов на Полярном Урале // Минералы и минеральные ассоциации. Сыктывкар, 1993. С. 53–58.

Гладышев Г. П. Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. М.: Наука, 1988. 287 с.

Глинка Н. Л. Общая химия: учебное пособие для вузов. Л.: Химия, 1983. 704 с.

Годовиков А. А., Рипинен О. И., Моторин С. Г. Агаты. М.: Недра, 1987. 368 с.

Гончар А. Д. и др. Самородный алюминий из фульгурита хребта Гузан (Южная Фергана) // Зап. Узбекского отд. ВМО. 1988. Вып. 41. С. 14–16.

Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К. Благородные опалы // Труды Института геологии и геофизики. Новосибирск: Наука, 1987. Вып. 693.

Денисов В. Н., Маврин Б. Н., Руани Ж. и др. Резонансное и предрезонансное комбинационное рассеяние света в пленках C_{60} , K_6C_{60} // ЖЭТФ. 1992. Т. 102. С. 300–312.

Дмитриенко В. Е., Астафьев С. Б., Клеман М. К. // Тез. XI Национальной конф. по росту кристаллов. М., 2000. С. 36.

Дубровин Б. А., Новиков С. П., Фоменко А. Т. Современная геометрия. М.: Наука, 1979. 760 с.

Зайденберг А. З., Ковалевский В. В., Рожкова Н. Н. и др. Анализ распределения микроэлементов в высокоуглеродистых шунгитах // Тезисы докладов XVII Российской конференции по электронной микроскопии. Черноголовка, 1998. С. 119.

Зайденберг А. З., Ковалевский В. В., Рожкова Н. Н. и др. О фуллереноподобных структурах шунгитового углерода // Журнал физической химии. 1996. Т. 1. С. 107–110.

Зайденберг А. З., Рожкова Н. Н., Ковалевский В. В. и др. Использование метода РСМА в исследовании минерального вещества шунгитов // Тезисы докладов Международного симпозиума “Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях”. М., 1997. С. 219–220.

Зузук В. Ф., Павлишин В. И. Изменение состава мочевых кам-

ней больных разных стран мира со второй половины XVIII и до конца XX века // Минералогия и жизнь: биоминеральные гомологии. Материалы III Международного семинара. Сыктывкар, 2000. С. 61–62.

Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н. и др. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 399 с.

Ивановский А. Л. Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. 174 с.

Калинин Ю. К. Исследование шунгитового вещества методом дериватографии // Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования. Петрозаводск: Карелия, 1975. С. 62–82.

Камашев Д. В. Синтез монодисперсных сферических частиц кремнезема методом Стебера-Финка // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента. Матер. конф. Сыктывкар, 1999. С. 87–88.

Каткова В. И. Мочевые камни: минералогия и генезис. Сыктывкар, 1996. 88 с.

Киселев В. Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1970.

Ковалевский В. В. Дис... канд. геол.-минер. наук. М.: Ин-т кристаллографии АН СССР, 1986. 188 с.

Кольская сверхглубокая. Исследование глубинного строения континентальной коры с помощью бурения Кольской сверхглубокой скважины / Ред. Е. Е. Козловский. М.: Недра, 1984. 490 с.

Кольская сверхглубокая. Научные результаты и опыт исследований. М.: МФ “Технонефтегаз”, 1998. 260 с.

Конвей Дж., Слоэн Н. Упаковки шаров, решетки и группы. М.: Мир, 1990. Т. 1, 2. 791 с.

Копылова М. Г. и др. Особенности минералов и стекол фульгуритов // Минералогический журнал. 1988. Т. 10, № 6. С. 46–56.

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

Корбридж Д. Фосфор: основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982. 680 с.

Костов Р. И., Бершов Л. В. Типоморфизм спектроскопических свойств кварца из Родопского Срединного массива (НРБ) по данным ЭПР // Изв. АН СССР. 1984. № 11. Сер. геол. С. 93–105.

Котова О. Б. Адсорбофизические поля тонкодисперсных минеральных систем // Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. Сыктывкар, 1999. С. 33–41.

Котова О. Б., Басов Л. Л. Фотокаталитическое получение этилена / Вестник ЛГУ. Л., 1986. 16 с. Деп. в ВИНТИ 4.02.86, № 788-B86.

Котова О. Б., Ширяева Л. Л. Роль реальной поверхности частиц минерального комплекса в физических методах обогащения // Обогащение тонкодисперсных руд. Сыктывкар, 1992. С. 22–30. (Тр. Ин-та геол. КНЦ УрО РАН; вып. 80).

Кратошин В. С. Сборка кристалла из иерархических атомных кластеров. Декагональная симметрия // Кристаллография. 1998. Т. 43, № 6. С. 382–396.

Кривовичев С. К. // Кристаллография. 1999. С. 197–204.

Кунц А. Ф., Лысюк Г. Н., Филиппов В. Н. Марганцевые минералы кобальтоносных кор выветривания // Сыктывкарский минералогический сборник № 25. Сыктывкар, 1996. С. 49–55. (Тр. Ин-та геол. КНЦ УрО РАН; вып. 90).

Ле Ты Куок Тханг, Пиунихин С. А., Садов В. А. Геометрия квазикристаллов // УМН. 1993. Т. 48, № 1. С. 41–102.

Лозовик Ю. Е., Попов А. М. // УФН. 1997. Т. 167, № 7. С. 751–774.

Лютоев В. П. Оптическое поглощение и структурные дефекты халцедона // Минеральные индивиды, агрегаты, парагенезисы. Сыктывкар, 1995. С. 44–54. (Тр. Ин-та геол. КНЦ УрО РАН; вып. 88).

Лютоев В. П., Лысюк Г. Н., Потапов С. С. и др. Состав и структура импактных и техногенных стекол // Минералогия техногенеза – 2000. Миасс: ИМин УрО РАН, 2000. С. 68–85.

Лютоев В. П., Остащенко Б. А., Калашников Н. Н. Углерод в агатовых жеодах Тимана // Расширенные тезисы II Международного семинара “Минералогия и жизнь: биоминеральные взаимодействия”. Сыктывкар, 1996. С. 97–98.

Магматические и метаморфические комплексы пород Кольской сверхглубокой скважины / Ред. Е. Е. Козловский. Л.: Недра, 1986. 228 с.

Марфунин А. С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 1975. 327 с.

Матяш И. В., Багмут Н. Н., Литовченко А. С. и др. Азотсодержащие парамагнитные центры в щелочных полевых шпатах // Минералогический журнал. 1982. Т. 26, № 5.

Матяш И. В., Брик А. Б., Галий С. А. и др. ЭПР радикала CN_3 в кварце ртутных месторождений // Геохимия. 1983. № 6. С. 916–919.

Машковцев Р. И., Щербакова М. Я., Солнцев В. П. ЭПР радиа-

сионно-дырочных центров в α -кварце // Тр. Ин-та геол. и геоф. СО АН СССР. Новосибирск, 1978. № 385. С. 78–86.

Меден А., Шо М. Физика и применение аморфных полупроводников. М.: Мир, 1991. 670 с.

Мелихов И. В. Закономерности кристаллизации с образованием нанодисперсных твердых фаз // Неорганические материалы. 2000. Т. 36, № 3. С. 350–359.

Мельник Ю. П., Ярошук М. А., Русько Ю. А. и др. Графит в железисто-кремнистых породах Криворожья и его эволюция при метаморфизме // Геологический журнал. 1975. Т. 35. Вып. 3. С. 25.

Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества / Отв. ред. Н. П. Юшкин, В. И. Ракин. Сыктывкар: Геопринт, 1999. 216 с.

Минеева Р. М. и др. Структурные формы железа и марганца в тектитах и импактитах по данным ЭПР // Минералогический журнал. 1984. Т. 6, № 2. С. 30–35.

Мицюк Б. М., Багмут Н. Н., Матяш И. В. и др. О природе спектров ЭПР черных опалов Волыни // Конституция и свойства минералов. Киев, 1974. Вып. 8. С. 105–106.

Моисеев Б. М. Природные радиационные процессы в минералах. М.: Недра, 1985. 174 с.

Некипелов С. В., Сивков В. Н. // ФТТ. 1994. Т. 36, № 9. С. 2769.

Новгородова М. И. // Геохимия, 1999. № 9. С. 1000–1008.

Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии / Под ред. М. М. Филиппова, А. И. Голубева и др. Петрозаводск, 1994. 208 с.

Орленев П. О. Совокупность парамагнитных центров в кварце – новый показатель поисковой минералогии // Современные физические методы в поисковой минералогии. М.: ВИМС, 1988. С. 105–115.

Орленев П. О., Моисеев Б. М. Новый палеодозиметрический центр в природном α -кварце // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283, № 5. С. 1274–1277.

Ормонт Б. Ф. Структура неорганических веществ. М., 1950. 968 с.

Осипов В. И., Соколов В. Н., Румянцева Н. А. Микроструктура глинистых пород. М.: Недра, 1989. 211 с.

Плюснина И. И. Метаморфические реакции низкотемпературного кремнезема в земной коре. М.: Изд-во МГУ, 1983. 225 с.

Плюснина И. И., Костов Р. И. О неупорядоченности халцедона по данным электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) // Геохим., минерал. и петрол. София. 1988. Т. 25. С. 20–25.

Прудников Р. В. // Вестник МГУ. Физика. 1970. № 2. С. 126.

Пишбрам К. Окраска и люминесценция минералов. М.: Иностранная литература, 1959. 458 с.

Рагунатан М. Дискретные подгруппы групп Ли. М.: Мир, 1977. 316 с.

Радиоспектроскопия полевых шпатов / И. В. Матяш, А. С. Литовченко, Н. Н. Багмут, В. Я. Прошко. Киев: Наукова Думка, 1981. 112 с.

Ракин В. И. Процессы кристаллообразования в гелях. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 1997. 109 с.

Ракин В. И., Коданев И. В. Численное моделирование процессов кристаллообразования в геле // Математическое моделирование. 1998. Т. 10, № 4. С. 61–69.

Ракин В. И., Коданев И. В. Периодическое зарождение микроиндивидов в агатах // Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 1999. С. 105–114.

Раков Л. Т., Плескова М. А., Моисеев Б. М. Парамагнитный центр в термообработанном кварце // ДАН СССР. 1986. Т. 286, № 4. С. 962–965.

Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Кн. 1 / Под ред. Дж. Голдштейна и др. М.: Мир, 1984. 303 с.

Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин и др. М.: Мир, 1984. 348 с.

Рожкова В. В. Морфология и свойства северотиманских агатов // Минералогическая кристаллография и свойства минералов. Сыктывкар, 1984. С. 70–77. (Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР; вып. 46).

Рябенко Е. А., Кузнецов А. И., Шалумов Б. З. и др. О распределении примесей между фазами при глубокой очистке тетраэтоксисилана раствором аммиака // ЖПХ. 1977. № 7. С. 1625–1627.

Самойлович Л. А. Синтетические благородные опалы и иризирующие минералы // Разведка и охрана недр. М.: Недра, 1992. № 9. С. 20.

Самойлович М. И., Новожилов А. И. Спектр ЭПР радикалов (H_3C), (H_2O)⁺, (HO) и атомарного водорода в берилле // Журнал неорганической химии. 1970. Т. 15. Вып. 1. С. 84–85.

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

Самойлович М. И., Петровский В. А., Талис А. Л. Алмазоподобные структуры нового поколения // Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 1999б. С. 155–167.

Самойлович М. И., Талис А. Л., Петровский В. А. Топологичес-

кие особенности некристаллических алмазоподобных структур // Материалы ко Второму Уральскому совещанию “Кристаллография-98”. Сыктывкар, 1998. С. 158–159.

Сергеева Н. Е. Введение в электронную микроскопию минералов. М.: Изд-во МГУ, 1977. 144 с.

Сердобинцева В. В., Калинин Д. В. Кинетика надмолекулярной кристаллизации при образовании структур благородного опала // Геология и геофизика. 2000. Т. 41, № 2. С. 188–193.

Сивков В. Н., Виноградов А. С. // ФТТ. 1983. Т. 25, № 3. С. 897.

Сивков В. Н., Виноградов А. С., Некипелов С. В. и др. // ФТТ. 1996. Т. 38, № 5. С. 1631.

Сивков В. Н. // Деп. в ВИНТИ, № 8938-В. 1985. 16 с.

Силаев В. И., Любоженко Л. Н., Лютноев В. П. Анкерит-кварц-халцедоновая минерализация – мезозойский этап гидротермальной минерализации на Полярном Урале // Минералы и минеральные месторождения европейского северо-востока России. Сыктывкар, 1994. С. 4–19. (Тр. Ин-та геол. КНЦ УрО РАН; вып. 83).

Силаев В. И., Мизин В. И., Лютноев В. П. Анкерит-кварц-халцедоновые жилы – мезозойский этап гидротермальной минерализации на Полярном Урале // Минералогия кварца. Сыктывкар, 1992. С. 74–75.

Синайский В. М., Сиденко В. И. // ПТЭ. 1974. Т. 6, № 1. С. 5.

Слодкевич В. В., Шафрановский Г. И., Кириков А. Д. и др. Фуллерены в природе: прогноз, проблемы образования и полигенеза // Зап. ВМО. 1999. № 5. С. 102–111.

Смирнов Б. М. // УФН. 1993. Т. 163, № 10. С. 29–56.

Смирнов В. М. Химия наноструктур. Синтез, строение, свойства. СПб: Изд-во СПбГУ, 1996. 108 с.

Сморганская Э. А. и др. // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 6. С. 1141–1146.

Солоницын Ю. П. // Кинетика и катализ. 1965. № 6. С. 752.

Справочник. Свойства неорганических соединений. Л.: Химия, 1983. 389 с.

Талис А. Л. Построение обобщенной кристаллографии алмазоподобных структур на основе алгебраической геометрии // Труды IV Международной конференции “Кристаллы, рост, свойства, реальная структура, применение”. Т. 2. Александров, 1999. С. 219–275.

Уббелюде А. Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения (Пер. с англ.). М.: Мир, 1965. 256 с.

Урусов В. С., Таусон В. Л., Акимов В. В. Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС, 1997. 500 с.

Фролов Ю. Г. Теоретические основы синтеза гидрозолей кремнезема // Получение и применение гидрозолей кремнезема. Тр. Моск. хим.-техн. ин-та им. Д. И. Менделеева. М., 1979. Вып. 107. С. 3–20.

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

Хамский Е. В. Пересыщенные растворы. Л.: Наука, 1975. 100 с.

Хамфри Дж. Линейные алгебраические группы. М.: Наука, 1980. 400 с.

Холленд Л. Нанесение тонких пленок в вакууме. М., 1963. 544 с.

Чайкина М. В., Никольская Ю. П. Система $\text{H}_3\text{PO}_4\text{--Ca(OH)}_2\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C // Известия АН СССР. 1973. № 12. С. 43–49.

Чернов Г. А. Отдельности и секреты в базальтах Северного Тимана // Изв. АН СССР. 1960. № 9. С. 88–102.

Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 671 с.

Чухров Ф. В., Горшков А. Н., Дриц В. П. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.

Шумилов И. Х. Локальная аномальная минерализация рудопроявления “Чудное” (Приполярный Урал) // Материалы X конф., посвященной памяти К. О. Кратца “Геология и полезные ископаемые северо-запада и центра России”. Апатиты, 1999. С. 147–152.

Шумилов И. Х., Остащенко Б. А. Микроминералы золотоносных руд Приполярного Урала // Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 1999. С. 64–82.

Шумилова Т. Г. и др. // Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 1999. С. 52–57.

Шунгиты – новое углеродистое сырье / Под ред. Ю. А. Соколова и др. Петрозаводск: Карелия, 1984. 182 с.

Эткинс П., Саймонс М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М.: Мир, 1970. 310 с.

Юшкин Н. П. Глобулярная надмолекулярная структура шунгитов: данные растровой туннельной микроскопии // ДАН. 1994. Т. 337, № 6. С. 800–803.

Юшкин Н. П. Минералогическая интервенция в микромир: от микроминералогии к наноминералогии // Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 1999. С. 11–13.

Юшкин Н. П. Опыт среднемасштабной минералогии. Л.: Наука, 1980. 376 с.

Юшкин Н. П. Размерность минеральных индивидов. Минералогическая интервенция в микромир: от микроминералогии к наноминералогии. Наноминералогия: объекты, задачи и методы исследования // Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 1999. Гл.: 1.1, 1.2, 1.3.

Юшкин Н. П. Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. Сыктывкар, 1971. (Сер. "Научные доклады"; вып. 1. Коми филиал АН СССР).

Юшкин Н. П. Теория и методы минералогии. Л.: Наука, 1997.

Юшкин Н. П., Гордиенко В. В., Ковалева О. В. и др. Твердые углеводороды с самородными металлами из пегматита Гласбергем, Швеция // Зап. ВМО. 2000. № 5. С. 1–12.

Яковлев О. И., Диков Ю. П., Герасимов М. В. Проблемы окисления и восстановления в ударном процессе // Геохимия. 1992. № 12. С. 1359–1369.

Яковлева М. Е., Свешников О. Л., Бут Т. С. О рентгеновской диагностике кварца и халцедона // Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1976.

Akers K., Fu K., Zhang P., Moskovits M. Order-disorder transition in polycrystalline C₆₀ films // Science. 1993. V. 259. P. 1152–1154.

Balaban A. T., Klein D. J., Folden C. A. Diamond-graphite hybrids // Chemical Physics Letters. 1994. V. 217, № 3. P. 266–270.

Bill H. Origin of the coloration of yellow fluorites: The O₃-center structure and dynamical aspects // J. Chem. Phys. 1982. V. 76, № 1. P. 219–224.

Castner T. Jr., Newell G. S., Holton W. C., Slinher C. P. Note on the paramagnetic resonance of iron in glass // J. Chem. Phys. 1960. V. 23, № 3. P. 668–673.

Cerreta M. K., Berglund K. A. // J. Cryst. Growth. 1987. V. 84. P. 577.

Chang T. M. et. al. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 7603.

Chessick J. J., Zettlemoyer A. C., Young G. Y. // Canad. J. Chem. 1955. V. 33. P. 251.

Chrzan D., Dutta P. // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. P. 1504

Clemens B. M., Gay J. G. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35, № 17. P. 9337

Coxeter H. S. M. Regular Polytopes. Dower. New York, 1973. 321 p.

Cuesta A., Dhamelincourt P., Laureyns J., Martinezalonso A., Tascon J. M. D. Raman microprobe studies on carbon materials // Carbon. 1994. V. 32, № 8. P. 1523–1532.

Czaja M. Determination of the crystallinity of chalcedonies // Mineralogia Polonica. 1985. V. 16, № 1. P. 11–25.

Daly T. K. et. al. Fullerenes from a fulgurite // *Science*. 1993. V. 259. P. 1599–1601.

Devouard B., Posfai M., Xin Hua et al. Magnetite from magnetotactic bacteria: Size distributions and twinning // *Am. Min.* 1998. V. 83, № 11–12. P. 1387–1398.

Dias J. R. // *Chem. Phys. Lett.* 1993. V. 209. P. 439.

Dunlap R. A., Eelman D. A., MacKay G. R. A Mossbauer effect investigation of correlated hyperfine parameters in natural glasses (tectites) // *J. Non-Cryst. Solids*. 1998. V. 223. P. 141–146.

Ebbesen T. W., Tanagaki K. // *Chem. Phys. Lett.* 1992. V. 191. P. 336.

Feder J. *Fractals*. Plenum Press, 1988. 258 p.

Fujii Y., Ohnishi T., Ishihara T., Yamada Y., Kawaguchi K., Nakayama N., Shinjo T. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1986. V. 55, № 1. P. 251.

Gaskin A. J., Darragh P. J. Opaline materials and method of preparation. US Patent, № 3497.367. 1970.

Griscom D. L. Defects in amorphous insulators // *J. Non-Crystalline Solids*. 1978. V. 31. P. 241–266.

Griscom D. L. Ferromagnetic resonance of precipitates phases in natural glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1984. V. 67. P. 81–118.

Gromov A., Lebedkin S., Hull W. E. and Kratschmer W. Isomers of the Dimeric Fullerene $C_{120}O_2$ // *J. Phys. Chem. A*. 1998. V. 102. P. 4997–5005.

Gytze M., Pyltze M., Fuchs H., Haberman D. Defect structure and luminescence behavior of agate – results of electron paramagnetic resonance (EPR) and cathodoluminescence (CL) studies // *Mineralogical Magazine*. 1999. V. 63(2). P. 149–163.

Hass G. // *Vacuum*. 1952. V. 2, № 2. P. 331.

Hawkins J. M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. P. 9394.

Heath J. R. et. al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. P. 7779.

Heibey P. A., Fisher J. E., McGhie A. R. et. al. // *Nature*. 1985. V. 318. P. 162–164.

Heinz B. Carbon frameworks as scaffolding for self-assembly to bioorganic structures // *SPIE*. 1999. V. 3755, № 96. 104 p.

Hochstrasser G., Antonini J. F. Surface states of pristine silica surface // *Surface Sci.* 1972. V. 72. P. 644–664.

Holč V., Kubena J., Hoogenhof W. W., Vávra I. // *Appl. Phys. A*. 1995. V. 60. P. 93.

Holč V., Kubena J., Ohlídal I., Ploog K. // *Superlattices and microstructures*. 1992. V. 12, № 1. P. 2.

Holč V., Kubena J., Ploog K. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1990. V. 162. P. 347.

Howe R. F., Timmer W. C. ESR studies of O_2^- adsorbed on silica gel: photoformation and rotational dynamics // J. Chem. Phys. 1986. V. 85, № 10 P. 6129–6135.

Hubert H., Devouard B., Laurence A. et. al. // Nature. 1998. V. 391. P. 376–379.

Jannoni C. S. et. al. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 113. P. 3190.

Jones J. B., Segnit E. R. The nature of opal. I. Nomenclature and constituent phase // Journ. Soc. Austr. 1971. V. 6. P. 301–315.

Jones J. B., Segnit E. R., Niokson N. M. Differential thermal and X-ray analysis of opal // Nature. 1963. V. 198, № 4886. P. 1191.

Jones J. B., Sanders J. V., Segnit E. R. Structure of opal // Nature. 1964. V. 204, № 4962. P. 990.

Katkova V. I., Rakin V. I. Bacterial genesis of calcite // Journ. Crystal Growth. 1994. V. 142, № 3. P. 271–274.

Kajander E. O., Bjorkiund M., Cijtcigla N. Mineralization by nano-bacteria // SPIE. 1998. V. 3441. P. 86–94.

Kostov R. I., Pojarevski I. M. Electron paramagnetic resonance of opal and silicified wood from the Haskovo district in South Bulgaria // Comptes rendus de l'Academie bulgare des Sciences. 1988. T. 41, № 7. P. 63–66.

Kraetschmer W. et. al. // Nature. 1990. V. 347. P. 354–357.

Kratschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D. R. // Chem Phys. Lett. 1990. V. 170. P. 167.

Kroto H. W. et. al. // Nature. 1985. V. 318. P. 162.

Lakhanpal M. L., Sud R. K., Puri B. R. Influence of capillary on the boiling point of water // Journ. Phys. Chem. 1955. V. 59. P. 160–161.

LeGeros R. Z., LeGeros J. P. Phosphate minerals in human Tissues // Phosphate Minerals / Edited by I. O. Nriagy and P. B. Moore, Springer-Verlag. Berlin, 1983. P. 351–383.

Lozovik Ju. E., Popov A. M. // Phys. Lett. 1993. V. 209. P. 439.

Lutoev V. P. Optical absorption of irradiated chalcedony // Abstract, 16th General Meeting, Pisa, 4–9 Sep. 1994. P. 253.

Maschmeyer D., Lehmann G. New hole centers in natural quartz // Phys. Chem. Miner. 1983. V. 10, № 2. P. 84–88.

Mathew M., Brown W. E., Schroeder L. W., Dickens B. Crystal structure of octacalcium bis(hydrogenphosphate) tetrakis(phosphate) pentahydrate, $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$ // Journal of Cryst & Spec. Res. 1988. V. 18, № 3. P. 235–250.

Microbial mats in Japan // Microbial mineralization / Ed. K. Tazaki. Kanazawa University, Kakuma Kanazawa. Japan, 1997. 92 p.

Mosseri M. H., Sadoc J. F. Order and disorder in amorphous, tetrahedrally coordinated semiconductors A curved-space description // *Phil. Mag.* B. 1982. V. 45, № 5. P. 467–483.

Mosseri R., Sadoc J. F. J. Polytopes and projection method: an approach to complex structures // *J. Physique. C-3.* 1986. V. 47, № 7 P. 281–297.

Mosseri R., Vincenzo D. P. Di, Sadoc T. F., Brodsky M. H. Polytrope model and structural properties of amorphous semiconductors // *Phys. Rev.* B. 1985. № 6. P. 3974–4000.

Murata J., Norman M. B. An index of crystallinity for quartz // *Amer. J. Science.* 1976. V. 276. P. 1120–1130.

Neerincx D., Locquet J.-P., Stockman L., Bruynseraede Y., Schuller I. K. // *Physica Scripta.* 1989. V. 39, № 3. P. 346.

Netar D., Villafranca J. J. A program for ESR powder spectrum simulation // *Journal of Magnetic Resonance.* 1985. V. 64. P. 61–65.

Ott U. Interstellar grains in meteorites // *Nature.* 1993. V. 364.

Parker D. H., Wurz P., Chatterjee K., Lykke K. R. et al. High-Yield synthesis, separation, and mass-spectrometric characterization of fullerenes C₆₀ to C₂₆₆ // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. P. 7499–7503.

Pawlikowski M. Mineralizacja organizmu człowieka żyjącego // *Prase Mineral.* 1988. № 79. 87 p.

Pense J. Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Calcedon und Edeloal // *Zeitsch. Deutsch. Ges. Edelsteinkunde.* 1964. № 50. P. 25.

Polk D. E. J. Structural model for amorphous silicon and germanium // *Non-Cryst. Solids.* 1971. V. 5. P. 365–376.

Punegov V. I. // *Phys. Stat. Sol. (a).* 1993. V. 136. P. 9.

Rao P. S., Weil J. A., Williams J. A. S. EPR investigation of carbonaceous natural quartz single crystals // *Canadian Mineralogist.* 1989. V. 27, № 2. P. 219–224.

Reiss H. e. a. // *J. Chem. Phys.* 1960. V. 32, № 1. P. 119–124.

Rohlfing E. A., Cox D. M., Kaldor A. // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 3322.

Rozhkova N. N., Zaidenberg A. Z., Golubev A. I. Distribution of trace elements in the carbon-rich shungite rocks of Karelia // *Challenges to Chemical Geology. Refereed papers from MAEGS-10, Prague, Czech Geological Survey.* 1998. P. 137–144.

Sanders J. V. Structure of precious opal // *Nature.* 1964. V. 204, № 4964. P. 1151–1153.

Schmitz J., Peters J., Trebin H.-R. An icosahedral quasicrystalline for amorphous semiconductors // *Z. Phys. B.* 1996. V. 100. P. 57–62.

Serebrennikov A. I., Valter A. A., Maschkovtsev R. I., Scherbakova

M. Ya. The investigation of defects in shock-metamorphosed quartz // *Phys. Chem. Miner.* 1982. V. 8. P. 153–157.

Sevenhans W., Gijs M., Bruynseraede Y., Homma H., Schuller I. K. // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 34, № 8. P. 5955.

Shimohira T., Hiroshima T. The synthesis at opaline material // *Journ. Mineral. Soc. Japan.* 1980. V. 14, № 2. P. 96–108.

Shimohira T., Tomuro N. Preparation of amorphous silica particles and their thermal behaviour // *J. Japan Soc. Powder and Powder Mat.* 1976. V. 23, № 4. P. 137–142.

Stapelbrock M., Griscom D. L., Frieble F. J., Sigel G. H. Oxygen-associated trapped-hole centres in high-purity fused silicas // *J. Non-Cryst. Solids.* 1979. V. 32, № 1–3. P. 313–326.

Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *J. Colloid and Interface Sci.* 1968. V. 26. P. 62–69.

Suvorova E. I., Christensson F., Madsen H. E. L., Chernov A. A. Terrestrial and space-grown HAP and OCP crystals: effect of growth conditions on perfection and morphology // *Journal of Crystal Growth.* 1998. V. 186. P. 262–274.

Von Helden G. et. al. // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 81–82.

Wakabayashi T., Achiba J. // *Chem. Phys. Lett.* 1992. V. 190. P. 465.

Wolf A. A., Friebele E. J., Tran D. C. EPR spectra of gel-to-glass reactions // *Jornal of Non-Cryst. Solids.* 1985. V. 71. P. 345–350.

Wong Ning-Bew, Lunsford J. H. EPR study of O_2^- on magnesium oxide // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 56, № 6. P. 2664–2667.

Zhao X., Ando Y. Raman spectra and X-ray Diffraction Patterns of Carbon nanotubes prepared by Hydrogen Arc discharge // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998. V. 37. P. 4846–4849.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ГЛАВА 1. ПРОБЛЕМА ОРГАНИЗАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА НА МИКРО- И НАНОУРОВНЯХ	5
1.1. Ультрадисперсное состояние вещества. Наноструктуры и наноиндивиды (<i>Н. П. Юшкин</i>)	5
1.2. Кластерная самоорганизация вещества на наноуровне и ультрадисперсные материалы (<i>А. М. Асхабов</i>)	18
1.3. Некристаллические наносистемы (<i>М. И. Самойлович, В. А. Петровский, А. Л. Талис, В. С. Крапошин, М. И. Миронов</i>)	32
ГЛАВА 2. МИНЕРАЛОГИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА	55
2.1. Микроминералогия и микрозональность локальных зон золоторудной минерализации (рудопроявление Чудное, Приполярный Урал) (<i>И. Х. Шумилов, Б. А. Остащенко</i>)	55
2.2. Микроминеральные фазы в высокоуглеродистых разновидностях шунгитов Карелии (<i>Е. А. Голубев, В. Н. Филиппов</i>)	69
2.3. Низкотемпературная перекристаллизация графита при атмосферном давлении (<i>Т. Г. Шумилова, Г. Н. Модянова, Л. А. Янулова, Е. А. Голубев, В. А. Радаев, В. Н. Филиппов, Ю. В. Данилова</i>)	79
2.4. Микроструктура сидеритов конкреционного типа (<i>О. С. Ветошкина, В. Н. Филиппов</i>)	85
2.5. Редкоземельные микросфероиды в жильном кварце архейских комплексов Кольской сверхглубокой скважины (КСГС) (<i>В. П. Лютое, В. Н. Филиппов, Е. Н. Котова</i>)	90

2.6.	Тонкодисперсные марганцевые руды кор выветривания Приполярного Урала и Тимана (<i>Г. Н. Лысюк</i>)	96
2.7.	Микроструктура импактных стекол (<i>А. Ю. Лысюк, В. П. Лютоев, В. Н. Филиппов</i>)	104
ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И ТРАНСФОРМАЦИЯ АМОРФНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ		118
3.1.	Фазовая трансформации аморфного и кристаллического фосфата кальция в диффузионной колонке (<i>В. И. Ракин</i>)	118
3.2.	Особенности формирования ультрадисперсных биоминералов в гелевой среде (<i>В. И. Каткова, Л. А. Янулова</i>)	132
3.3.	Получение ультрадисперсных частиц кремнезема (<i>Д. В. Камашев, А. М. Асхабов</i>)	138
ГЛАВА 4. РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МИНЕРАЛОВ		147
4.1.	Влияние мозаичности на спектры трехкристальной рентгеновской дифрактометрии (<i>В. А. Бушуев, А. П. Петраков</i>)	147
4.2.	Дифракция рентгеновских лучей на модулированной наноструктуре с частично коррелирующими гетерограницами (<i>Я. И. Нестерец, В. И. Пунегов</i>)	160
4.3.	Исследование степени окисления тонких металлических пленок Sc, Ti и V методами ИК-спектроскопии (<i>В. Н. Сивков, С. В. Некипелов, Л. Л. Ширяева</i>)	167
4.4.	Исследование поверхностного потенциала тонкодисперсных минеральных структур (<i>О. Б. Котова</i>)	177
4.5.	Парамагнитные центры в халцедоне (<i>В. П. Лютоев</i>)	184
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		211
ЛИТЕРАТУРА		213



Н. П. Юшкин,
академик РАН,
директор ИГ,
зав. каф. СыктГУ



А. М. Асхабов,
чл.-корр. РАН,
зав. лабораторией ИГ,
проф. СыктГУ



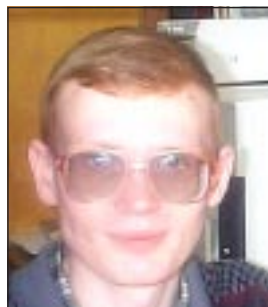
В. А. Петровский,
д. г.-м. н.,
вед. н. с. ИГ



И. Х. Шумилов,
к. г.-м. н.,
н. с. ИГ



Б. А. Остащенко,
д. г.-м. н.,
зав. лабораторией ИГ



Е. А. Голубев,
м. н. с. ИГ



В. Н. Филиппов,
инженер ИГ



Т. Г. Шумилова,
к. г.-м. н.,
ст. н. с. ИГ



О. С. Ветошкина,
м. н. с. ИГ



Г. Н. Лысюк,
к. г.-м. н.,
ст. н. с. ИГ,
доцент СыктГУ



Е. Н. Котова
аспирант ИГ



В. П. Лютоев,
к. г.-м. н.,
ст. н. с. ИГ,
доцент СыктГУ



В. И. Каткова,
к. г.-м. н.,
ст. н. с. ИГ



В. И. Ракин,
д. г.-м. н.,
вед. н. с. ИГ,
проф. СыктГУ



А. Ю. Лысюк,
аспирант ИГ



Я. И. Нестерец,
к. ф.-м. н.,
доцент СыктГУ



А. П. Петраков,
к. ф.-м. н.,
доцент СыктГУ



Д. В. Камашев,
аспирант ИГ



Янулова Н. А.
к. ф.-м. н.,
д. ф.-м. н.,
доцент СыктГУ



В. Н. Сивков,
к. ф.-м. н.,
доцент СыктГУ



В. И. Пунегов,
д. ф.-м. н., профессор
зав. кафедрой СыктГУ



Л. А. Янулова,
к. ф.-м. н.,
н. с. ИГ



О. Б. Котова,
д. ф.-м. н.,
уч. секретарь ИГ



Л. Л. Ширяева,
к. ф.-м. н.,
доцент Лесного
Института

УЛЬТРАДИСПЕРСНОЕ СОСТОЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

Рекомендовано к печати ученым советом
Института геологии Коми НЦ УрО РАН

Корректоры

Е. Волкова, Г. Пономарева

Компьютерная верстка

А. Перетягин, С. Рахматулин

Лицензия КР № 0021

Компьютерный набор. Подписано в печать 13.12.2000. Формат 60×84 ¹/₁₆.

Бумага офсетная № 1. Печать офсетная. Усл. печ. листов 14.5.

Уч. изд. листов 13. Тираж 150. Заказ № 156



Издательско-полиграфический отдел Института геологии Коми НЦ УрО РАН,
167982, ГСП-2, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 54

Отпечатано на участке оперативной полиграфии Коми НЦ УрО РАН
167982, ГСП-2, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48

