

Б.М. Осовецкий

Пермский государственный национальный
исследовательский университет, Пермь

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАНОМИНЕРАЛОГИИ

В статье рассмотрены некоторые направления наноминералогических исследований, представляющих особый интерес для преподавательской деятельности. Обсуждаются современные представления о систематике наноразмерных объектов, о минералоидах и некоторые сведения из генетической наноминералогии. Отмечено широкое применение наноминералогической информации при решении нанотехнологических проблем, в т.ч. при извлечении тонкого золота.

Ключевые слова: наноминералогия, классификация, минералоид, генезис, золото.

DOI: 10.17072/chirvinsky.2022.188

Становление наноминералогии как одного из разделов минералогической науки произошло на рубеже XX и XXI веков и явилось результатом существенного прогресса в методах изучения минерального вещества. Основную роль в этом играли методы электроннозондовой, автоионной, высокоразрешающей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии.

Одновременно с наноминералогией происходило зарождение нанофизики, нанохимии и нанобиологии, а также стремительный прогресс в области нанотехнологических разработок. Последние практически сразу же получили широкое применение в различных областях производства, особенно в материаловедении и наноэлектронике.

В становлении наноминералогии большую роль сыграли выдающиеся представители академической науки России (Н.П.Юшкин, А.М.Асхабов, Т.Г.Шумилова, В.Г.Моисеенко, В.И.Силаев, Д.В.Камашев, О.Б.Котова, В.А.Петровский, Ю.Л.Войтеховский и др.). В стране с 1995 г. Минералогическим обществом России было организовано большое количество тематических научных конференций по наноминералогии, создано Нанотехнологическое общество России [1, 2, 9-11].

Интерес к наноминералогическим разработкам в нашей стране проявляют литологи, геохимики и нефтяники, которые в 2018 г. организовали международную конференцию, посвященную тематике

«Нанотехнологии для нефтегазового комплекса».

Ниже рассмотрены некоторые актуальные проблемы наноминералогии, заслуживающие особого внимания при разработке и совершенствовании учебных курсов по минералогии, а также спецкурсов.

Систематика наноминерального мира. Одной из принципиально важных для наноминералогии является проблема систематики наноразмерных объектов. Задача эта оказалась исключительно сложной и полностью не решена до сих пор. Основной причиной, обуславливающей трудности с систематикой нанообъектов, является разнообразие их внутреннего строения, морфологических особенностей, существенное различие наноиндивидов разной крупности и т.д. В отличие от кристаллического вещества, внутреннее строение которого характеризуется моделью пространственной решетки (т.е. структуры кристаллических веществ являются трехмерными), нанообъекты могут быть не только трехмерными, но чаще всего одно- и двумерными. Кроме того, даже кристаллические нанообъекты существенно отличаются по структуре от микро- и макрокристаллов.

Важнейшей особенностью наноразмерного минерального мира является большое разнообразие форм нахождения нановещества и степень сложности их внутреннего строения. Так, особенно заметно различие наноиндивидов, наноагрегатов и наноструктур.

Единой и общепринятой классификации нановещества пока не существует. На данном этапе разрабатываются частные систематики нанообъектов на основе различных признаков. Среди них наиболее распространенными являются следующие: 1) общая систематика нановещества, основанная на относительной ориентировке материальных частиц в пространстве (по аналогии с кристаллическим веществом с трехмерной ориентировкой частиц, характеризуемой моделью пространственной решетки), 2) систематика нанообъектов по степени сложности их структуры, 3) систематика наноструктур с присутствием участков (блоков) кристаллического и аморфного строения, 4) систематика по свойствам наноматериалов, используемых в нанотехнологиях [8].

Общая систематика нанообъектов. Среди наноразмерных минеральных объектов в первом приближении с учетом наиболее общих особенностей их внутреннего строения предлагается выделить следующие категории:

- 1) нульмерные объекты,
- 2) одномерные структуры,
- 3) двумерные структуры,
- 4) трехмерные структуры.

Нульмерные объекты (кластеры) рассматриваются как практически не имеющие измерений в общепринятом смысле этого слова. Их размеры (1–5 нм) соответствуют нижней границе наноразмерного диапазона. Они представляют собой комплект сравнительно небольшого количества плотно упакованных атомов, являются компактными и простейшими по структуре.

К одномерным объектам относятся структуры, протяженные в одном направлении. Их размеры в длину часто намного превышают 100 нм. В двух других направлениях поперечники являются наноразмерными. С учетом морфологических различий среди них выделяют наностержни, нанонити, нанотрубки и наноленты. Одномерные наноструктуры характерны для простых веществ (C, Si, Ge, Sb, Se, Au, Ag, Fe, Ni, Cu), бинарных соединений (MgO, Al₂O₃, SnO₂, TiO₂, ZnO), гидридов, карбидов и т.д.

Среди двумерных наноструктур выявлена разнообразная иерархия нанообъектов: тонкие пленки, нанопластины, монослои и др. Для них только один параметр является наноразмерным. Вещества, способные образовывать такие наноструктуры, в химическом отношении представлены весьма разнообразными соединениями.

К трехмерным объектам относятся как наночастицы объемного облика, так и нанокомпозиты. Они отличаются от нульмерных объектов значительно большими размерами и более сложным строением. В химическом отношении они обычно представляют собой гетерофазные структуры.

Достоинство данного принципа систематики – простота и единообразие. Однако существенным недостатком является тот факт, что в ней не учитывается состояние вещества (кристаллическое или аморфное), что для наноминеральных объектов является принципиально важным. В частности, трехмерные объекты являются как кристаллическими веществами с расположением атомов в соответствии с законами пространственной решетки, так и аморфными. Кроме того, присутствуют наноструктуры смешанного и переходного типа между кристаллическим и аморфным состоянием вещества.

Систематика нанообъектов по степени сложности их структуры. На данном этапе использование этого классификационного признака осложняется большим разнообразием и недостаточным представлением о внутреннем строении нанообъектов. В частности, с каждым годом обнаруживаются новые нанообъекты, которые невозможно включить в предлагаемые таксоны. Тем не менее, в первом приближении достаточно отчетливо различаются три группы нанообъектов по степени

сложности их структуры: наноиндивиды, фуллерены и наноструктуры.

Наноиндивиды подразделяются на кластеры (1–5 нм) и собственно наноразмерные частицы (5–100 нм). Последние широко распространены в корках выветривания (глинистые минералы) и биохомогенных осадках.

Часто наноиндивиды находятся внутри макро- или микрокристаллов минералов, где они занимают позиции точечных, линейных и плоскостных дефектов, а иногда являются наноблоками в сложных структурах. В частности, детально изучены нановключения магнетита, корунда, омфацита, вюститита и графита размером до 10 нм в алмазах Якутской алмазоносной провинции. Некоторые черные кластеры представляют собой закономерные сростания сульфидов и графита. Выявление таких ассоциаций на наноразмерном уровне имеет важное петрологическое значение, поскольку указывает на особый химический состав начальной среды мантийного минералообразования.

Наночастицы золота кубической формы размером в несколько десятков нанометров были обнаружены в халцедоновидном кварце месторождения Советское, Енисейский кряж [6].

Исследованы также нановключения оксида германия (GeO_2) в составе зерен кварца из кварц-полевошпатовой жилы вольфрам-молибденового месторождения. Они располагаются на стыке зон перехода а-кварца в б-кварц и, вероятно, выполняют стабилизационную роль в условиях неравномерного фазового перехода в объеме минерала.

Установлено также присутствие наноразмерного коллоидного вещества в структуре галита в виде мицелл металлического натрия размером около 80 нм. Соответствующие центры являются причиной яркой синей окраски галита. Кроме того, в галите некоторых участков солеродного бассейна обнаружены более крупные частицы натрия, имеющие агрегатное строение, что указывает на процесс агрегации коллоидных наноразмерных частиц натрия в ходе осадконакопления. При достижении размеров более 100 нм такие агрегаты перестают оказывать окрашивающее действие в минерале.

Фуллерены – это шаровидные полые молекулы, состоящие из разного количества атомов углерода. Возможность существования таких модификаций углерода, помимо алмаза и графита, была теоретически предсказана Е. Осавой еще в 70-годах прошлого столетия. Наиболее исследованным является фуллерен C_{60} , состоящий из 60 атомов углерода (диаметр 0,714 нм), который впервые был обнаружен в 1985 г.

Наиболее простая модель фуллерена может быть представлена в виде округлого кристалла, состоящего только из поверхностных атомов.

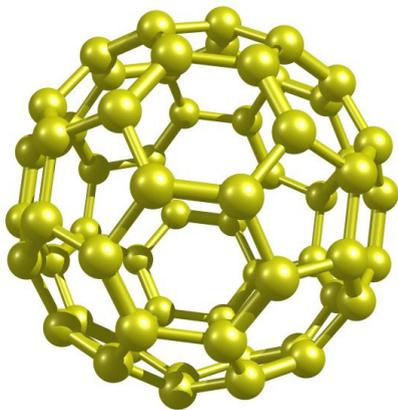


Рис. 1. Модель структуры фуллерена C_{60}

углерода: низшие (количество атомов углерода от 20 до 58: C_{20} , C_{24} и т.д.), высшие (C_{60} , C_{70} , C_{72} , C_{76} , C_{90}) и гиперфуллерены (C_{240} , C_{540} , C_{960} , C_{1250} и др.).

Нанопустотное пространство внутри фуллеренов является объектом особого внимания. Наиболее важной для практических целей является возможность размещения в нем дополнительных атомов, что было реализовано экспериментально и привело к появлению принципиально нового вида фуллеренов, которые подразделяются на две группы: экзоэдральные и эндоэдральные (рис. 2).

К наноструктурам относят наиболее сложные по строению нановещества. Предложено несколько вариантов их систематики, в которых

С геометрической точки зрения он представляет собой трехмерный выпуклый полиэдр, на поверхности которого имеются только пяти- и шестиугольные грани (рис. 1). Толщина поверхностной оболочки фуллерена составляет всего 0,1 нм.

В настоящее время количество фуллеренов представляется практически бесконечным. Предложено несколько вариантов их систематики. В простейшей из них фуллерены разделяются на три группы по количеству атомов

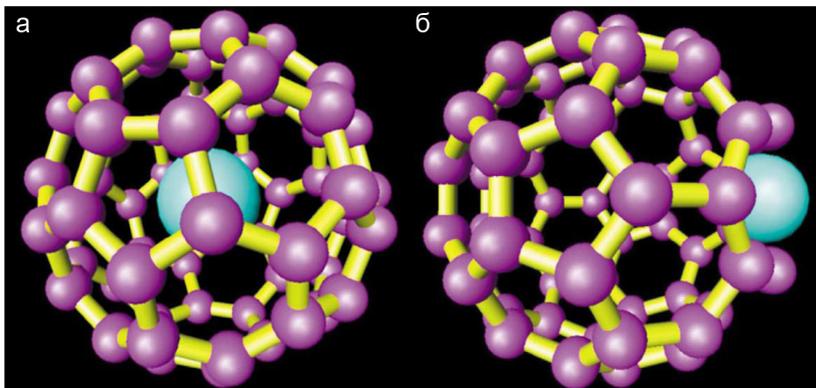


Рис. 2. Модели эндо- (а) и экзоэдральных (б) фуллеренов C_{60}

за основу принимаются разные признаки (размеры, морфология и др.) в зависимости от задач исследования. В частности, их классифицируют по взаимному расположению структурных элементов в пространстве, агрегатному состоянию, фазовому и химическому составу вещества, а также генезису. Так, по агрегатному состоянию вещества наноструктуры делят на твердые, аморфные и коллоидные; по фазовому составу – на одно- и многофазные; по химическому составу – на неорганические и органические; по происхождению – на искусственные (синтетические) и природные, включая биологические.

Среди наноструктур выделяются следующие группы: фиброидные (например, углеродные нанотрубки), спиралевидные, пленочные и дендримеры. Среди них наибольшее внимание в настоящее время уделяется углеродным нанотрубкам (рис. 3).

Систематика наноструктур по соотношению объемов кристаллического и аморфного вещества. Существующие представления о симметричности объектов наноминерального мира предлагается дополнить понятием о степени упорядоченности частиц в их структурах. В частности, Т.Г.Шумиловой [9] предлагается выделять три типа наноструктур: 1) упорядоченные, 2) смешанные (промежуточные) и 3) неупорядоченные. Упорядоченные наноструктуры отличаются наиболее высокой степенью кристалличности при ограниченном присутствии фаз аморфного вещества. В смешанных наноструктурах большую роль играет присутствие аморфного вещества в разных количествах и структурных позициях. К неупорядоченным отнесены аморфные наноструктуры.

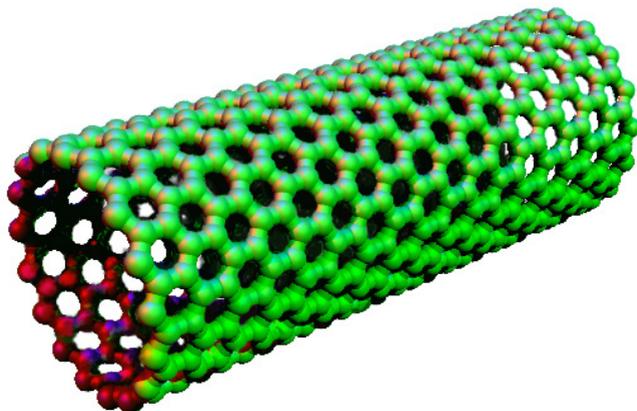


Рис. 3. Модель углеродной нанотрубки

В пределах типов выделяются классы и виды на основе соотношения между кристаллическими и аморфными фазами, а также с учетом степени упорядоченности вещества в кристаллической фазе. Данный принцип систематики Т.Г.Шумиловой был взят за основу при составлении современной классификации наноструктур углеродистых веществ с разделением их на 3 класса: кристаллический, аморфный и молекулярноподобный (всего выделено 17 модификаций углерода).

Нанотехнологическая систематика. Согласно рекомендациям 7-й Международной конференции по нанотехнологиям, состоявшейся в г.Висбадене в 2004 г., было предложено выделять следующие типы нанообъектов, используемых в нанотехнологиях:

- нанопорошки (дисперсные системы),
- наноматериалы («цементированные» системы),
- наноструктуры,
- наночастицы (наноточки),
- нанотрубки и нановолокна (нанонити),
- нанодисперсии (коллоиды),
- наноструктурированные поверхности и нанопленки,
- нанокристаллы,
- нанокластеры.

Минералоиды. В минералогии определенная группа объектов, для которых рентгеноструктурный анализ не обнаруживал кристаллического строения, получила название коллоидные минералы, или минералоиды. Положение этой группы в минералогической номенклатуре всегда было весьма неопределенным с учётом того, что в современной минералогии к минералам относятся только те объекты, которые в основе своего внутреннего строения имеют кристаллическую решетку.

Благодаря наноминералогическим исследованиям в настоящее время представление о минералоидах как минералогических объектах во многом прояснилось. Оказалось, что многие из них являются частично упорядоченными (одно- или двумерными) по внутреннему строению веществами или смешанными аморфно-кристаллическими структурами. В них нередко участвуют квазикристаллические фазы с иным трехмерным порядком расположения частиц, не соответствующим классическому кристаллическому веществу.

В настоящее время достаточно хорошо изучено внутреннее строение таких минералоидов, как опал, шунгит, урановая смолка, янтарь, твердые битумы. В стадии детального изучения находится наноструктура минералоидов оксидов и гидроксидов алюминия, марганца, железа и фосфора.

Например, данные высокоразрешающей электронной микроскопии свидетельствуют о том, что наноструктура благородного опала сформировалась в результате процесса «иерархической самоорганизации коллоидного вещества на наноуровне». При этом молекулы кремнезема в ходе конденсации сначала группировались в первичные сферические частицы диаметром 2,5–3 нм, затем образовались сферические агрегаты диаметром 10–50 нм, далее – сферические частицы кремнезема размером 200–600 нм. Последние оказались основным строительным каркасом структуры благородного опала [5].

Основу шунгитового углерода составляют полые многослойные фуллереноподобные сферические глобулы диаметром 10–30 нм, сложенные пакетами плавно изогнутых углеродных слоев. Глобулы содержат от нескольких десятков до нескольких сотен атомов углерода и различаются по форме и размерам. Слои атомов углерода, помимо классических гексагональных колец, включают и деформированные с понижением гексагональной симметрии до тригональной. В составе шунгитов были обнаружены и фуллерены, в т.ч. высшие (C_{240} и C_{560}).

Урановая смолка образуется в результате отвердевания геля оксида урана с образованием наноструктуры двухфазного строения с разной степенью раскристаллизованности коллоидного вещества. Основными структурными элементами являются наноразмерные глобулы, которые цементируются последующими фазами коллоидного вещества [4]. В структуре первой фазы настурана наблюдаются определенные признаки упорядоченного расположения глобул (наноразмерные скопления в форме цепочек и трубок). В структуре второй фазы преобладают шарообразные и цилиндрические наноформы с гладкой поверхностью, но присутствуют также микроминеральные образования (октаэдрические и кубические кристаллики размером в несколько микрометров).

К минералоидам можно также отнести первично кристаллические вещества, в структуре которых произошел процесс распада кристаллической решетки. Типичным примером являются метамиктные фазы циркона, алланита, торита, сфена, самарскита, пирохлора, лопарита, настурана и некоторых других минералов.

Особенности деформирования структур метамиктных фаз могут быть выявлены только методами высокоразрешающей электронной микроскопии и других современных физических методов. Так, процессы метамиктного распада циркона проходят несколько стадий с образованием в конечном итоге сплошной аморфной или более сложной структуры с аморфными наноблоками размером порядка 35 нм, заполненными нейтральными наночастицами состава ZrO_2 и SiO_2 .

Генезис нановещества. Н.П.Юшкиным [11] перечислены основные способы образования наночастиц в природе, среди которых главную роль играют процессы «диспергации более крупных по размерам минералов либо конденсации атомно-молекулярных сообществ». Однако в целом генетическая наноминералогия находится в настоящее время на начальном уровне.

Следует отметить, что практически все минералы проходят в процессе своего роста наноразмерное состояние, поскольку наноразмерными являются кристаллические зародыши и нарастающие слойки (рис. 4).

Наноразмерные частицы являются включениями в минеральных зернах в магматических и метаморфических породах. Присутствие их в виде отдельных наночастиц отмечается в низкотемпературных гидротермальных проявлениях.

Однако настоящими природными «фабриками по производству» наночастиц в природе являются коры выветривания и бассейны коллоидного хемогенного или биохемогенного минералообразования. В корях выветривания накапливается огромная масса глинистых частиц, причем толщина практически всех индивидов укладывается в наноразмерные пределы. Так, преобладающие размеры каолинитовых частиц по толщине колеблются в пределах от 13 до 46 нм, монтмориллонита – не более 30 нм. Отложение вещества из коллоидных растворов – это также процесс,

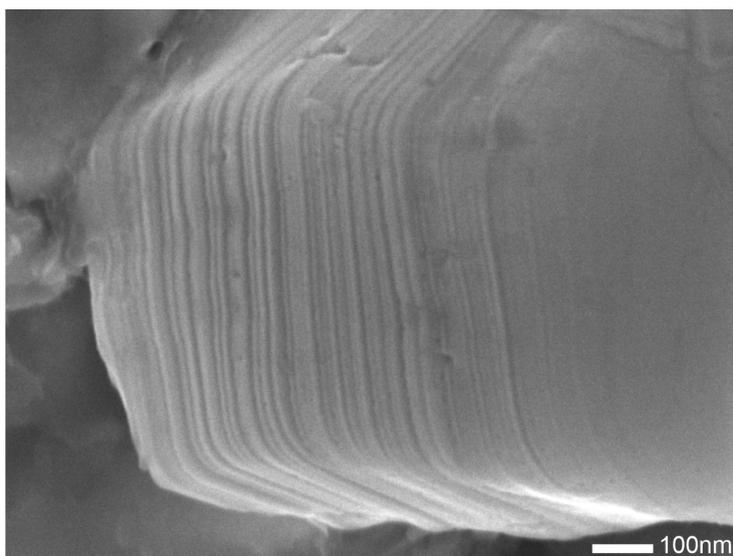


Рис. 4. Слоистая наноструктура микрокристалла галита

совершающийся в наноразмерном диапазоне вещества, поскольку размеры мицелл обычно составляют менее 30 нм.

Ничтожные размеры наночастиц обуславливают их практически неограниченную миграционную способность. Они легко переносятся речными и воздушными потоками на огромные расстояния и тем самым рассеиваются в литосфере. В то же время важнейшим свойством наночастиц является их повышенная способность к агрегации, что реализуется на определенных геохимических барьерах. Эту особенность необходимо учитывать при оценке миграции токсичных и радиоактивных элементов в окружающей среде.

Следует подчеркнуть актуальность выделения Н.П.Юшкиным [11] одного из способов образования наночастиц, а именно техногенную деятельность человека. Во многих технологических процессах выделение наночастиц в окружающую среду, в т.ч. токсичных и радиоактивных, происходит в заметных масштабах. Их поведение в дальнейшем практически не исследовано.

Важность изучения процессов миграции и концентрации нановещества обусловлена не только теоретическими, но и практическими задачами. Так, часть нанозолота в настоящее время уже извлекается из коренных месторождений современными технологиями (цианирование, флотация, биотехнологии, подземное выщелачивание и др.). С прогрессом нанотехнологий нанометаллы могут стать основной частью запасов месторождений определенного генезиса. Так, доля нанозолота только крупностью 5–10 нм в подсчитанных запасах месторождения Карлин оценивается в количестве около 8% общих запасов [12]. Весьма показательным было открытие сульфидно-индиево-марганцевого месторождения, в котором повышенное содержание индия связано с присутствием большого количества наноразмерных индийсодержащих сульфидов.

Библиографический список

1. *Асхабов А.М.* Основы кватеронной теории кристаллообразования // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар, 2001. № 30. С. 14–38.
2. *Асхабов А.М., Котова О.Б.* Горизонты прикладной минералогии. Коми НЦ УрО РАН. 2019. Т. 148, № 6. С. 117–125.
3. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
4. *Дымков Ю.М., Юшкин Н.П., Колтаков Г.А. и др.* Конституция и наноструктура гель-настурана // Структура и разнообразие минерального мира. Сыктывкар: Геопринт, 2008. С. 159–160.
5. *Камашев Д.В.* Получение надмолекулярных матриц кремнезема // Мир минералов, кристаллоов и наноструктур. Сыктывкар, 2008. С. 282–294.
6. *Меретуков М.А. и др.* Золото: химия для металлургов и обогатителей. М.: Изд-во «Руда и Металлы». 2014. 412 с.
7. *Новгородова М.И.* Метаколлоидное золото // Новые данные о минералах. М.,

2005. Вып. 40. С.106-114.

8. *Осовецкий Б.М.* Наноминералогия: учеб. пос. Пермь: Перм. ун-т, 2021. 186 с.

9. *Шумилова Т.Г.* Минералогия самородного углерода. Екатеринбург: УрО РАН. 2003. 316 с.

10. *Юшкин Н.П.* Мир минералов: природа, структура, разнообразие, эволюция // Структура и разнообразие минерального мира. Сыктывкар: Геопринт, 2008. С. 7–8.

11. *Юшкин Н.П., Ракин В.И.* Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 1999. 216 с.

12. *Hough et al.* Natural gold nanoparticles // *Ore Geology Reviews*. 2011. Vol. 42. P. 55–61.

ACTUAL PROBLEMS OF NANOMINERALOGY

В.М.Осовецкий

opal@psu.ru

Some problems of nanomineralogy are discussed which may be used in delivering lectures on mineralogy for students. The questions of nanoobjects systematic, nanostructures of mineraloids, and nanoparticle genesis are described. The problems of nanotechnology are taken into attention too, especially concerning of nanogold particles.

Keywords: nanomineralogy, systematic, mineraloid, genesis, gold.