

(ИГН им. К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан)

ОНТОГЕНЕЗ УГЛЕРОДИСТЫХ МИКРОНАНОЧАСТИЦ

Аннотация

Сравнительный анализ структурных параметров синтезированных и природных углеродистых наночастиц позволяет выяснить их генезис. Рассматривается происхождение углеродистых компонент в одном из природных проявлений. Дано обоснование эпигенетического происхождения эквивалентного процессу науглераживания минеральных фаз.

Ключевые слова: морфоструктура, наноиндивид, формирование углеродных наночастиц.

Маңызды сөздер: морфо құрылым, наноиндивид, көміртекті наночастицтарды қалыптастыру

Keywords: morphostructures, nanoindividual, formation of carbonnanoparticles

Введение. Происхождение углеродистого материала в горных породах давняя, но не потерявшая актуальности проблема. Помимо вопросов генезиса самих углеродистых компонент, особое значение имеет генезис связанных с ними руд. К хорошо известным, геолого-морфологическим методам в последнее время добавляются наноминералогические критерии решения генетических проблем. Все больше исследований микро-наноразмерных индивидов привлекается для решения вопросов онтогенеза [1] Обилие результатов экспериментов по синтезу углеродистых наночастиц дает возможность использования этих данных, для сравнительного анализа с аналогичными природными образованиями и реконструкции условий минерагенеза.

Ранее по результатам изучения с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проведена классификация морфологии и структур углеродистых частиц, синтезированных различными методами [2;3]. Были выделены вероятные направления структурных преобразований углеродистых масс в зависимости от условий синтеза [4]. Так, при науглероживании и карбонизации материалов происходит деструкция углеродсодержащих компонент, что приводит к образованию определённого

вида частиц. Установлена тенденция показывающая, что с повышением температуры процесса, в структуре слагающего их углерода происходит определенное изменение значений межплоскостного расстояния d_{002} (рис. 1).

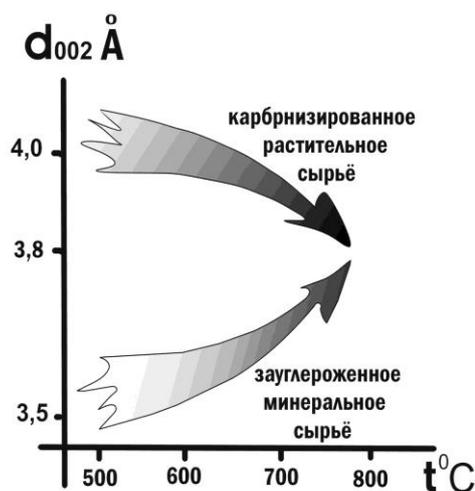


Рисунок 1. – Схема. Изменение межплоскостного параметра d_{002} в структурах образующихся углеродных частиц.

В процессе эволюции углеродистого вещества *in situ* оно стремится к уплотнению своей структуры (графитизации). И наоборот, частицы углерода, осаждающиеся на поверхностях минеральных индивидов в процессах миграции - науглероживания с увеличением температуры образуют структуры, имеющие большие значения межплоскостного параметра d_{002} [4], они разрыхляются.

То есть, с большой долей вероятности можно констатировать, что в процессах образования наноразмерных частиц участвуют соединения активированные в ходе реакций их получения или средой образования новых углеродсодержащих частиц [6] и область, к которой стремится межплоскостной параметр образующихся частиц углерода d_{002} (устойчивости) находится в пределах 3,8 Å [4,6].

Морфоструктуры сформированных частиц являются достаточно устойчивыми для данных температур, что позволяет их зафиксировать в процессе изучения. Об этом свидетельствует классификация морфоструктур углеродных индивидуальных наночастиц, синтезированных в различных

процессах, проведенная для просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) [7].

Следовательно, по изменению параметра d_{002} и существующей морфологии частиц углерода можно предположить условия, в которых формировалась данная частица. С этими предположениями проведено сравнение с результатами исследования образца одной из копей проявления графитов Балтатерек (Казахстан).

Методы исследования.

Нами были использованы следующие методы. Частицы образца были зафиксированы оптической микроскопией. Рентгенофазовый анализ (РФА, ДРОН - 2) – для определения фазового состава вещества, их сравнительного содержания в пробе. Просвечивающая микроскопия (ПЭМ, JEM – 100СХ, сухое препарирование) использовалась для выявления наноиндивидов углерода и определения их параметров. Термогравиметрический анализ (ДТА, Q-1000/D, навеска 500 мг) – для подтверждения наличия углеродистых частиц и выявления их различий.

Результаты и их обсуждение.

Исследовался образец углеродистого вещества месторождения Балтатерек, отобранный в копи № 20. Он представляет собой черную рыхлую массу, отобранную на небольшой глубине. Методом оптической микроскопии зафиксировано наличие мелких (доли мм) углеродистых и «покрытых» углеродом частиц (рис.2).

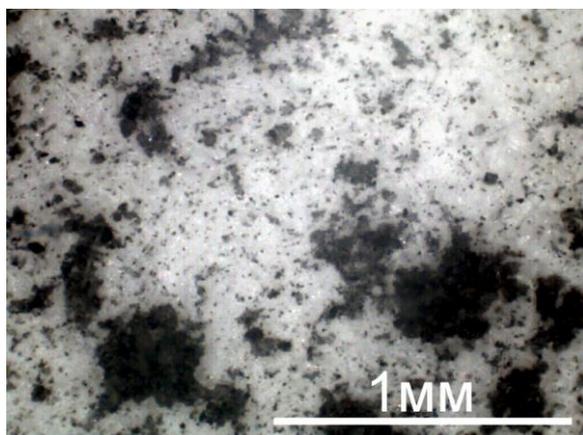


Рисунок 2. фотография частиц образца.

Для выявления минеральных фаз был проведен рентгеновский анализ, который не обнаружил присутствия графитистой составляющей в веществе образца (табл. 1, рис. 3).

Таблица 1. Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа кристаллических фаз образца.

кварц	смектит	слюда	хлорит	кальцит	гипс	плагиоклаз	доломит	Примесь
16	35	13	<1	<1	1	<1		7%-каолинит, 26%-андалузит, ?цеолит

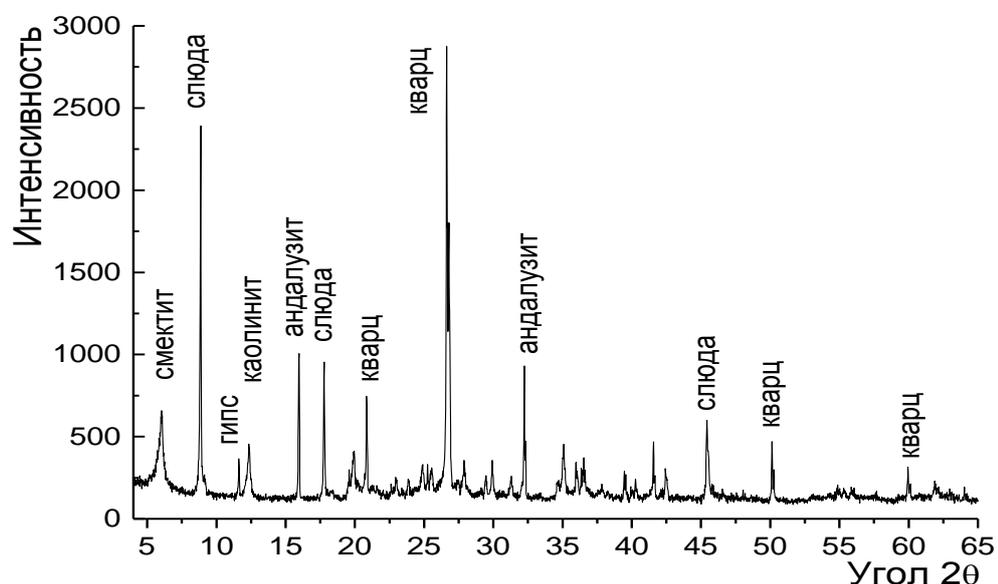
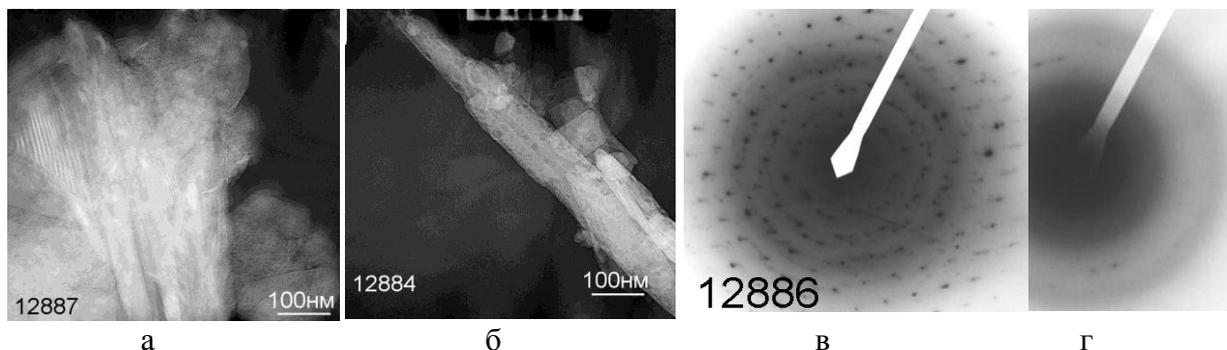


Рисунок 3 - Дифрактограмма образца

В приведенном примере преобладают глинистые и кварцевые фазы (в других пробах преобладают кварцевые составляющие). На дифрактограмме (рис. 3) видно, что гало в районе 27° , соответствующее наиболее сильному рефлексу углеродистого вещества, практически отсутствует. То есть присутствует очень малое количество углеродистого вещества, либо размер его частиц ниже чувствительности метода.

Исследования наноразмерных образований с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) показало, что вещество образца многофазно. Об этом также свидетельствуют различные виды микродифракционных картин.

Основная часть углеродистого вещества представляет собой плотные агрегаты плёночных частиц. Масса удлинённых частиц образована теми же свернувшимися пленками (рис. 4а). Встречаются удлинённые частицы со следами преобразования (рис. 4б).

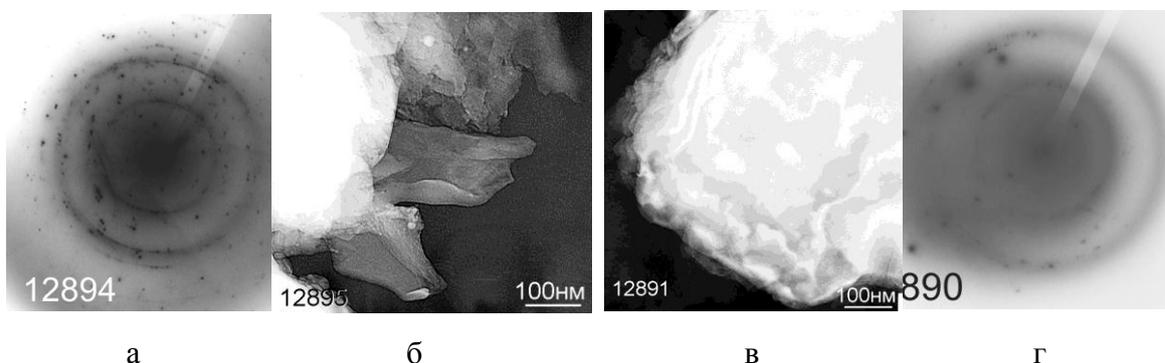


Свернувшиеся пленочные частицы - а, удлинённые частицы – б; электронограммы, полученные от исходной частицы – в, «обожженной» пучком электронов частицы - в

Рисунок 4 - Фотографии, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ-фото)

По картинам микродифракции можно сказать, что исходное вещество пластинок представлено более крупными кристаллами кремнистого вещества и мелкими частицами углеродистого вещества (рис. 4в). После кратковременного термо-барического воздействия пучка электронов - условий наблюдения в электронном микроскопе, структуры кремнисто – углеродистых кристаллитиков трансформируются (аморфизируются) и проявляется небольшое количество примесного вещества (рис. 4г). То есть преобразование углеродистого вещества может приводить к образованию или «восстановлению» примесных частиц, представляющих собой ионные соединения с аморфным углеродом. Либо, изменение температурных показателей внутри бесструктурной для пучка электронов частицы приводит к укрупнению примеси. С большой долей вероятности эта примесь является металлической фазой. Вещество, имеющее графитовую структуру, показано на рисунке (рис. 5а,б). При термо-барическом воздействии электронов, графитовое вещество остаётся стабильным. На рисунке 5в зафиксирован фрагмент углеродистого образования с «облачным» строением поверхности,

на картинах микродифракции которого проявляется текстурированность графитоподобной структуры (рис. 5г).



Электроннограмма - а, полученная от свернувшихся пленочных частиц - б, частица с «облачным» строением поверхности – в, текстурированная графитоподобная структура - г

Рисунок 5 - ПЭМ-фото

Таким образом, ПЭМ - исследования свидетельствуют о том что, углеродистое вещество не является редкой фазой. Оно представлено частицами нескольких морфологических видов и часто находится в термодинамически - неустойчивом состоянии. Преобладает пленочная морфология частиц, размеры пленок не превышают 200 – 300нм в поперечнике. Структурный параметр d_{002} для разных частиц различен и изменяется от 3,36 Å до 3,72 Å. Согласно «химическим» представлениям, вероятно, происходил процесс науглероживания минеральных фаз углеродсодержащими газами. Следовательно, углеродистое вещество наноразмерно, имеет пленочный характер и, вероятно, находится на поверхности других минералов.

Подтверждение наличия (рентгеноаморфного) углерода и определение его концентрации в образце получены с помощью термогравиметрического (ДТА) анализа (табл.2).

Таблица 2. Результаты ДТА - анализа образца.

Углерод и минеральный состав образцов, % □ масс										Соединения, вынесенные из минералов в процессе их нагревания, % масс			ПШ, 1000° С, %
Углерод (С)	Кварц	Смектит	Гидрослюда	Хлорит	Кальцит	Гетит	ТИМ	Прочие минералы	H ₂ O	ОН	СО ₂	Карбонатное	
5.0	<20	15.0	4.7	3,3	1.6	2.1	~50	Гипс-3.8	2.85	2.3	0.7	Карбонатное	10.85

В первой и предпоследней графе таблицы ДТА отражено количество присутствующего в образце углерода (менее 6% от общей массы). На рисунке 5 зафиксированы области, соответствующие различным фазам углеродистых компонент.

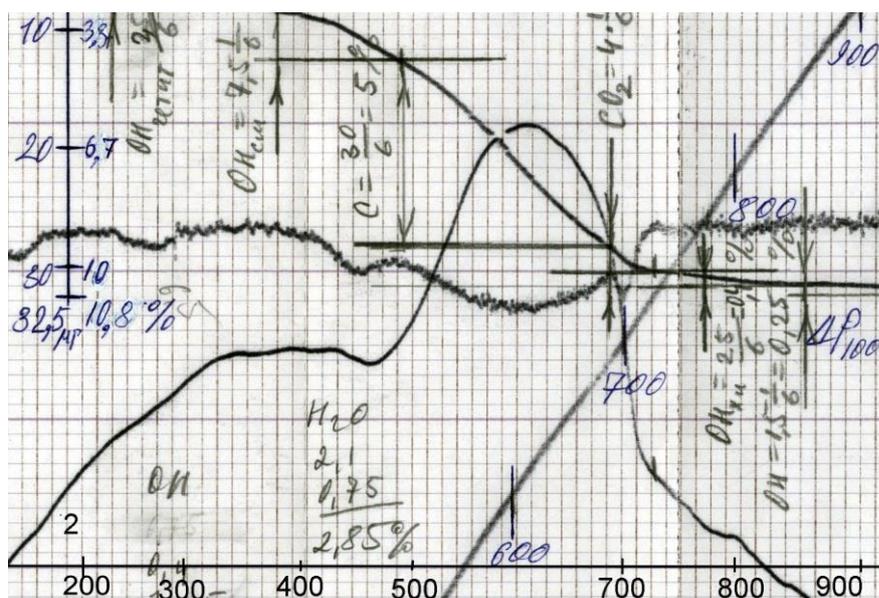


Рисунок 5 - Дериватограмма обр. 2.

Их преобразование («выгорание») происходит, как видно из графиков, при разных температурах. При нагревании образца углеродистое вещество обнаруживалось по мощным экзотермическим эффектам, плавное начало которых у разных образцов фиксировалось в пределах 300°С, а завершение его отмечалось около 720°С. Так вещество образца дает на гребне экзотермического проявления два явно выраженные пика в промежутках 300-

400°C и 550-650°C. Углеродистые вещества с первым типом пиков по термическим характеристикам близки к проявлениям углистых образований. Слабый наклон восходящей ветви данного пика то же подтверждает присутствие в пробе органического вещества (ОВ). Второй - высокотемпературный экзотермический пик, часто связан с эффектом появления графитовых образований.

Выводы

При проведении работ установлено: - концентрация углеродистого вещества в пробе не больше 6% от массы вещества; - частицы представлены наноразмерными пленками; - изменения параметра d_{002} свидетельствуют в пользу модели науглероживания минеральных фаз природного происхождения. То есть углеродистое вещество копи, вероятнее всего, сформировано осаждением наноразмерной пластинчатой фракции на минералах породного матрикса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Труды международного семинара «Юшкинские чтения 2013». Сыктывкар. 20-22 мая 2013г. С. 211 – 213.
2. Мансурова Р.М. Физико-химические основы синтеза углеродсодержащих композиций. // Монография, Алматы XXI век, 2001. 180с.
3. Шабанова Т.А. «Химическая физика, структура и морфология поверхностей наноуглеродных материалов» // КазНУ РК, Алматы 2005, дисс. к.х.н. 102с
4. Шабанова Т. А. «Углерод- и кремнийсодержащие наноматериалы: синтез, структура и морфология поверхностей», дис д.х.н ,КазНУ Р.К, Алматы 2010, 227 с
5. Киреев В. А., Курс физической химии, 3 изд., М., 1975, 143с
6. Мансуров З.А., Шабанова Т.А., Маруф Хигази, Бийсенбаев М.А., Мофа Н.НМансурова. Р.М.. Морфоструктуры углеродных наночастиц различных химических процессов // Вестник КазНУ. Сер. химическая. - 2007. - №1 (45). - С. 384 – 389

REFERENSES

1. Trudy meyzdynarodnogo seminarara «Jushkinskie hsteniya 2013». Syictyivcar 20 -22 maja **2013**. S. 211 – 213. (in Russ)
2. Mansurova R.M. Fizico-chemitsescie osnovji sinteza uglerodsoderyashich compozitji . // Almaty. XXI wec, **2001**. 180 S. . (in Russ)
3. Shabanova T.A. «Chimitsescaya fizica, structura i morfologija poverhnosneji nanouglerodnjich materialov» // Almaty. KazNU RK, **2005**, diss. k.ch.n.. 102 S . (in Russ)
4. Shabanova T.A. «Uglerod- i kremnijisoderyashie nanomaterialji: sintes, structura i morfologiya poverhnosti» // Almaty. KazNU RK **2010**. diss. d.ch.n. 227 S . (in Russ)
5. Kireev W.A. Kurs fizisteskoji chimii. 3 izd., M., **1975**, 143 S . (in Russ)

6. Mansurov Z.A., Shabanova T.A., Maruf Chigazi, Bijsenbave M.A., Mofa N.N., Mansurova R.M. Morfostructurey uglerodnykh nanochastich razlichnyh himichescih hroctsessov // Vestnik KazNU, ser.himicheskaya. - **2007**. - №1 (45). - S. 384 – 38. (in Russ)