



«Месторождения» на поверхности кристалла

© К. Ю. Арсентьев, В. Л. Таусон, 2017



Однажды Вольфганг Паули, великий швейцарский физик-теоретик, в сердцах сказал, что «Бог создал объем, а поверхность – порождение Дьявола». И действительно, хотя объемные свойства большинства материалов были достаточно хорошо изучены уже к середине прошлого века, подлинное рождение физики поверхности состоялось лишь в 1960-х гг., во многом благодаря появлению высокочувствительной электронной микроскопии, позволяющей регистрировать химические соединения на поверхности твердого тела. Сейчас это молодое научное направление в мире быстро развивается, находя себе множество теоретических и практических приложений в самых разных областях знания, от физики полупроводников до минералогии

Ключевые слова: минерал, поверхность, микроэлементы, электронная микроскопия и спектроскопия, атомно-силовая микроскопия
Key words: mineral, surface, trace elements, electron microscopy and spectroscopy, atomic-force microscopy



ТАУСОН Владимир Львович – доктор химических наук, заведующий лабораторией экспериментальной геохимии Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (Иркутск). Лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники (1995). Автор и соавтор более 200 научных работ

АРСЕНЬЕВ Кирилл Юрьевич – главный специалист-электроник лаборатории ультраструктуры клетки Лимнологического института СО РАН (Иркутск), аспирант Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (Иркутск). Автор и соавтор 10 научных работ

На первый взгляд поверхность многих кристаллов выглядит ровной, буквально идеальной. На самом деле это далеко не так, но увидеть реальную картину «невооруженным» взглядом практически невозможно.

Для изучения поверхности минеральных кристаллов, а также физико-химических факторов ее формирования сегодня используется множество методов и инструментов: оптическая и электронная микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия, рентгеновская дифрактометрия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и др. В нашей работе для исследования тонкой структуры поверхности мы используем два прибора, которые взаимно дополняют друг друга: *сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) и атомно-силовой микроскоп (АСМ)*.

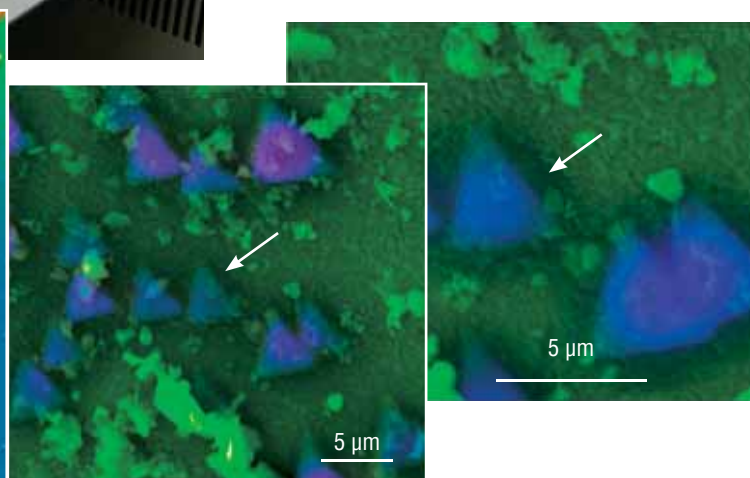
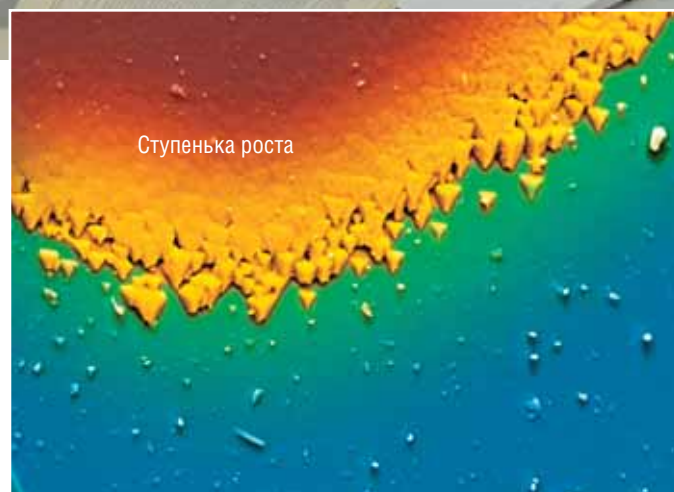
Открываем новые грани

Перед началом исследования отбирают красивые, ровные кристаллы определенных минералов из природных образцов либо из экспериментальных ростовых установок, которые в дальнейшем распределяются на специальной проводящей подложке. Затем эта подложка загружается в сканирующий электронный микроскоп, из него откачивается воздух, и уже через 5–7 минут при достижении требуемого вакуума кристалл



Сканирующий электронный микроскоп *Quanta 200* с приставкой для рентгеновского микроанализа EDAX производства *FEI Company* (США)

Так выглядит в сканирующем электронном микроскопе формирование плоской грани кристалла магнетита. Ступенька роста состоит из пирамидок, ориентированных определенным образом. Эти микрокристаллиты образуются из наноразмерных предшественников-прекурсоров. Их состав, как и состав «чистой» поверхности, не соответствует магнетиту или гематиту, а является оксигидроксидным, возможно, близким к гидромагнетиту



можно увидеть в «новом свете» в буквальном смысле этого слова.

Можно рассмотреть его как целиком, так и в мельчайших деталях, включая дефекты или причудливые микро- и наноразмерные узоры на его поверхности. И это далеко не все: в микроскопе имеется встроенный энергодисперсионный рентгеновский детектор, благодаря которому можно определить элементный состав в любой точке и на любом участке кристалла. Таким образом, мы получаем не просто картинку из микромира, где видны все характерные формы и детали кристалла, но и определяем, из чего «сделан» наш кристалл и узоры на его поверхности. Согласитесь, картина для исследователя становится куда более полной.

Но часто бывает и так, что для ответа на вопрос «как и почему именно так все происходит?» возможностей СЭМ не хватает. Тогда на помощь приходит

другой инструмент исследователя – атомно-силовой микроскоп, позволяющий определять количественные характеристики поверхности: ее шероховатость, фрактальную размерность, параметры распределения объектов разного размера. Ведь поверхность, которую можно увидеть невооруженным глазом, – это лишь идеальная проекция реальной, «истинной» поверхности кристалла с ее развитой микроструктурой, вносящий ощутимый вклад в параметры образца: ведь реальная площадь поверхности кристалла может в полтора-два раза быть больше ее проекции! И чем мельче будет кристалл, тем эта разница будет большей.

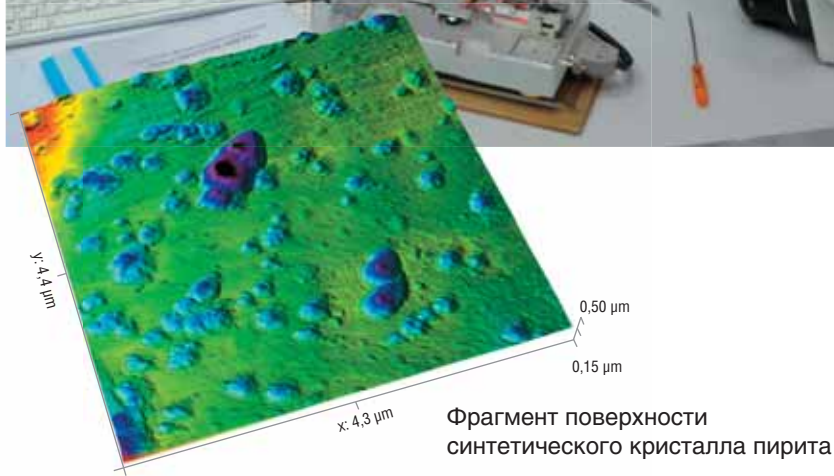
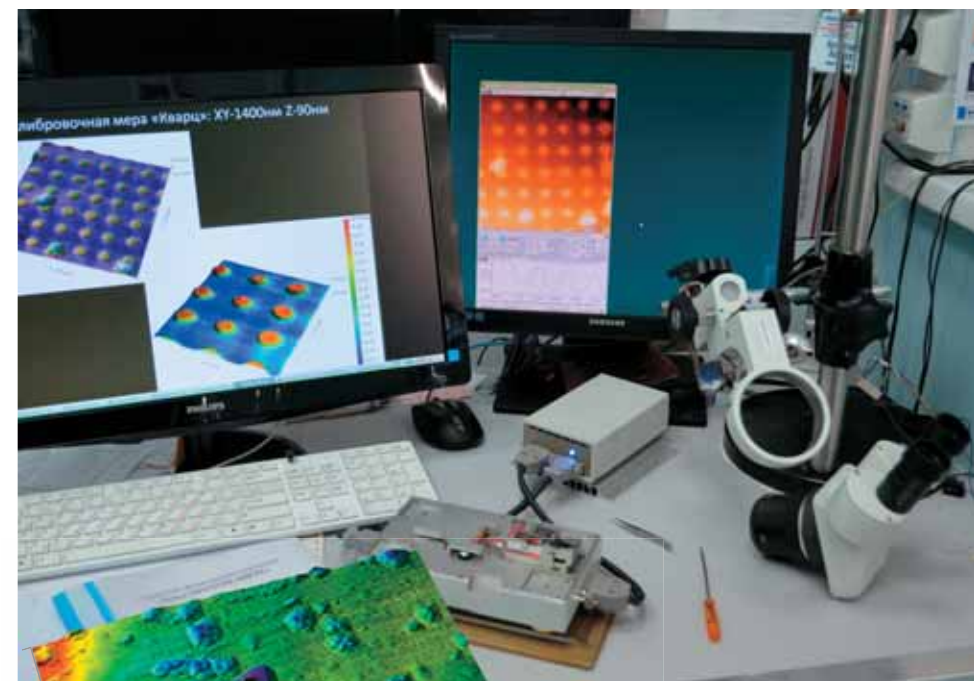
В природных условиях на границе растущего кристалла и «материнского» флюида (раствора) образуется особый слой, где накапливаются различные химические элементы, которым не нашлось места в структуре будущего кристалла. Такие элементы

Атомно-силовой микроскоп позволяет определять и детально изучать количественные характеристики поверхности кристалла, включая распределение объектов разного размера (внизу). Справа – зондовый микроскоп производства АО «Завод ПРОТОН» (Зеленоград, Москва)

могут образовывать примеси либо с повышением концентрации свои комплексы и кластеры. В конечном счете этот «чужеродный» строительный материал может собраться вблизи внутренних дефектов кристаллической решетки, но большая его часть все же останется на поверхности кристалла.

Современная микроскопическая техника дает возможность не только в мельчайших деталях увидеть поверхность кристалла, но и буквально проследить ее «эволюцию». Многие знакомы с классическими моделями роста кристалла, когда поверхность изображается в виде кубиков-атомов, присоединяющихся к растущему слою. Но в реальных ростовых системах, где присутствует много разнообразных химических компонентов, как упоминалось выше, ситуация складывается далеко не так идеально.

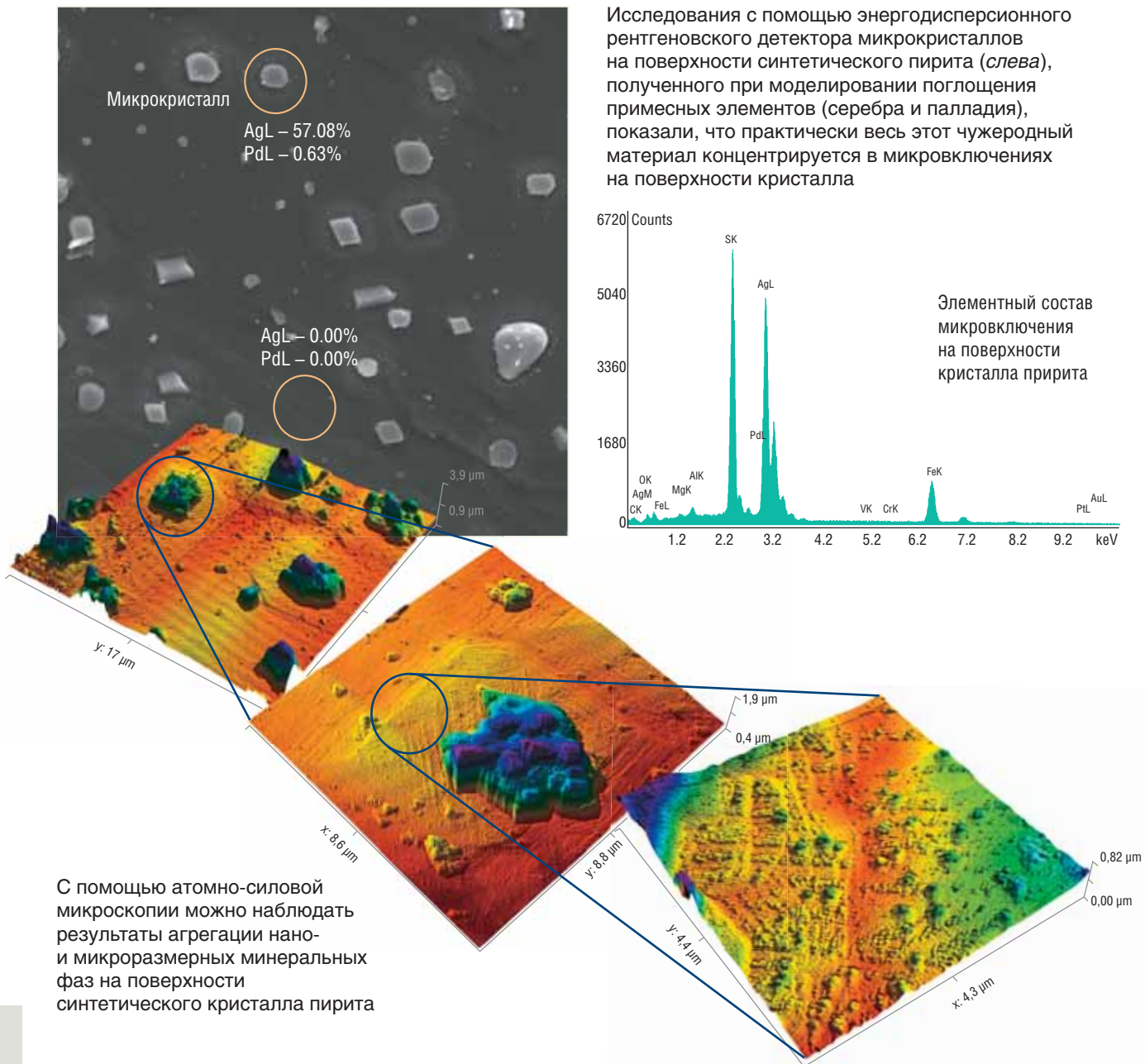
Есть основания считать, что при гидротермальном росте кристаллов рудных минералов в высокотемпературных водных растворах при высоких давлениях действует механизм, в котором участвуют объекты с наноразмерной «толщиной» – так называемые *неавтономные фазы*. Наш известный физикохимик, академик А. И. Русанов (1967) в свое время ввел этот термин в качестве «умозрительного» для использования в теоретических построениях. Мы же при детальном исследовании минеральных поверхностей методами электронной спектроскопии, сканирующей электронной и зондовой микроскопии установили, что подобные фазы существуют



в реальности и имеют вполне определенные, хотя и переменные (в зависимости от условий), состав и толщину, а также валентные состояния элементов, которые отличаются от характеристик основного объема кристалла.

С неавтономными фазами, по Русанову, их объединяет одно общее свойство: они не могут существовать изолированно, без взаимодействия с матричным кристаллом. Поэтому и эволюционировать они должны не сами по себе, а вместе с растущим кристаллом. Другими словами, принимать участие в процессе роста кристалла. Именно благодаря такому участию происходит трансформация вещества, которая завершается образованием относительно ровной поверхности граней кристалла и формированием поверхностных микровключений элементов, оказавшихся несовместимыми со структурой растущего кристалла.

Примеры таких природных кристаллов демонстрирует пирит из золоторудного месторождения Дегдекан на Северо-Востоке России. По данным спектроскопии, сера в поверхностных фазах пирита находится в разных химических формах, включая *полисульфидную* (ион-радикал S_3^-), а не только обычную пиритовую «гантель» S_2 (Таусон и др., 2008). Считается, что такая форма серы играет наиболее активную роль в концентрировании золота и платиноидов (Pokrovski *et al.*, 2015). С помощью СЭМ и АСМ на поверхности этих природных кристаллов были выявлены структурные ямки травления с разной симметрией, что говорит об участии разных



С помощью атомно-силовой микроскопии можно наблюдать результаты агрегации нано- и микроразмерных минеральных фаз на поверхности синтетического кристалла пирита

Исследования с помощью энергодисперсионного рентгеновского детектора микрокристаллов на поверхности синтетического пирита (слева), полученного при моделировании поглощения примесных элементов (серебра и палладия), показали, что практически весь этот чужеродный материал концентрируется в микровключениях на поверхности кристалла

типов неавтономных фаз в формировании одного и того же кристалла.

В последние годы возродился интерес к представлениям о неклассическом механизме роста кристаллов путем ориентированного сращивания нано- и микрочастиц (Banfield *et al.*, 2000; Иванов и др., 2014). Но остается загадкой, что заставляет частицы произвольной формы сцепляться и упорядочиваться? Если придерживаться гипотезы о самосборке, росте «готовыми» трехмерными строительными блоками, то остается непонятным, как может сформироваться плоская грань с низкой

шероховатостью. Например, из октаэдров, являющихся равновесной формой для шпинели и магнетита.

По нашему мнению, неавтономная фаза, будучи практически двумерной, может являться матрицей, упорядочивающей срастающиеся кристаллиты. Возможный вариант трансформации зоны сочленения неавтономной фазы с поверхностью подложки предполагает формирование нано-блочной переходной зоны. В этом случае неавтономная фаза подготавливает поверхность, на которой с участием геометрического отбора может быть сформирована плоская грань.

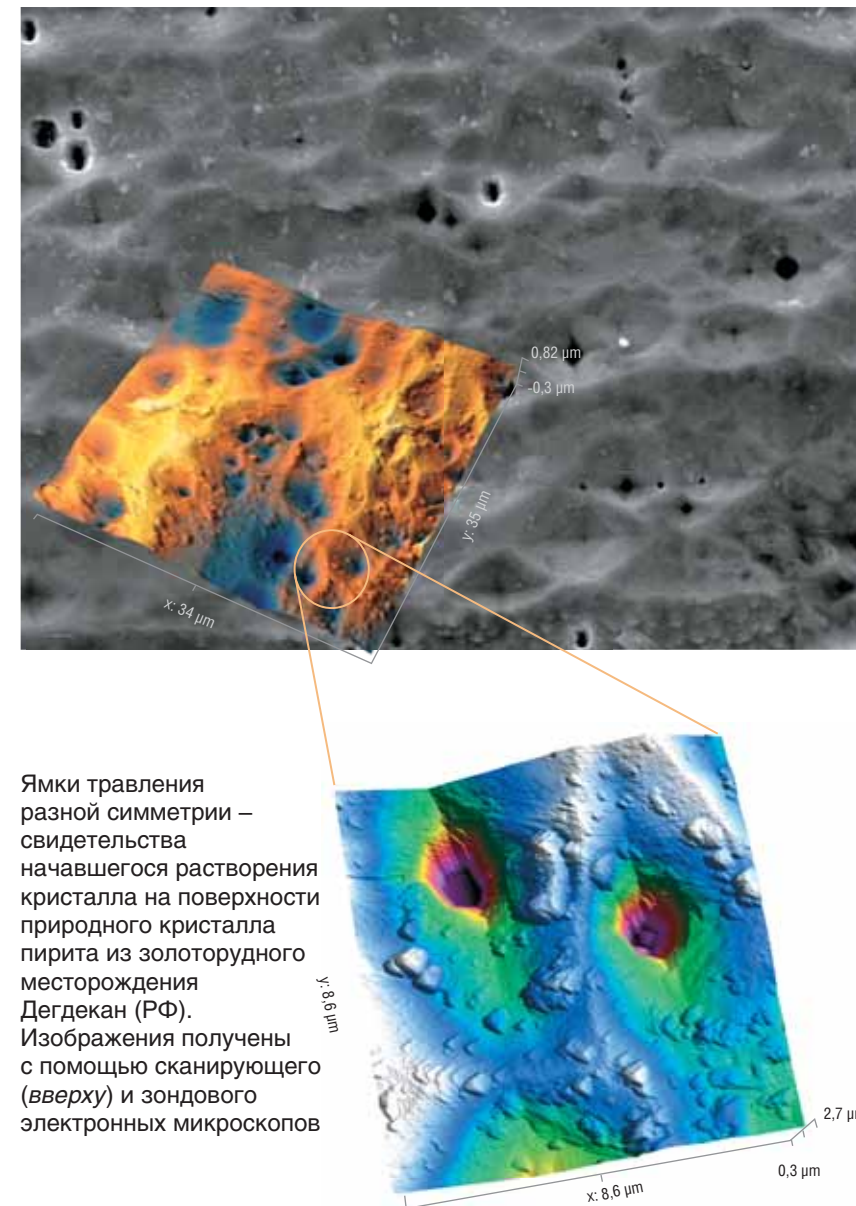
Как это реально происходит, можно видеть на примере формирования своеобразной ступеньки роста на поверхности кристалла магнетита, которая состоит из пирамидок, ориентированных определенным образом и формирующих относительно ровную грань.

Исследования поверхности минерального вещества и связанных с ней явлений, которым в нашей стране, к сожалению, пока не уделяется должного внимания, представляют не только академический, но и несомненно практический интерес. Ведь наиболее яркая особенность поверхностных наноразмерных фаз – их способность поглощать те самые «несовместимые» элементы, среди которых могут быть благородные и редкие металлы, такие как золото, платина, палладий, редкоземельные элементы.

Практическое значение открытия явления концентрации на поверхности кристаллов ценных химических элементов в том, что теперь можно установить, с какими элементами структуры рудных систем связаны эти целевые компоненты. Это принципиально при выборе технологий переработки и обогащения минерального сырья, которые различаются по основным параметрам, таким как степень измельчения рудного материала, необходимость и условия обжига, использование химических реагентов, в том числе вредных для окружающей среды.

Работа поддержана грантами РФФИ №16-35-00102 и №15-05-00612

В публикации использованы фото авторов



Ямки травления разной симметрии – свидетельства начавшегося растворения кристалла на поверхности природного кристалла пирита из золоторудного месторождения Дегдекан (РФ). Изображения получены с помощью сканирующего (вверху) и зондового электронных микроскопов

Литература

Иванов В.К., Федоров П.П., Баранчиков А.Е. и Осико В.В. Ориентированное сращивание частиц: 100 лет исследований неклассического механизма роста кристаллов // *Успехи химии*. 2014. Т. 83. № 12. С. 1204–1222.

Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.

Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Гребеничкова В.И. и др. Типохимизм поверхности гидротермального пирита по данным электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. I. Синтетический пирит // *Геохимия*. 2008. № 6. С. 615–628.

Banfield J.F., Welch S.A., Zhang H. *et al.* Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products // *Science*. 2000. V. 289. № 5480. P. 751–754.

Pokrovski G.S., Kokh M.A., Guillaume D. & Dubessy J. Sulfur radical species form gold deposits on Earth // *PNAS*. 2015. V. 112. № 44. P. 13484–13489.