

УДК 54-112,546.72,549.08

## НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ НА ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНЫХ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА

© 2020 г. Н. Н. Пискунова\*

Представлено академиком РАН А.М. Асхабовым 05.02.2020 г.

Поступило 06.02.2020 г.

После доработки 25.03.2020 г.

Принято к публикации 26.03.2020 г.

Представлены результаты изучения наноморфологии тонких пленок на гранях ромбоэдров кварца рудопоявления Синильга (Приполярный Урал, Россия). С помощью атомно-силовой и электронной микроскопии обнаружены монодисперсные полые наночастицы округлой формы, предположительно имеющие состав оксидов железа. Полое строение наночастиц объяснено с точки зрения влияния наноразмерного эффекта Киркендалла. Предполагается участие железобактерий в качестве фактора, контролирующего окисление в процессе образования наночастиц в пленках на поверхности природных кристаллов.

*Ключевые слова:* атомно-силовая микроскопия, кварц, наночастицы, оксиды, эффект Киркендалла

**DOI:** 10.31857/S2686739720060158

Проявление ранее не известных свойств и функциональных возможностей минеральных систем при переходе к наномасштабам, основанных на измененных процессах переноса и распределения заряда, массы и энергии при наноструктурировании, заложило начала новой отрасли науки – наноминералогии [1]. Появление в арсенале исследователей высокоразрешающих методов способствовало всплеску интереса к экспериментам, моделирующим природные условия, а также детальной расшифровке в наномасштабе морфологических и структурных особенностей кристаллов минералов, и решением таким образом актуальной задачи реконструкции кристаллогенетических процессов. Однако, изучение ростовых поверхностей природных кристаллов с помощью сканирующей зондовой микроскопии, в частности атомно-силовой микроскопии (АСМ) нешироко представлены в литературе. Причина в том, что грани природных кристаллов сложны для изучения в наноразмерном масштабе: они покрыты крупными ступенями, к формированию которых имеется тенденция на финальном этапе роста в условиях малого пересыщения. Кроме этого, природные поверхности часто повреждены и частично растворены. Многие методики, решающие такие проблемы, разработаны в лаборато-

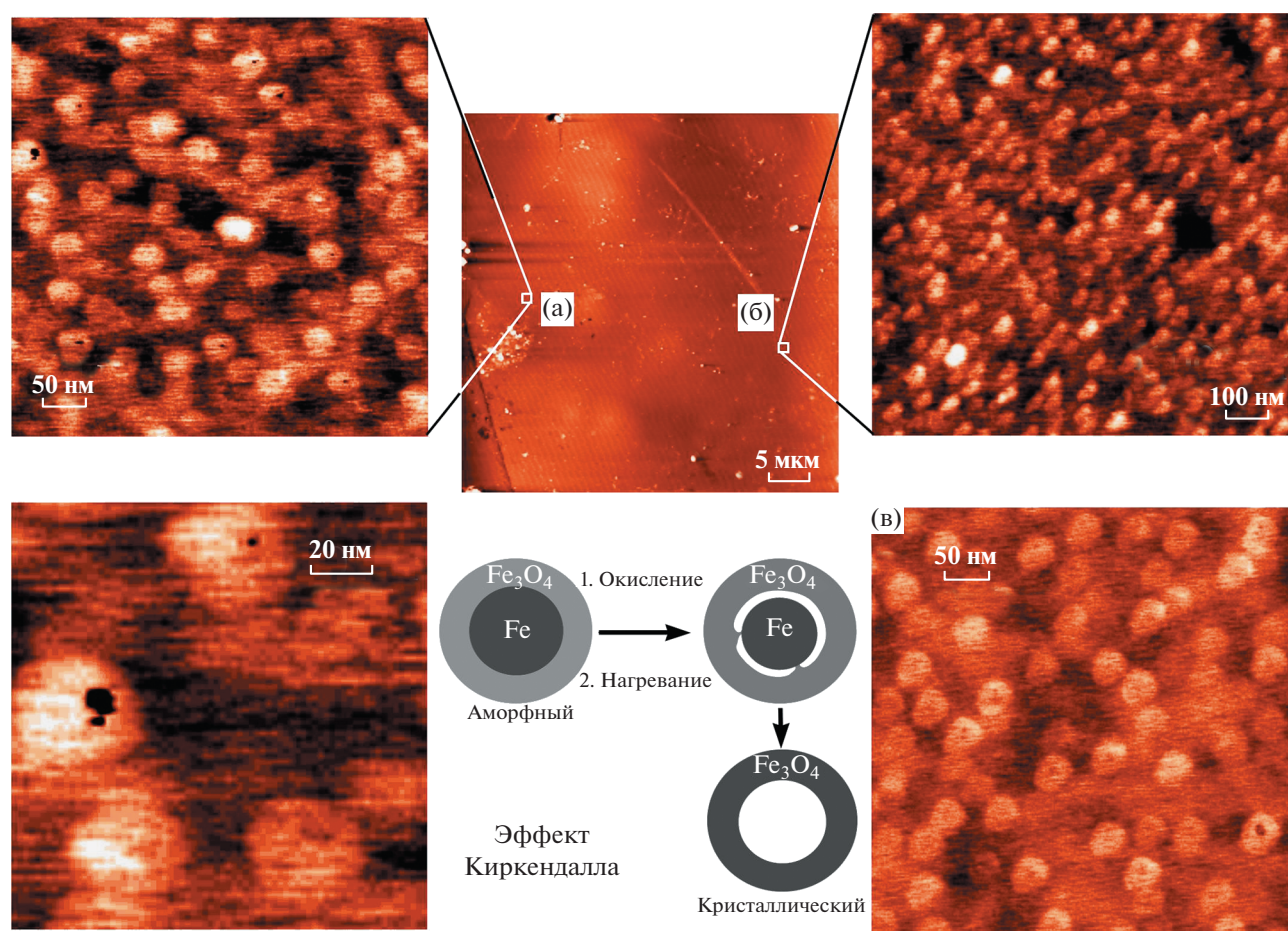
рии экспериментальной минералогии Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, которая уже более двух десятков лет использует метод АСМ как для прямого наблюдения роста кристаллов на наноуровне, так и для *ex-situ* изучения минералогических образцов.

В настоящей работе приведены результаты изучения с помощью АСМ поверхности кристаллов переотложенного кварца, инкрустировавшего трещины в жильном кварце рудопоявления Синильга (Приполярный Урал, Россия). Благодаря малым размерам кристаллов их грани имеют редко встречающиеся в наноразмерном масштабе аксессуарии роста, а благодаря особенностям расположения кристаллов, эти аксессуарии сохранились неизменными. Отдельные участки граней оказались покрытыми пленками, состоящими из наночастиц. Ранее похожие пленки были обнаружены нами на гранях и внутренней поверхности трещин кристаллов пирита [2], кварца, топаза и аквамарина. Целью настоящей работы являлось подробное изучение наноразмерных пленок на поверхности природных кристаллов кварца.

Для изучения морфологии поверхности использовался атомно-силовой микроскоп Ntegra Prima (NT-MDT) и стандартные кремниевые кантилеверы (NanoProbe) с радиусом закругления кончика 5 нм. Какой-либо специальной подготовки природных кристаллов к изучению в АСМ, кроме вырезания из массивного образца, может не потребоваться. Однако, иногда для очистки поверхности от обломков, закристалли-

*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН  
им. Н.П. Юшкина, Сыктывкар, Россия*

*\*E-mail: piskunova@geo.komisc.ru*



**Рис. 1.** Полые наночастицы (а) в оксидных пленках на грани ромбоэдра кварца м. Синильга (Приполярный Урал, Россия). (б) – участок с ориентированными частицами, (в) – пленка после выдержки в щавелевой кислоте. На схеме по [5] – принцип эффекта Киркендалла, как возникновение поры, когда перенос массы при диффузии в паре металлов компенсируется потоком вакансий.

зованных солей и следов жира, бывает необходимо выдержать образец в ультразвуковой ванне с водой и небольшим количеством спирта.

Нами были обнаружены одинаковые частицы неровной формы, визуально вытянутые в некотором направлении, размер которых составлял 85–101 нм. На некоторых участках граней кристаллов кварца обнаружены пленки из почти идеально круглых частиц диаметром 34.3–39.1 нм (рис. 1). Поверхность некоторых частиц в контактном режиме съемки оказалась повреждена, обнаружив их полую структуру. Сканирование в АСМ происходит заостренной иглой, что позволяет сделать профильный разрез рельефа и доказать, что фигура глубокого черного цвета на изображении является отверстием, а не результатом искусственного изменения контрастности, как, например, в СЭМ. Пленки имели толщину от 40 до 110 нм и не сплошь покрывали поверхность граней, оставляя некоторые участки открытыми. Затем некоторые образцы были помещены на 15 мин в ультразву-

ковую ванну с 8%-м раствором щавелевой кислоты. Последующее АСМ-сканирование показало участки с практически монодисперсными сферическими частицами (рис. 1в) диаметром 34–36 нм. Процент частиц с поврежденным верхним слоем после обработки кислотой стал значительно выше.

Фазовый и минеральный состав частиц оказалось невозможно определить методами рентгенофазового контраста СЭМ и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Обусловлено это малой толщиной пленок и большой по сравнению с ней областью зоны генерации в этих методах. Пленки, высота которых оказалась достаточна для разрешения в СЭМ, показали присутствие железа, что подтверждает и ЭДС-картирование всей грани. Это позволило нам сделать предположения о составе обнаруженных частиц. Исследование проводилось на электронном микроскопе с микродифракционной приставкой TESCAN VEGA 3.

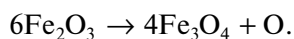
Исследователи, предоставившие данные образцы и ранее изучавшие минеральный состав

кварца м. Синильга, отмечают, что бурые пленки на кварце представлены гидроксидами и оксидами железа [3]. В литературе рассматривается физика процессов образования наночастиц оксидов металлов из флюидных растворов в гидротермально-магматических системах и их возможная роль в системе рудообразования [4].

Полученные морфологические характеристики и сопоставление их с экспериментальными исследованиями [5, 6, 8, 9], позволяют предположить, что такое строение наночастиц может быть связано своим происхождением известному эффекту Киркендалла. Этот эффект определяет механизм возникновения пористости у границы раздела двух веществ при диффузии через эту границу: перенос вещества в одном направлении компенсируется потоком вакансий навстречу. Когда пустоты соприкасаются с внутренней поверхностью оболочки, расширение поры может быть обусловлено поверхностной диффузией по скелетным мостикам [6].

Впервые этот эффект был описан Киркендаллом при экспериментах с диффузией при повышенной температуре с использованием инертных реперов из молибденовой проволоки, размещенных на исходной поверхности раздела пары медь-латунь [7]. В настоящее же время эффект Киркендалла определяет прогресс, достигнутый в синтезе полых микро- и наноструктур наравне с Освальдовским созреванием и послойной сборкой [5].

Принцип лабораторного получения полых частиц оксидов железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  весьма прост, а из-за возможности управления ими с помощью внешнего магнитного поля, а также относительно низкой токсичности, они рассматриваются как весьма перспективные материалы для нового поколения биосенсоров. Для их получения лимонит  $\text{FeOOH} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$  нагревают (130, 210, 300°C) в присутствии окислителей – триметил-амин [5], диметилформамида,  $\text{NaNO}_3$  [9] и т.д. В результате дегидратации лимонит преобразуется в гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а влияние внешних факторов, таких как нагрев, восстановительные условия и электромагнитные поля [10] могут привести к появлению магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :



В условиях наложенного процесса при формировании вторичных кристаллов кварца, кроме скачков температуры не исключено присутствие железобактерий, как фактора, контролирующего окисление в процессе образования описываемых нами полых наночастиц.

Исследование с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) более наглядно показало бы полую структуру частиц. Однако методики щадящей “пересадки” природных ча-

стиц такого размера на нейтральную подложку мы пока не имеем. Весьма вероятно, что обнаруженные наночастицы представляют собой нестехиометрическое соединение, как, например, наночастицы магнетита, полученные химическими методами [11], являющиеся соединением магнетит-маггемитового ряда.

Таким образом, с использованием неразрушающей методики АСМ, нами описаны полые частицы в тонких оксидных пленках на поверхности кристаллов кварца, которые являются еще одним примером природных наночастиц.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены в ЦКП “Геонаука” (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН). Автор выражает искреннюю благодарность оператору АСМ В.А. Радаеву.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (19-05-00460).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. Под ред. Н.П. Юш-кина, А.М. Асхабова, В.И. Ракина. СПб.: Наука, 2005. 581 с. [http://geo.komisc.ru/science\\_results/scientific-publication/scientists-public/yushkin-public/386-2005-nanomineralogy/file](http://geo.komisc.ru/science_results/scientific-publication/scientists-public/yushkin-public/386-2005-nanomineralogy/file)
2. *Трейвус Е.Б., Пискунова Н.Н., Симакова Ю.С.* Скульптура кубических граней кристаллов пирита из Испании и возможная причина ее возникновения // Известия Коми научного центра УрО РАН, № 8. Сыктывкар. 2011. С. 60–64. eLibrary ID: 17232930.
3. *Кузнецов С.К., Тарбаев М.Б., Сокерина Н.В., Майорова Т.П., Филиппов В.Н., Шанина С.Н.* Золото-сульфидная минерализация и условия формирования рудопроявления Синильга, Приполярный Урал // Ученые Записки Казанского университета. 2018. Т. 160. Кн. 2. С. 308–323. eLibrary ID: 35740606.
4. *Приходько Е.Ф., Морозов А.Ф., Володько С.А.* Эволюция наночастиц в литосфере // Региональная геология и металлогения, 2013. № 55. С. 67–76. eLibrary ID: 20557654.
5. *Peng S., Sun S.* Synthesis and characterization of monodisperse hollow  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. 4. P. 4155–4158. <https://doi.org/10.1002/anie.200700677>
6. *Fan H.J., Gösele U., Zacharias M.* Formation of Nanotubes and Hollow Nanoparticles Based on Kirkendall and Diffusion Processes // A Review. Small. 2007. V. 3 (10). P. 1660–1671. <https://doi.org/10.1002/smll.200700382>
7. *Aldinger F.* Controlled Porosity by an Extreme Kirkendall Effect // Acta Met. 1974. P. 923–928. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(74\)90059-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(74)90059-5)

8. Баранов Д.А., Губин С.П. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. 2009. Т. 1. № 1-2. С.129–147. eLibrary ID: 15543233.
9. Ларин Г.Г., Викторова А.В., Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Получение наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> методом старения осадка Fe(OH) // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 6. С. 104–107. eLibrary ID: 20382898.
10. Лютеев В.П., Силаев В.И., Пономаренко А.Н. и др. Преобразование структуры природных оксидов/оксигидроксидов железа при восстановлении окисленных железоксидных руд // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2013. № 1. С. 20–25. [http://geo.komisc.ru/images/stories/vestnik/2013/217\\_20-25.pdf](http://geo.komisc.ru/images/stories/vestnik/2013/217_20-25.pdf).
11. Салихов С.В. Закономерности формирования структуры и магнитных свойств наноразмерных и наноструктурированных порошков на основе оксидов железа // Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. ф.-м. наук по спец. 01.04.07 – физика конденсированного состояния. Москва. 2016. 26 с. [http://chermet.net/Salikhov\\_AutoRef.pdf](http://chermet.net/Salikhov_AutoRef.pdf).

## IRON OXIDE NANOPARTICLES IN THE THIN FILMS ON THE SURFACES OF NATURAL QUARTZ CRYSTAL

N. N. Piskunova<sup>#</sup>

*Yushkin Institute of Geology, Komi Science Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Syktyvkar, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: piskunova@geo.komisc.ru*

Presented by Academician of the RAS A.M. Askhabov February 5, 2020

Presented here are the results of studying the thin films nanomorphology on the rhombohedron faces of quartz (Sinilga ore occurrence, Subpolar Ural, Russia). The use of atomic force and electron microscopy methods allowed us to do the detection of the hollow monodisperse iron oxide nanoparticles on their surface. The hollow structure is explained that nanoparticles are formed due to the nanoscale Kirkendall effect. The presence of iron bacteria is assumed as a factor controlling the oxidation during the formation of nanoparticles in films on the surface of natural crystals.

*Keywords:* atomic force microscopy, quartz, nanoparticles, oxides, Kirkendall effect