

8. Егорова С.В., Степанова А.В. Магматические минеральные ассоциации габброноритов Беломорского подвижного пояса, как индикаторы РТ-параметров кристаллизации // Проблемы плейт- и плюм- тектоники в докембрии. Матер. III Росс. конф. по проблемам геологии и геодинамики докембрия. СПб. С. 54-57.
9. Егорова С.В., Степанова А.В. Палеопротерозойские габбронориты северной части беломорского подвижного пояса – новые данные о минеральном составе и химизме // Тр. КарНЦ РАН. Сер. Геология Докембрия. № 3. Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН, 2012. С. 56-64.
10. McDonough W.F., The composition of the Earth // Chemical Geology, 1995. V. 120. P. 223-253.

## ИЗУЧЕНИЕ АГРЕГАЦИИ НАНОЧАСТИЦ ШУНГИТОВОГО УГЛЕРОДА В СРЕДАХ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ

Михайлина А.А.

Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, eniaam@list.ru

### Введение

Шунгитовый углерод (ШУ) вызывает высокий научный и практический интерес, но, не смотря на длительную историю исследования, он так и остается загадкой.

Как известно, ШУ выстроен из соединенных между собой частиц преимущественно глобулярной формы [1], однако, природа частиц, их структура и способ соединения остаются невыясненными [2].

Во многих потенциальных применениях наночастицы (НЧ) углерода шунгитов предложено изучать в форме дисперсий [3]. Дисперсии НЧ углерода – перспективные объекты биомедицинских исследований и применения [4], они имеют широкое распространение в природе, являются строительным материалом почв и осадков, играют большую роль в биологических и геохимических процессах, оказывая влияние на экологическую обстановку.

При взаимодействии НЧ углерода шунгитов происходит их агрегация, механизмы которой можно изучать посредством вторичной структуры.

Влияние природы растворителя на вторичную структуру ШУ, а именно на процесс агрегации и образование фрактальной структуры, представляет интерес для их применения. В связи с этим целью работы было изучение влияния сред различной полярности на размер агрегатов и вторичную структуру углеродных кластеров в дисперсиях ШУ.

### Объекты и методы исследования

На первом этапе исследовались устойчивые дисперсии ШУ в полярном растворителе – воде и в неполярных: изопропиловом спирте (ИПС), толуоле и четыреххлористом углероде ( $CCl_4$ ). НЧ из водной дисперсии (значение рН водных дисперсий ШУ близко к нейтральному) были перерастворены в органических растворителях при последовательной замене воды на растворители с понижением полярности: на ИПС, затем на толуол или  $CCl_4$ , как описано в [5].

Размер частиц в дисперсии и распределение частиц по размерам (рис. 1а, б) определяли методом динамического светорассеяния (ДСР) на анализаторе размера наночастиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments).

Далее, при конденсации дисперсий на стеклянной подложке, были получены пленки, профиль, шероховатость и площадь которых исследовали на сканирующем лазерном 3D-микроскопе Keyence серии VK.

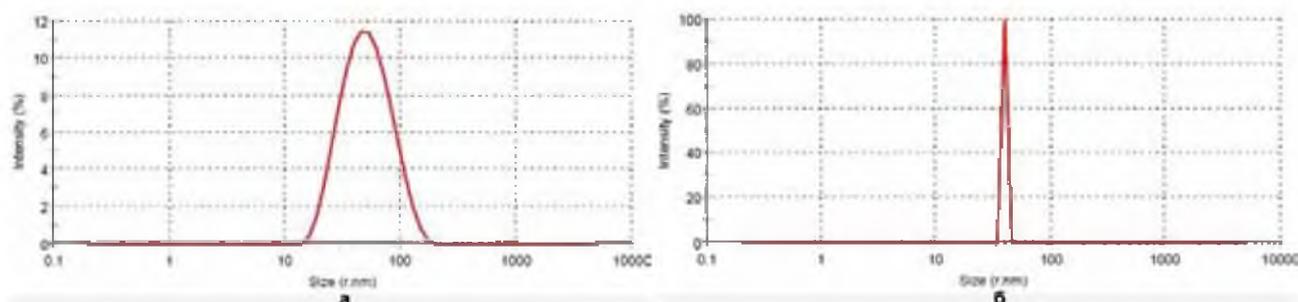


Рис. 1. Распределение по размерам НЧ ШУ по данным ДСР: а). устойчивая водная дисперсия; б). дисперсия ИПС..

Структуру и морфологию агрегатов НЧ в пленках анализировали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) VEGA 11 LSH фирмы Tescan с энергетической анализирующей приставкой INCA Energy фирмы Oxford Instruments.

### Результаты и обсуждение

По данным ДСР средний размер углеродных наночастиц в водной дисперсии составляет  $\sim 50$  нм. В дисперсиях ИПС и  $\text{CCl}_4$  средний размер частиц составил  $\sim 80$  нм.

Толщина и шероховатость пленок изменяется от 3 мкм до 9.5 мкм.

В пленках водных дисперсий хорошо различимы агрегаты частиц углерода, напоминающие фрактальные (дендритные) структуры (рис. 2 а, б), состоящие из множества взаимоподобных элементов.

Качественной особенностью фрактальных объектов является присущая им дилатанционная симметрия, заключающаяся в инвариантности основных геометрических особенностей при изменении масштаба [6].

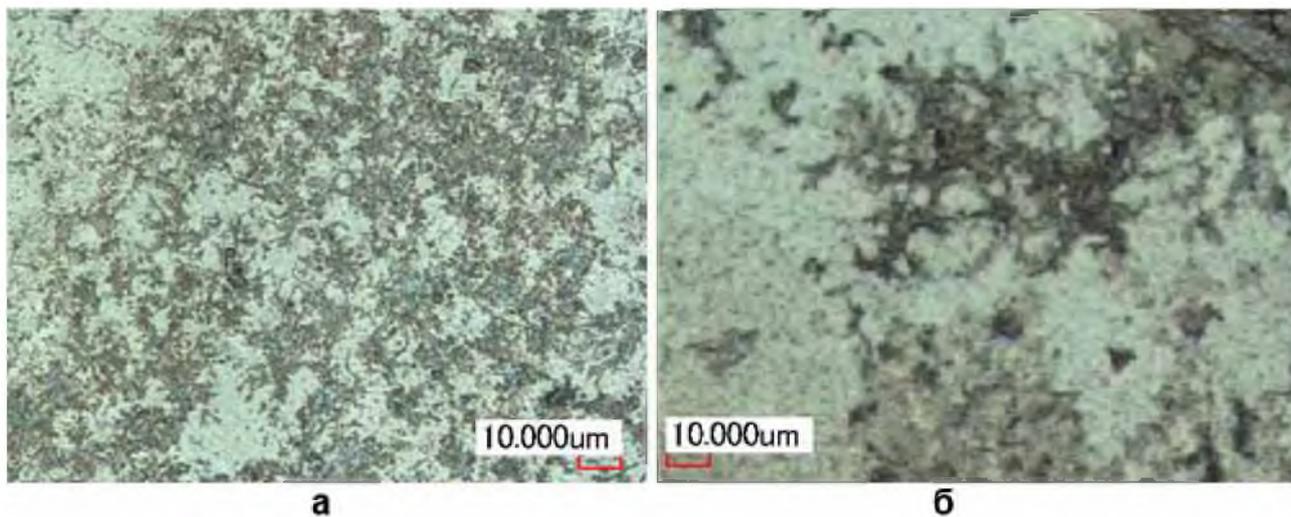


Рис. 2. Поверхности пленок двух водных дисперсий ШУ, увеличенные в 10 раз. Снимки получены на 3D-микроскопе Keyence.

Для образцов водных дисперсий ШУ при помощи программы анализа для 3D-микроскопа были определены площади фрактальных элементов. Они составляют  $91.1 \text{ мкм}^2$  (рис. 2 а) и  $414.9 \text{ мкм}^2$  (рис. 2 б).

Также, путем расчета общей площади взаимоподобных структур располагающихся в исследуемом участке пленки, была вычислена плотность распределения дендритных структур на поверхности конденсированной пленки: для образца, представленного на рисунке 2 а она составила 0.501, а для образца, изображенного на рисунке 2 б – 0.065.

Далее пленки были исследованы с помощью СЭМ.

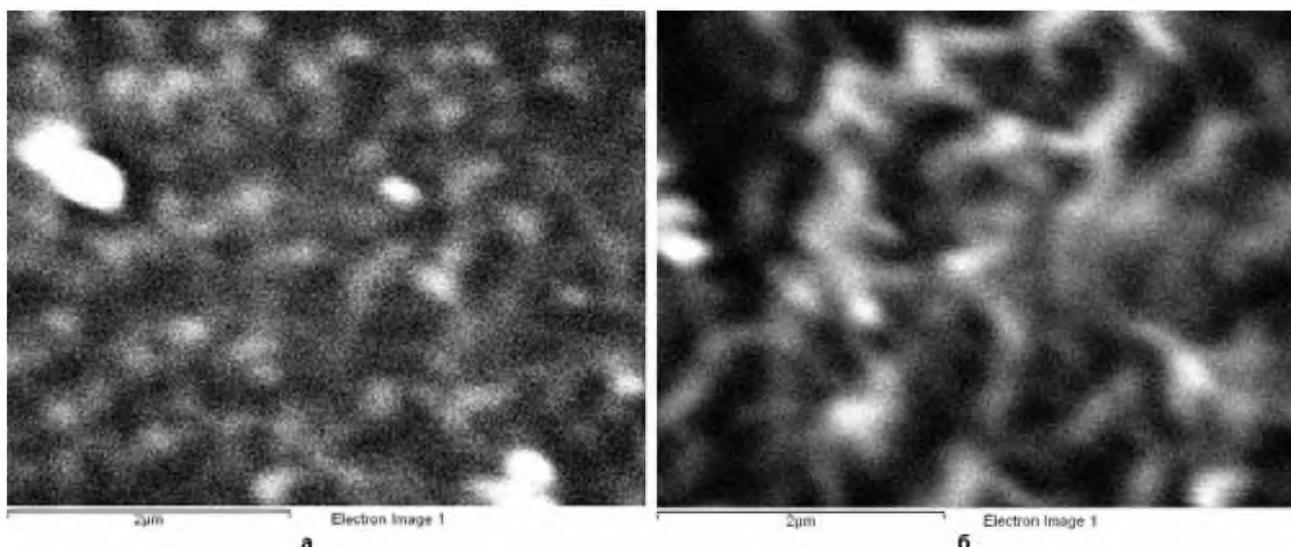


Рис. 3. Снимки, полученные на СЭМ Vega Tescan: а). пленка водной дисперсии ШУ. б). пленка дисперсии ИПС. Увеличение  $\sim 50000$ .

Замена воды на слабо полярный ИПС и неполярные толуол и  $CCl_4$  привела к уменьшению толщины полученных пленок. Протяженные структуры, напоминающие цепочки, наблюдаются только в пленках из ИПС и отсутствуют в пленках из толуола и  $CCl_4$ .

На снимке пленки из водной дисперсии наночастиц ШУ видна структура, напоминающую сетку (рис. 3 а). Средний размер глобулярных кластеров в центре ячеек сетки составляют  $\sim 100$  нм. Размер пор  $\leq 100$  нм для данной водной дисперсии ШУ. Для водных дисперсий отличительной чертой является глобулярная форма агрегатов.

В дисперсии, где растворителем является ИПС, частицы более вытянутые, имеют эллипсоидную форму. Агрегаты уже не такие размытые, а имеют очерченные края, образуют цепочки (рис. 3 б). Сетки здесь нет, частицы анизотропны.

На пленке из дисперсий ИПС и  $CCl_4$  наблюдается образование агрегатов в виде пачек. Агрегаты оказываются неустойчивыми под пучком электрона СЭМ.

Для пленки, полученной из толуольной дисперсии (взята надосадочная жидкость) характерны агрегаты из слоистых частиц и агрегаты с размытыми краями. Анизотропия здесь больше, чем у образца с  $CCl_4$ .

## Выводы

При замене воды на слабо полярные и неполярные растворители пленки становятся более тонкими и фрактальности структуры не наблюдается, глобулярность частиц исчезает.

При рассмотрении пленок на более тонком уровне (СЭМ) можно увидеть более протяженные тонкие цепочки, которых не наблюдается в конденсированных водных дисперсиях.

Инвариантность структур, характерная для водных дисперсий, исчезает при изменении полярности.

Автор выражает благодарность А.Н. Терновому, В.А. Колодей и А.С. Горюнову за помощь в проведении экспериментов.

Работа поддержана грантами ОНЗ РАН-5 и РФФИ №13-03-00422.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковалевский В.В. Структура шунгитового углерода // Жур. неорг. химии. 1994. Т. 39. № 1. С. 31-35.
2. Березкин В.И. Автореферат. Формирование, строение, свойства замкнутых частиц углерода и структур на их основе. В. Новгород. 2009.
3. Рожкова Н.Н. От стабильной водной дисперсии графеновых фрагментов к вариации текстурных характеристик шунгитового углерода // Матер. Всеросс. конф. Петрозаводск, 11-13 ноября 2009. С. 212-216.
4. Рожкова Н.Н. Наноглерод шунгитов. Петрозаводск, 2011. 100 с.
5. Рожкова Н.Н. Агрегация и стабилизация наночастиц углерода шунгитов // Экологическая химия. 2012. № 4. С. 240-251.
6. Фракталы в физике (под ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э.М). Изд-во Мир, 1988. 672 с.

## ВЛИЯНИЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ШУНГИТОВЫХ ПОРОД

Рожкова В.С.

ИГ КарНЦ РАН, Петрозаводск, vrozhk@krc.karelia.ru

### Введение

Шунгитовые породы используются в традиционных для углеродных материалов направлениях как катализаторы, наполнители композиционных материалов, и адсорбенты органических веществ. Шунгитовые сорбенты способны извлекать из сточных вод целлюлозно-бумажных производств широкий спектр органических веществ, таких как фенол, олеиновая кислота, амиловый спирт, веществ лигноуглеводного комплекса древесных и торфяных гидролизатов, водорастворимых смол термолиза целлюлозы и древесины. Хорошие результаты получены при использовании шунгитовых сорбентов для очистки производственных стоков от нефтепродуктов [1].

Характер и глубина протекания адсорбционных процессов определяются химическим составом и структурными особенностями поверхности. Определяющими характеристиками адсорбцион-