

ISSN 2518-170X (Online),
ISSN 2224-5278 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ГЕОЛОГИЯ ЖӘНЕ ТЕХНИКАЛЫҚ ҒЫЛЫМДАР
СЕРИЯСЫ



СЕРИЯ
ГЕОЛОГИИ И ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК



SERIES
OF GEOLOGY AND TECHNICAL SCIENCES

1 (421)

ҚАҢТАР – АҚПАН 2017 ж.
ЯНВАРЬ – ФЕВРАЛЬ 2017 г.
JANUARY – FEBRUARY 2017

ЖУРНАЛ 1940 ЖЫЛДАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ С 1940 г.
THE JOURNAL WAS FOUNDED IN 1940.

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р ы

э. ғ. д., профессор, ҚР ҰҒА корреспондент-мүшесі

И.К. Бейсембетов

Бас редакторының орынбасары

Жолтаев Г.Ж. проф., геол.-мин. ғ. докторы

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

Абаканов Т.Д. проф. (Қазақстан)
Абишева З.С. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Алиев Т. проф., академик (Әзірбайжан)
Бакиров А.Б. проф., (Қырғыстан)
Беспәев Х.А. проф. (Қазақстан)
Бишимбаев В.К. проф., академик (Қазақстан)
Буктуков Н.С. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Бұлат А.Ф. проф., академик (Украина)
Ганиев И.Н. проф., академик (Тәжікстан)
Грэвис Р.М. проф. (АҚШ)
Ерғалиев Г.Х. проф., академик (Қазақстан)
Жуков Н.М. проф. (Қазақстан)
Кенжалиев Б.К. проф. (Қазақстан)
Қожахметов С.М. проф., академик (Қазақстан)
Конторович А.Э. проф., академик (Ресей)
Курскеев А.К. проф., академик (Қазақстан)
Курчавов А.М. проф., (Ресей)
Медеу А.Р. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Мұхамеджанов М.А. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Нигматова С.А. проф. (Қазақстан)
Оздоев С.М. проф., академик (Қазақстан)
Постолатий В. проф., академик (Молдова)
Ракишев Б.Р. проф., академик (Қазақстан)
Сейтов Н.С. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Сейтмуратова Э.Ю. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Степанец В.Г. проф., (Германия)
Хамфери Дж.Д. проф. (АҚШ)
Штейнер М. проф. (Германия)

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Геология мен техникалық ғылымдар сериясы».

ISSN 2518-170X (Online),

ISSN 2224-5278 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» РҚБ (Алматы қ.).

Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде 30.04.2010 ж. берілген №10892-Ж мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік.

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 300 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28, 219 бөл., 220, тел.: 272-13-19, 272-13-18, <http://nauka-nanrk.kz/geology-technical.kz>

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2017

Редакцияның Қазақстан, 050010, Алматы қ., Қабанбай батыра көш., 69а.

мекенжайы: Қ. И. Сәтбаев атындағы геология ғылымдар институты, 334 бөлме. Тел.: 291-59-38.

Типографияның мекенжайы: «Аруна» ЖК, Алматы қ., Муратбаева көш., 75.

Г л а в н ы й р е д а к т о р

д. э. н., профессор, член-корреспондент НАН РК

И. К. Бейсембетов

Заместитель главного редактора

Жолтаев Г.Ж. проф., доктор геол.-мин. наук

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я:

Абаканов Т.Д. проф. (Казахстан)
Абишева З.С. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Алиев Т. проф., академик (Азербайджан)
Бакиров А.Б. проф., (Кыргызстан)
Беспаяев Х.А. проф. (Казахстан)
Бишимбаев В.К. проф., академик (Казахстан)
Буктуков Н.С. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Булат А.Ф. проф., академик (Украина)
Ганиев И.Н. проф., академик (Таджикистан)
Грэвис Р.М. проф. (США)
Ергалиев Г.Х. проф., академик (Казахстан)
Жуков Н.М. проф. (Казахстан)
Кенжалиев Б.К. проф. (Казахстан)
Кожаметов С.М. проф., академик (Казахстан)
Конторович А.Э. проф., академик (Россия)
Курскеев А.К. проф., академик (Казахстан)
Курчавов А.М. проф., (Россия)
Медеу А.Р. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Мухамеджанов М.А. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Нигматова С.А. проф. (Казахстан)
Оздоев С.М. проф., академик (Казахстан)
Постолатий В. проф., академик (Молдова)
Ракишев Б.Р. проф., академик (Казахстан)
Сейтов Н.С. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Сейтмуратова Э.Ю. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Степанец В.Г. проф., (Германия)
Хамфери Дж.Д. проф. (США)
Штейнер М. проф. (Германия)

«Известия НАН РК. Серия геологии и технических наук».

ISSN 2518-170X (Online),

ISSN 2224-5278 (Print)

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10892-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел.: 272-13-19, 272-13-18,

<http://наука-нанрк.kz/geology-technical.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2017

Адрес редакции: Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Кабанбай батыра, 69а.

Институт геологических наук им. К. И. Сатпаева, комната 334. Тел.: 291-59-38.

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

E d i t o r i n c h i e f

doctor of Economics, professor, corresponding member of NAS RK

I. K. Beisembetov

Deputy editor in chief

Zholtayev G.Zh. prof., dr. geol-min. sc.

E d i t o r i a l b o a r d:

Abakanov T.D. prof. (Kazakhstan)
Abisheva Z.S. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Aliyev T. prof., academician (Azerbaijan)
Bakirov A.B. prof., (Kyrgyzstan)
Bespayev Kh.A. prof. (Kazakhstan)
Bishimbayev V.K. prof., academician (Kazakhstan)
Buktukov N.S. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Bulat A.F. prof., academician (Ukraine)
Ganiyev I.N. prof., academician (Tadjikistan)
Gravis R.M. prof. (USA)
Yergaliev G.Kh. prof., academician (Kazakhstan)
Zhukov N.M. prof. (Kazakhstan)
Kenzhaliyev B.K. prof. (Kazakhstan)
Kozhakhmetov S.M. prof., academician (Kazakhstan)
Kontorovich A.Ye. prof., academician (Russia)
Kurskeyev A.K. prof., academician (Kazakhstan)
Kurchavov A.M. prof., (Russia)
Medeu A.R. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Muhamedzhanov M.A. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Nigmatova S.A. prof. (Kazakhstan)
Ozdoyev S.M. prof., academician (Kazakhstan)
Postolatii V. prof., academician (Moldova)
Rakishev B.R. prof., academician (Kazakhstan)
Seitov N.S. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Seitmuratova Ye.U. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Stepanets V.G. prof., (Germany)
Humphery G.D. prof. (USA)
Steiner M. prof. (Germany)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of geology and technology sciences.

ISSN 2518-170X (Online),

ISSN 2224-5278 (Print)

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of information and archives of the Ministry of culture and information of the Republic of Kazakhstan N 10892-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/geology-technical.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2017

Editorial address: Institute of Geological Sciences named after K.I. Satpayev
69a, Kabanbai batyr str., of. 334, Almaty, 050010, Kazakhstan, tel.: 291-59-38.

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES OF GEOLOGY AND TECHNICAL SCIENCES

ISSN 2224-5278

Volume 1, Number 421 (2017), 63 – 70

T. A. Shabanova, V. A. Glagolev

K. Satpaev Institute of geological sciences, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: Shabanova-tatyana@list.ru; vaglag@mail.ru

THE SIZE OF NATURAL NANOPARTICLES OF CARBON AND SILICA OF BLACK SHALES

Abstract. The substance of mineral deposits of various stages of metamorphism was investigated by methods DTA, X-ray and TEM. The basic method of researches was the method of dry preparation in appearing through transmission electron microscopy (JEM - 100CX).

Research of carbon and siliceous breeds showed that in samples there are no «small forms» of carbon. «Small forms» are named morphological structures, formed on the basis of one atom, (under the hierarchical circuit). All fixed structures can be related to "large" nanoform, base which minimal volume is the molecule.

At studying substance of samples, except for the particles determined by classification nanoform, have been found "large" similar round particles – nurnazen, reminding fulleren C₆₀, but the greater on the size. "Graphite" structures – nanosize local changes in packing the layers, the impurity caused by introduction and resulting to occurrence of local graphite orderliness of layered structure are marked in carbon particles. Further structurization of all particle on an image and similarity arisen in nanozone orderliness is probable.

Key words: single-wall nanoparticle, hierarchical model, «small forms».

УДК 549; 549.2/.8; 549:548

Т. А. Шабанова, В.А. Глаголев

Институт геологических наук им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

РАЗМЕР ПРИРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ УГЛЕРОДА И КРЕМНЕЗЁМОВ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ

Аннотация. Исследовано вещество проявлений с различным метаморфизмом методами ДТА, РФА и ПЭМ. Основным методом исследований явился метод сухого препарирования в просвечивающей электронной микроскопии (JEM – 100CX).

Исследование углеродистых и кремнистых пород показало, что в образцах не встречаются «малые формы» углерода. «Малыми формами» названы морфоструктуры, кристаллизующиеся в атомарной решетке, (по иерархической схеме). Все зафиксированные структуры можно отнести к «крупным» наночастицам, базовым минимальным объемом которой является молекула.

При изучении вещества образцов, кроме частиц, определенных классификацией наночастиц, были найдены «крупные» округлые частицы – нурназены, напоминающие фуллерен C₆₀, но большие по размеру. Отмечены в углеродных частицах «графитовые» структуры – наноразмерные локальные изменения в

упаковке слоев, вызванные внедрением примеси и приводящие к возникновению локальной графитовой упорядоченности слоистой структуры. В дальнейшем возможна структуризация всей частицы подобно упорядоченности возникшей в нанозоне.

Ключевые слова: одностенная наночастица, иерархическая модель, «малые формы».

Введение. Углеродистое вещество и кремнезёмы, широко распространены в земной коре, используются и изучаются еще до появления науки геологии, но всплеск изучения наночастиц приходится только на начало XXI века. Несмотря на явно обозначившиеся проблемы, с аналитикой и комплексным использованием полезных ископаемых, обусловленных наноминеральными компонентами руд, они до сих пор недостаточно исследуются геологами и технологами. Углеродистые формации привлекательны не только как топливные ресурсы или содержащимися в них металлами. Известны металлы инициирующие рост наночастиц углерода в процессах синтеза наночастиц используемых в современных технологиях, но те же самые элементы определяются как элементы-примеси в углеродистых породах и, особенно, черных сланцах. В тоже время, углеродные наночастицы способны захватывать рудные элементы полностью меняя их физико-химические свойства и поведение в процессах переработки. Сами наноразмерные и наноструктурированные углеродные и кремнеземистые минеральные образования представляют интерес для новых технологий в качестве структурообразующих присадок, сорбентов, катализаторов и многого другого. Композиты на их основе являются высоко технологичным сырьем и востребованы промышленностью. Поэтому исследования этих объектов на всех размерных уровнях, и особенно на новом – наноразмерном являются важной задачей при освоении природных запасов [1].

Все минералы проходят этапы наносостояний при кристаллизации, и совокупность нано- и микросостояний можно рассматривать в качестве природного композитного наноматериала.

Неоднородность исходных веществ и сред, многостадийность протекающих процессов значительно усложняют исследования природных объектов. Намного проще и результативнее исследование преобразования одного, либо ограниченного числа компонент в искусственно проводимых физико-химических реакциях. Поэтому за «эталонные» наночастицы нами выбраны вещества, синтезированные в различных видах химических процессов, протекающих по известным правилам химических реакций в задаваемых термодинамических условиях. Известно большое количество работ, опубликованных в различных изданиях, посвященных кремнезему и углеродным соединениям [2], [3]. Методы синтеза и свойства многих частиц и их композитов уже известны, расклассифицированы наночастицы, образованные в реакциях синтеза [4], даны рекомендации по их практическому использованию [1]. Благоприятны перспективы использования наноразмерных форм углеродистых, кремнистых частиц и композитов на их основе, того же следует ожидать и от наночастиц, уже существующих в природе, но поиски и изучение их только начинаются.

Определению минимального размера природных наночастиц углерода и кремнезёмов в черных сланцах посвящена данная работа.

Методы исследования. В данной работе приводятся данные, полученные в институте геологических наук им. К. И. Сатпаева МОН РК [5], опираясь на классификацию наноразмерных синтезированных «чистых» частиц углерода и кремнезёмов и различные схемы, полученные в содружестве с специалистами Института проблем горения КазНУ им. аль-Фараби РК. При исследовании природных объектов учитываются все известные изменения свойств (синтезированных и теоретически предсказанных) частиц в наночастицах.

Для исследования образцов нами были определено минимально необходимое количество методов исследования:

- вещество образца фиксировались оптической микроскопией.
- термогравиметрический анализ (ДТА, Q-1000/D, навеска 500 мг) – использовался для подтверждения наличия углеродистых частиц и выявления их различий.
- рентгенофазовый анализ (РФА, ДРОН-2) – применялся для определения фазового состава веществ, их сравнительного содержания в пробе.
- просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ, JEM – 100CX, сухое препарирование) использовалась для выявления наночастиц твердых углеродов, кремнезёмов, выявления их структурных параметров и одновременного сосуществования различных по морфоструктуре частиц.

«Сухое препарирование» – один из методов пробоподготовки вещества образцов с минимальным воздействием извне: дробление без растирания, исключение взаимодействия с растворителями и без искусственного создания различных условий для исследуемого вещества. В одинаковых условиях произведены съемки синтезированных частиц и частиц природных образцов. Преодолевая сложности фиксирования изображения, без видимого нами воздействия условий, существующих в нанозоне наблюдения ПЭМ, получены фотографии частиц образца «на просвет» (морфология и структура). Обработка результатов исследований проводилась единообразно.

Объекты исследования. Исследованы специально отобранные образцы на различных по степени метаморфизма углеродисто-кремнистых проявлениях (рисунок 1). К ним относятся месторождения (проявления) высокobarического, контактного, регионального, динамометаморфического и начальных стадий метаморфизма.

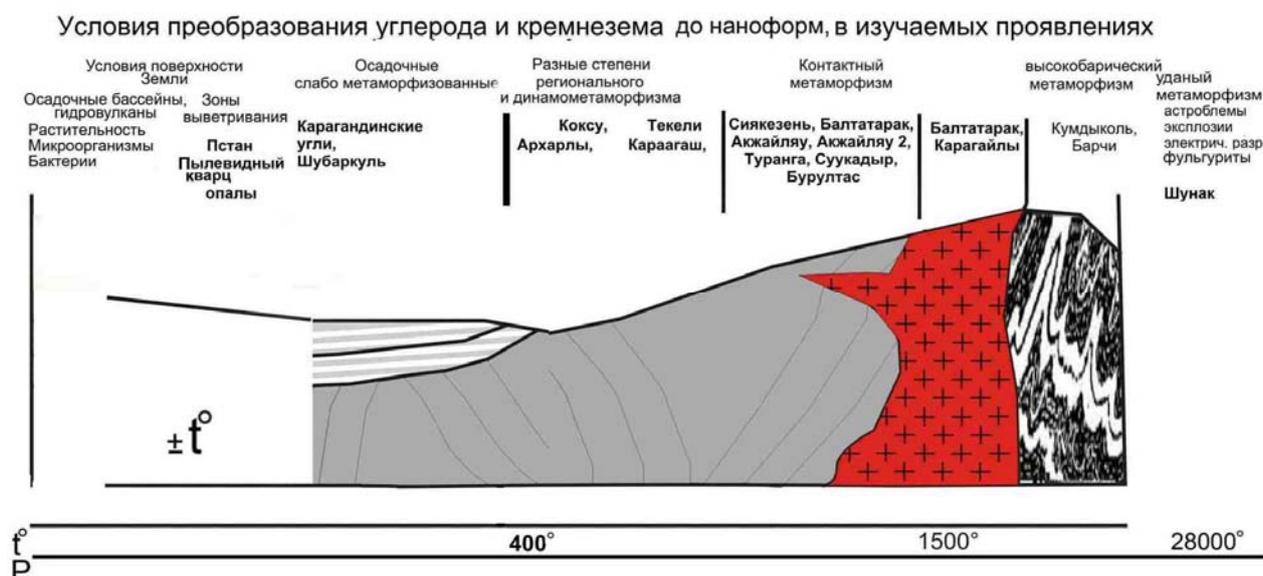


Рисунок 1 – Исследованные проявления различных метаморфических зон

Figure 1 – The investigated displays formed in various metamorphic zones

В предыдущих публикациях была приведена схема «иерархического строения нановещества» (рисунок 2) [6]. Исходя из этого построения, мы позволили себе выделить «первый круг» и назвать морфоструктуры, образованные на базе одного атома, «малыми формами».

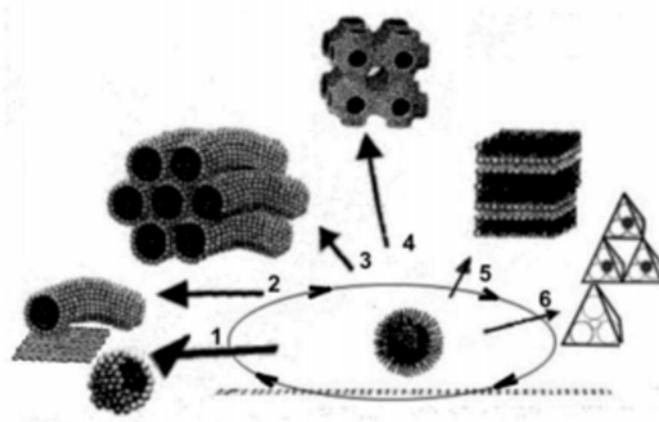


Рисунок 2 – Образование наночастиц по иерархической схеме [6]

Figure 2 – Formation nanoparticles under the hierarchical circuit [6]

На базе атома углерода, очевидно, формируются: фуллерен – округлая (полая) частица, графен – плоскость, образованная атомами углерода, одностенная нанотрубка – стенка трубки образована свернутым одним слоем графена [7]. Вероятно, к направлению 4 относится «дырчатый» (пористый) углерод, а к направлению 5 – слой углерода (графен) со слоями другой фазы. К направлению 6 можно отнести алмаз (нанокристалл диаманта...).

Минимальный «элемент» кремнезёма изначально состоит из двух и более химически разных атомов. Поэтому он не должен образовывать «малые формы». Согласно схеме, на базе молекул (вторая ступень развития [6]) формируются «более крупные формы». Поэтому была поставлена поэтапная задача. В первую очередь в природе нужно обнаружить только наноформы углерода.

Известно, что при синтезе, например, в пламенах образуется трудноразделимая смесь фуллеренов, нанотрубок, саж [8]. Поэтому прибегают к различным ухищрениям для стимулирования преимущественного формирования одного из компонент. Затем очищают, например, нанотрубки от металлов и саж. Но полного разделения вещества, без потери образовавшихся трубок, добиться сложно.

При рассмотрении иерархической схемы формирования наночастиц [9], очевидно, что простые формы образуются сильными химическими связями. Кластерные кристаллы и пористые образования – вероятно, занимают промежуточное положение, а жгуты и слоистые системы соединены, в основном, слабыми ванн-дер-ваальсовыми силами. Для их образования не нужны большие энергии и градиенты условий. Вероятно, поэтому в природных условиях в зоне выветривания, сформировавшиеся наноразмерные частицы, быстро образуют композитные образования. Другое дело – прочность этих соединений: сформировались они при образовании ковалентной связи или при слипании частиц под воздействием связи доменов.

Используемый нами просвечивающий электронный микроскоп (в образце отпрепарированном данным методом) способен зафиксировать синтезированные одностенные углеродные нанотрубки с видимым размером от 10 нм (рисунок 3а, б). Однако размер фуллерена C_{60} (около 1 нм) находится на пределе разрешения данного просвечивающего микроскопа. Его присутствие в веществе, как и одностенных углеродных нанотрубок можно обнаружить по различию химических связей в Раман-спектрах (рисунок 3с).

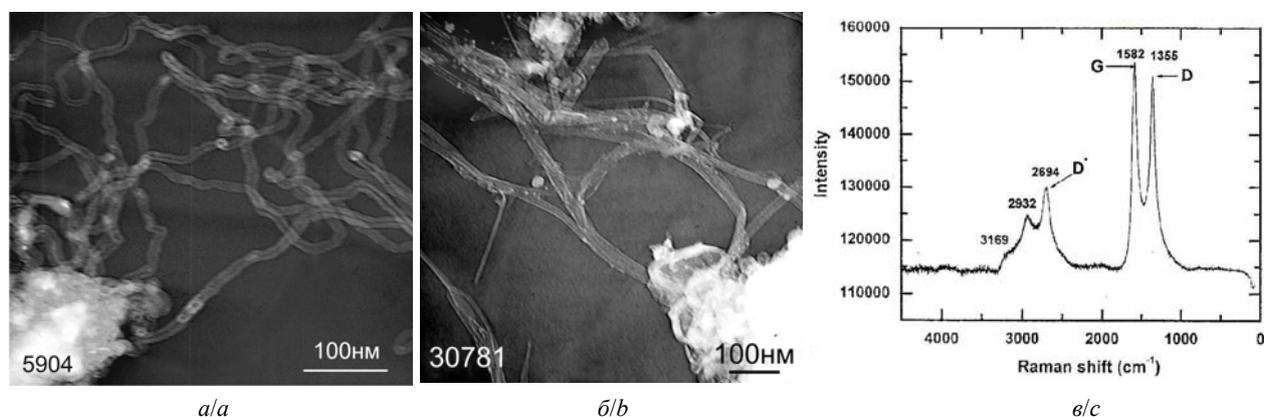


Рисунок 3 – ПЭМ фотографии искусственно полученных одностенных нанотрубок: коммерческий образец – *a*, эталонный образец к прибору – *б*.

Раман – спектр, полученный от одностенной нанотрубки на никелевой подложке [10] – *в*

Figure 3 – TEM photos it is artificial half-scientists one-wall nanotubes a commercial sample – *a*, a reference sample to the device – *b*. Raman – spectrum received from one-wall nanotubes on a nickel substrate [10] – *c*

По обе стороны от 1500 см^{-1} (по оси абсцис) расположены пики интенсивности, принадлежащие одностенной нанотрубке.

Кроме одиночных одностенных углеродных нанотрубок, в синтезированных образцах отмечены жгуты, состоящие из однослойных нанотрубок (рисунок 2, в направлении 3).

Возможно, слои графена, описанным ниже способом, могут образовывать графит. Это бы стало доказательством существования плоского «многослойного» углерода (рисунок 2, в направлении 5).

К «переходным формам», вероятно, можно отнести «самодостаточные кластеры» (рисунок 2, в направлении б). На ПЭМ снимках (рисунок 4) они имеют кристаллографически правильные проекции и не трансформируются в условиях наблюдения. Их видимые размеры находятся в пределах от 80 нм до 800 нм.

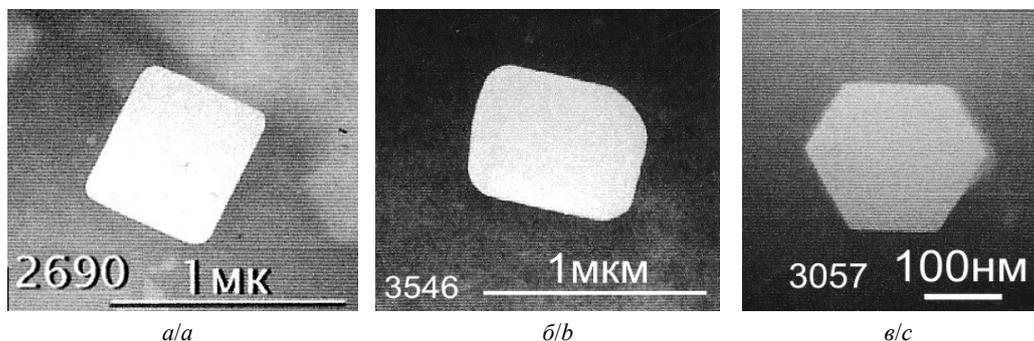


Рисунок 4 – ПЭМ фото. Частицы с правильными кристаллографическими проекциями

Figure 4 – TEM photos. Particles with correct crystallographic projections

Было предположено, что частичка на рисунке 4с может быть зародышем «графитовой розы» или кристалла микроразмерного алмаза [11].

Наличие слоёв может быть связано с катализаторами, энергетическим градиентом или рН, существующим в нанозоне при формировании наночастиц. Для формирования «малых» форм в нормальных условиях область роста находится в пределах термической досягаемости только некоторых приборов, использующих электрический разряд (дугу и плазмохимическое возбуждение, температуры около 3000–4000 °С [12]). Пока для многих видов синтеза условия для формирования «малых – одностенных» наночастиц создаются дополнительными условиями.

Результаты и обсуждения. В природных «лабораториях» воссоздаются различные условия, но они, как правило, нивелируются зоной выветривания. Для «чистоты эксперимента» обнаружения наночастиц в природных проявлениях отбирались пробы с максимально учитывающие свойства наноразмерных частиц. Методы исследования использовались те же, что и при исследованиях синтезированных объектов. Но этими методами и в указанных проявлениях (более 25^{ти}) зафиксировано образование только «крупных форм». Приведём примеры (согласно классификации наночастиц).

- Округлые частицы представляют самый многочисленный класс (рисунок 5а).

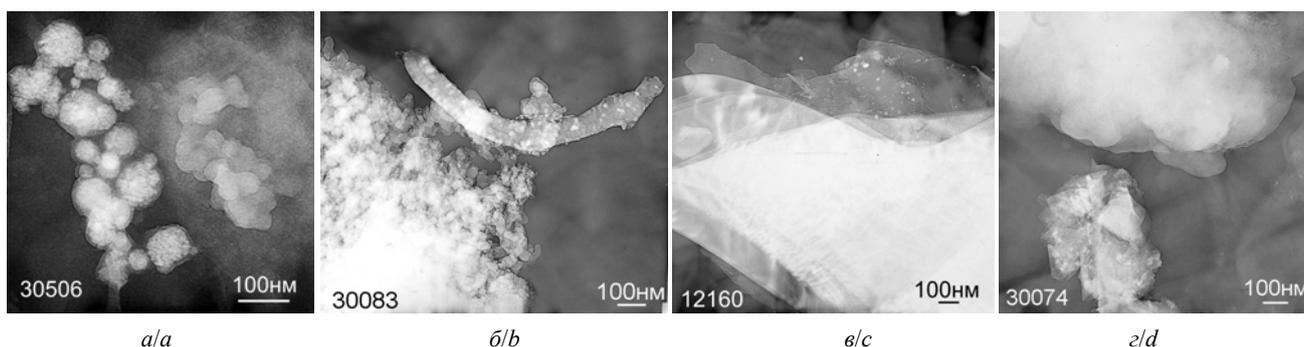


Рисунок 5 – ПЭМ фото округлых частиц.

Трёхмерные углеродные однородные (видимым диаметром около 60–80 нм) – а; графитоподобное вещество (проявление Текели) – б; пленка графена? (по структуре упорядоченности пленка двумерная) – в; «облачные» образования – г.

Figure 5 – TEM a photo round particles.

Three-dimensional carbon homogeneous (the seen diameter about 60–80 nanometers) – a; graphite - similar substance (display Tekeli) – b; a film graphen? (on structure of orderliness a film two-dimensional) – c; "cloudy" formations – d.

Их морфоструктура может быть различной. Видимые размеры в классе «округлые частицы» не опускаются ниже 10–20 нм. Как правило, частицы не гомогенны. (Рассматривались частицы и агрегаты без явной трансформации в ПЭМ).

Это могут быть: зональные округлые агломераты кристаллитов размером около 8–15 нм, имеющие общую оболочку (10–20 нм). Их дифракционная картина показывает наличие двух фаз в частице. Скопления мелких кристаллитов (5–10 нм), собранных в округлые образования, объединенные плоскостями – подложкой (30–100 нм). Частицы могут быть пористыми и однородными. Частицы опалов представлены сложными образованиями, в идеале – сферы в сферах. По работам Н. А. Шабановой (Новосибирск) в минимальном сферическом объеме содержится золь кремнекислоты. Все наблюдаемые частицы класса «округлые» можно отнести к «крупным формам» частиц.

– Для трубок и волокон часто поперечный размер составляет 8–100 нм (рисунок 5б). Трубчатые образования многослойны, и чаще сформированы свёрнутыми, далеко не всегда графитовыми (для углеродистых образований), плоскостями. В отличие от искусственных многостенных трубчатых структур природные углеродные частицы обычно не имеют четких границ. Трубчатые структуры, образованные кремнезёмом, обычно более крупные и имеют четкие боковые границы. При увеличении размеров удлиненных наночастиц и при недостаточной прочности материала, слагающего «стенки», образуются своеобразные арычки – провисание вовнутрь стенок трубчатой структуры (для препаратов ПЭМ это не связанная с подложкой сторона частицы). Возможно, эти «сложенные» структуры определяют понятие наноразмерная «лента». В природных условиях ленты в основном имеют графитовую или близкую к ней упорядоченность. Наблюдаемые удлиненные и трубчатые структуры явно относятся к «крупным формам».

– Часто отмечаются плёночные образования (рисунок 5в), имеющие достаточно крупные размеры «в плоскости», но наноразмерные в поперечнике. Плоскости – плёнки, образованные углеродом, имеют различные структурные упаковки, возможно часть из них состоит из графенов или, вероятнее, из графанов.

– Часто встречаются «облачные» образования (рисунок 5г). По определению они не имеют определённых размеров и являются конечным звеном распада или начальным образованием, формирующим частицы. Образования кремнезёмов обычно имеют более четкие контуры («облачные»), чем углеродистые («вуалевые»). Возможно, это связано с наличием в углероде более энергетически широких – «π» связей. По нашему мнению, в процессе формирования наночастиц из подобных облаков происходит выход /захват присутствующих примесей (в том числе металлов).

Все эти образования можно отнести к «крупным формам» частиц. Преимущественное формирование «крупных» систем подтверждается результатами моделирования [13]-[15].

В ходе работы были зафиксированы и другие «крупные формы», например, нурназены и «графитовые» частицы.

При исследовании коммерческой графитовой подложки для рентгеновских исследований были найдены «крупные» округлые частицы – нурназены, напоминающие фуллерен C₆₀. Видимый размер частиц 300–500 нм. Размер «связи» в ширину (видно три стороны 6-ти угольной призмы) около 25 нм, в длину 80–100 нм, видимое уширение на концах некоторых связей – 30–40 нм [16].

Нами отмечены в углеродных частицах «графитовые» структуры – это наноразмерные локальные изменения в упаковке слоев, вызванные внедрением примеси. Оно локально может привести к возникновению графитовой упорядоченности слоистой структуры. В дальнейшем возможна структуризация всей частицы подобно возникшей в нанозоне упорядоченности [17]. Если это положение подтвердится другими публикациями, то возможно, при подборе включений, можно будет воссоздавать многие требуемые структуры из близких по параметру веществ.

Заключение. Во время наших исследований углеродисто-кремнистых пород (исследованных указанными методами в данных проявлениях), в образцах не встречено «малых форм» углерода. Все структуры можно отнести к «крупным» наноформам, образующимся из молекул (по иерархической схеме).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Конеев Р.И. Современные вызовы и перспективы наноминералогии – нового направления минералогии // Материалы Международного минералогического семинара «Минералогические перспективы». – Сыктывкар, Республика Коми: Геопринт, 2011. – С. 18-24.
- [2] Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурное материаловедение. – М.: Академия, 2004. – 312 с.
- [3] Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов. – <http://thesaurus.rusnano.com/> (более 400 статей).
- [4] Мансуров З.А., Шабанова Т.А., Маруф Хигази, Бийсенбаев М.А., Мофа Н.Н., Мансурова Р.М. Морфоструктуры углеродных наночастиц различных химических процессов // Вестник КазНУ. Сер. химическая. – 2007. – № 1(45). – С. 384-389.
- [5] Отчеты, Фонды ИГН, госрегистр. № 0112РК00915(12г), 0115РК01059 (15г).
- [6] Шабанова Т.А. Схема образования морфоструктур частиц различного порядка (на примере углеродистых частиц) // Комплексное использование минерального сырья. – 2010. – № 2(269). – С. 102-113.
- [7] Мансуров З.А., Шабанова Т.А., Мансурова Р.М. Углеродные нанотрубки с неграфитовой структурой // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2005. – № 3(39). – С. 37-42.
- [8] Приходько Н.Г. Особенности образования фуллеренов и нанотрубок при горении углеводородов в электрическом поле // 8-ая интернациональная конференция "Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов". – Алматы, 2011. С. 378-388.
- [9] Шабанова Т.А. Морфоструктуры наноиндивидов конденсированных углеродных и оксиднокремнистых частиц // Горение и плазмохимия. – 2011. – Т. 9, № 1. – С. 51-58.
- [10] Liu Y., Pan Ch., Wang J. Raman spectra of carbon nanotubes and nanofibers prepared by ethanol flames // Materials science. – 2004. – Vol. 39. – P. 1091-1094.
- [11] Глаголев В.А., Левин В.Л., Шабанова Т.А., Котельников П.Е., Бекенова Г.К. Перспективы и парадоксы казахстанской наноминералогии // Доклады национальной академии РК. – 2006. – № 4. – С. 36-39.
- [12] <http://www.ngpedia.ru/id503437p1.html>
- [13] Lozovik Yu.E., Popov A.M. // Phys. Let. A. – 1994. – Vol. 189. – P. 127.
- [14] Scott L.T., Roelofs N.H. // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – Vol. 109. – P. 5461.
- [15] Моделирование образования углеродных наночастиц. <http://isan.troitsk.ru/old/eng/popov/node4.html>
- [16] Шабанова Т.А., Антонюк В.И., Левин В.Л., Котельников П.Е., Глаголев В.А., Мансурова Р.М. Структурная упорядоченность углеродистого вещества по данным электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа // Вестник КазНУ. Сер. химическая. – 2004. – № 4(36). – С. 451-455. Или – Шабанова Т.А., Глаголев В.А. Каркасная молекула гиперфуллера. // Известия НАН РК. Сер. геологии и технических наук. – 2012. – № 4. – С. 33-37.
- [17] Шабанова Т.А., Глаголев В.А. Зональная структуризация углерода // Известия НАН РК. Сер. геологии и технических наук. – 2016. – № 1. – С. 46-51.

REFERENCES

- [1] Konev R.I. Sovremennye vyzovy i perspektivy nanomineralogii – novogo napravlenija mineralogii // Materialy Mezhnunarodnogo mineralogicheskogo seminar «Mineralogicheskie perspektivy». Syktyvkar, Respublika Komi: Geoprint, 2011. P. 18-24.
- [2] Andrievskij R.A., Ragulja A.V. Nanostrukturnoe materialovedenie. M.: Akademiya, 2004. 312 p.
- [3] Slovar nanotehnologicheskikh i sviazannuch s nanotehnologijami terminov. <http://thesaurus.rusnano.com/> (bolee 400 statej).
- [4] Mansurov Z.A., Shabanova T.A., Maruf Higazi, Bijsenbaev M.A., Mofa N.N., Mansurova R.M. Morfostrukturnye uglerodnyh nanochastich razlichnyh himicheskikh processov // Vestnik KazNU. Ser. him. 2007. N 1(45). P. 384-389.
- [5] Otchety, Fondy IGN, gosregistr. № 0112RK00915(12g), 0115RK01059 (15 g).
- [6] Shabanova T.A. Shema obrazovaniya morfostruktur chastic razlichnogo porjadka (na primere uglerodistyh chastic) // Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ja. 2010. N 2(269). P. 102-113.
- [7] Mansurov Z.A., Shabanova T.A., Mansurova R.M. Uglerodnye nanotrubi s negrafitovoj strukturoj // Vestnik KazNU. Ser. him. 2005. N 3(39). P. 37-42.
- [8] Prihod'ko N.G. Osobennosti obrazovaniya fullerenov i nanotrubok pri gorenii uglevodородов v jelektricheskom pole // 8-intemacional'naja konferencija Perspektivnye tehnologii, oborudovanie i analiticheskie sistemy dlja materialovedeniya i nanomaterialov. Almaty, 2011. P. 378-388.
- [9] Shabanova T.A. Morfostrukturnye nanoindivudov kondensirovannyh uglerodnyh i oksidnokremnistyh chastic // Gorenje i plazmohimija. 2011. Vol. 9, N 1. P. 51-58.
- [10] Liu Y., Pan Ch., Wang J. Raman spectra of carbon nanotubes and nanofibers prepared by ethanol flames // Materials science. 2004. Vol. 39. P. 1091-1094.
- [11] Glagolev V.A., Levin V.L., Shabanova T.A., Kotel'nikov P.E., Bekenova G.K.. Perspektivy i paradoksy kazahstanskoj nanomineralogii // Doklady nacional'noj akademii RK. 2006. N 4. P. 36-39.
- [12] [12] <http://www.ngpedia.ru/id503437p1.html>
- [13] Lozovik Yu.E., Popov A.M.//Phys. Let. A. 1994. Vol. 189. P. 127.
- [14] Scott L.T., Roelofs N.H. // J. Am. Chem. Soc. 1987. Vol. 109. P. 5461.
- [15] Modelirovanie obrazovaniya uglerodnyh nanochastich. <http://isan.troitsk.ru/old/eng/popov/node4.html>

[16] Shabanova T.A., Antonjuk V.I., Levin V.L., Kotel'nikov P.E., Glagolev V.A., Mansurova R.M. Strukturnaja uporjadochennost' uglerodistogo veshhestva po dannym jelektronnoj mikroskopii i rentgenostrukturnogo analiza // Vestnik KazNU. Ser. him. 2004. N 4(36). P. 451-455. Ii: Shabanova T.A., Glagolev V.A. Karkasnaja molekula giperfullerena // Izvestija NAN RK. Ser. geologii i tehniceskikh nauk. 2012. N 4. P. 33-37.

[17] Shabanova T.A., Glagolev V.A. Zonal'naja strukturizacija ugleroda // Izvestija NAN RK. Ser. geologii i tehniceskikh nauk. 2016. N 1. P. 46-51.

Т. А. Шабанова, В. А. Глаголев

Қ. И. Сәтбаев атындағы геологиялық ғылымдар институты, Алматы, Қазақстан

**КРЕМНИЛІ ҚАРА ТАҚТАТАСТАР МЕН
ТАБИҒИ КӨМІРТЕГІНІҢ НАНОБӨЛШЕКТЕРІНІҢ ӨЛШЕМІ**

Аннотация. ДТА, РФА және ПЭМ әртүрлі метаморфоздық әдіспен заттық көрінісі зерттелді. Жалпы әдіспен жарық өткізгіш микроскоппен құрғақ дайындау арқылы зерттелген. Үлгіде аз кескін көміртегі кездеспейтіндігі зерттелген көміртекті – кремнилі таужынысы көрсетті. Базадағы бір атомнан калыптасқан (иерархиялық сұлба бойынша) аз кескін деп марфоқұрылымы аталды. Базалық аз мөлшердегі бұл молекула, барлық калыптасқан құрылымды ірі наноформаға жатқызуға болады. Үлкен көлемдегі C_{60} фуллерге ұқсаған, ірі доғал бөлшектері-нурназендер табылып, белгілі жіктелген наноформдар, зерттелген заттың үлгісінен табылды. Енгізілгеннен туындаған қоспа және локальді графитті қабатталған құрылым наноөлшемдік локальді өзгерісграфитті құрылымының көміртекті бөлшектерінде белгіленген. Осындай туындаған нанойақта одан әрі барлық құрылымдану үлгісіне сәйкес бөлшектенуі мүмкін.

Түйін сөздер: бір қабырғалы нанобөлшектер, иерархиялық моделі, "шағын нысандары".

**Publication Ethics and Publication Malpractice
in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan**

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

ISSN 2518-170X (Online), ISSN 2224-5278 (Print)

<http://geolog-technical.kz/index.php/kz/>

Верстка Д. Н. Калкабековой

Подписано в печать 15.02.2017.

Формат 70x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.

15,25 п.л. Тираж 300. Заказ 1.