

Оптический журнал

Оптическое материаловедение и технология
Optical materials and technology

DOI: 10.17586/1023-5086-2023-90-09-102-113

УДК 549.514.51, 620.3, 534.522

Исследование наноразмерного кварца шунгитовых пород

Никита Дмитриевич ШАРПАР¹✉, Анна Аркадьевна КОВАЛЬЧУК²,
Андрей Сергеевич ГОРЮНОВ³, Татьяна Анатольевна ЕКИМОВА⁴,
Наталья Николаевна Рожкова⁵

^{1, 2, 5}Институт геологии Карельского научного центра Российской академии наук, Петрозаводск, Россия

^{1, 4}Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

³Институт биологии Карельского научного центра Российской академии наук, Петрозаводск, Россия

¹sharpar99@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-9584-1878>

²kovalchuk_aa@krc.karelia.ru <https://orcid.org/0000-0002-9372-7326>

³goryunov@krc.karelia.ru <https://orcid.org/0000-0003-2532-1305>

⁴dery77@mail.ru <https://orcid.org/0009-0004-2113-1293>

⁵rozhkova@krc.karelia.ru <https://orcid.org/0000-0002-6398-9632>

Аннотация

Предмет исследования. Наноразмерный кварц, выделенный из кварцевых жил шунгитовых пород Карелии. **Цель работы.** Получение и исследование наночастиц кварца шунгитовых пород, сравнение их структурных и спектральных характеристик с характеристиками природного кварца традиционных месторождений для оценки применения в оптике и биомедицине. **Метод.** Исследуемые образцы из секущих шунгитовых пород кварцевых жил и образцы сравнения подготавливались одинаково: измельчались, промывались, переводились в дисперсию и центрифугировались. Порошки и конденсаты наночастиц кварца анализировались методами рентгеноструктурного анализа, комбинационного рассеяния света и сканирующей электронной микроскопии. Размер наночастиц кварца в водной дисперсии оценивался по данным динамического светорассеяния. **Основные результаты.** По данным рентгеноструктурного анализа кварц шунгитовых пород отнесен к низкотемпературному α -кварцу тетрагональной структуры (пространственная группа Р41212) и имеет близкий размер кристаллитов (меньше 100 нм). Определены параметры кристаллической решетки и области когерентного рассеяния жильного α -кварца шунгитовых пород после различных обработок исследуемых образцов (диспергирование, обработка водой, ультразвуком). Наночастицы кварца выделены и стабилизированы в водной дисперсии. Средний размер наночастиц кварца в водной дисперсии по данным динамического светорассеяния составляет $158,7 \pm 89,8$ нм. Это совпадает с размером частиц в пленках конденсата дисперсии, полученным методом сканирующей электронной микроскопии. Сравнение наноразмерного кварца шунгитовых пород с образцами традиционного кварцевого сырья методом комбинационного рассеяния света показало, что его отличительной особенностью является присутствие в образцах фазы графеноподобного углерода и воды. **Практическая значимость.** Полученные и исследованные в работе наночастицы кварца шунгитов — нового нетрадиционного источника кварцевого сырья, найдут применение в нанотехнологическом материаловедении для оптики, электроники, производства композиционных материалов и биомедицины.

Ключевые слова: жильный кварц шунгитовых пород, рентгеноструктурный анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния света, динамическое светорассеяние, сканирующая электронная микроскопия

Благодарность: экспериментальные исследования наноразмерного кварца выполнены в рамках государственных проектов КарНЦ РАН FWME-0222-2019-0065 и FMEN-2022-0006 (Г.АС.). Изучение водных дисперсий наночастиц кварца проводилось при финансовой поддержке РФФИ (20-53-04013) и УМНИК (№ 16796ГУ/2021).

Ссылка для цитирования: Шарпарь Н.Д., Ковалчук А.А., Горюнов А.С., Екимова Т.А., Рожкова Н.Н. Исследование наноразмерного кварца шунгитовых пород // Оптический журнал. 2023. Т. 90. № 9. С. 102–113. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2023-90-09-102-113>

Коды OCIS: 040.7480, 160.4236, 160.6030, 170.5660, 170.5810, 310.6860, 310.6870, 350.4990

Study of nanosized quartz of shungite rocks

NIKITA D. SHARPAR¹✉, ANNA A. KOVALCHUK², ANDREY S. GORYUNOV³,
TATYANA A. EKIMOVA⁴, NATALYA N. ROZHKOVA⁵

^{1, 2, 5}Institute of Geology of the Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk, Russia

^{1, 4}Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

³Institute of Biology of the Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk, Russia

¹sharpar99@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-9584-1878>

²kovalchuk_aa@krc.karelia.ru

<https://orcid.org/0000-0002-9372-7326>

³goryunov@krc.karelia.ru

<https://orcid.org/0000-0003-2532-1305>

⁴dery77@mail.ru

<https://orcid.org/0009-0004-2113-1293>

⁵rozhkova@krc.karelia.ru

<https://orcid.org/0000-0002-6398-9632>

Abstract

Subject of study. Nanoscale quartz isolated from quartz veins of shungite rocks of Karelia. **Aim of study.** Preparation and study of quartz nanoparticles from shungite rocks, comparison of their structural and spectral characteristics with the characteristics of natural quartz from traditional deposits to assess the use in optics and biomedicine. **Method.** The studied samples from the quartz veins cutting shungite rocks and the reference samples were prepared in the same way: crushed, washed, dispersed and centrifuged. Powders and condensates of quartz nanoparticles were analyzed by X-ray diffraction, Raman scattering and scanning electron microscopy. The size of quartz nanoparticles in aqueous dispersion was estimated from dynamic light scattering data. **Main results.** According to X-ray diffraction analysis, quartz of shungite rocks is classified as a low-temperature α -quartz of tetragonal structure (spatial group P41212) and has a crystallite size (less than 100 nm). The parameters of the crystal lattice and the coherent scattering region of the vein α -quartz of shungite rocks were determined after various treatments of the samples under study (dispersion, water treatment, ultrasound). Quartz nanoparticles are isolated and stabilized in aqueous dispersion. The average size of quartz nanoparticles in aqueous dispersion according to dynamic light scattering data is 158.7 ± 89.8 nm. This coincides with the particle size in the dispersion condensate films obtained by scanning electron microscopy. Comparison of nanoscale quartz of shungite rocks with samples of traditional quartz raw materials by Raman scattering showed that its distinctive feature is the presence of graphene-like carbon and water phases in the samples. **Practical significance.** The shungite quartz nanoparticles obtained and studied in the work, are a new unconventional source of quartz raw materials. It will find application in nanotechnology materials science for optics, electronics, composite materials production and biomedicine.

Keywords: vein quartz of shungite rocks, X-ray diffraction analysis, Raman spectroscopy, dynamic light scattering, scanning electron microscopy

Acknowledgment: experimental studies of nanosized quartz were carried out within the framework of the state projects of the Karelian Scientific Center of the RAS FWME-0222-2019-0065 and FMEN-2022-0006 (G.AS.). The study of aqueous dispersions of quartz nanoparticles was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research (20-53-04013) and UMNIK (№ 16796GU/2021).

For citation: Sharpar N.D., Kovalchuk A.A., Goryunov A.S., Ekimova T.A., Rozhkova N.N. Study of nanosized quartz of shungite rocks [in Russian] // Opticheskii Zhurnal. 2023. V. 90. № 9. P. 102–113. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2023-90-09-102-113>

OCIS codes: 040.7480, 160.4236, 160.6030, 170.5660, 170.5810, 310.6860, 310.6870, 350.4990

ВВЕДЕНИЕ

Сыревая база кварца России обширна и включает месторождения различных типов кварцев: пьезооптического, гранулированного, сливного, горного хрустала, прозрачного и молочно-белого жильного кварца. Среди природных минералов диоксид кремния обладает большим числом полиморфных разновидностей. На данный момент установлено и изучено более 12 видов SiO_2 . Низкотемпературный α -кварц — одна из разновидностей кремнезема, устойчивого при комнатной температуре [1].

В настоящее время диоксид кремния ($\alpha\text{-SiO}_2$) играет центральную роль в технологиях, включая волоконную оптику для коммуникаций, фотомаски, передающую оптику для ультрафиолетовых лазеров, тонкие пленки для рефлексивного (высоко передающего) покрытия для лазерной оптики [2].

Оптическая промышленность потребляет 10% мирового кварцевого сырья в виде кварцевого стекла (линзы для телескопов и оптических лабораторных приборов и др.) [3–7]. В качестве традиционного сырья для оптической промышленности в России используется жильный кварц ряда южноуральских и приполярноуральских месторождений.

Микросферы синтетического SiO_2 используются при создании систем пассивного радиационного охлаждения, где входят в состав гибридной пленки 3DPCA/ SiO_2 из ацетата целлюлозы [8]. Такая система имеет высокие значения среднего солнечного отражения (96%) и среднего коэффициента отражения инфракрасного излучения (95%).

В работе [9] частицы диоксида кремния размерами около 40–60 мкм смешивались с материалами, используемыми для 3D печати. В результате наблюдалось резкое повышение показателя преломления и снижение коэффициента поглощения. Данный метод может использоваться для увеличения эффективности терагерцовых компонентов, изготовленных на 3D принтере.

Кварц также применяется для создания различных мембран. В недавнем исследова-

нии [10] было использовано покрытие NM88B ($\text{NH}_2\text{-MIL-88B}$) на кварцевой пленке, что позволило получить самоочищающуюся мембрану. Такая структура имеет низкое энергопотребление, высокую прочность и является эффективным средством для очистки воды от нефтепродуктов.

Наличие пьезоэлектрического эффекта кварца позволяет использовать его для создания камертона, который работает как резонансный акусто-электрический преобразователь. С его помощью можно обнаружить слабое photoакустическое возбуждение, поэтому он применяется в датчиках, основанных на photoакустической спектроскопии с кварцевым усилением [11]. Такие датчики являются эффективным средством для мониторинга газов в окружающей среде, измерения промышленных, городских и сельских выбросов, а также для обнаружения важных для медицины молекул [12].

Развитие нанотехнологии значительно повысило интерес к кремнеземным материалам нанометрового размера в связи с их потенциальным применением во многих областях для создания материалов с комплексом новых свойств, отличных от свойств объемных материалов с тем же химическим составом. В последние годы было проведено множество исследований аморфного кремнезема, агрегата/агломерата наночастиц (НЧ) кремнезема. Однако получение НЧ кварца со стабильными размерными и структурными параметрами является нетривиальной задачей [13, 14].

Новые применения находит наноразмерный кварц и в медицине. В статье [15] НЧ кварца, помещенные на поверхность углеродного волокна, усиливают межфазные связи между углеродным волокном и молочной кислотой. Такой каркас может обеспечить подходящее микроокружение для роста и пролиферации клеток, что делает наноразмерный кварц перспективным материалом в инженерии костной ткани. Поэтому исследование наноразмерного кварца, полученного из нетрадиционного природного сырья, является важной научной и практической задачей.

Наночастицы кварца, выделенного из шунгитовых пород, были опробованы в качестве модификатора при наноструктурировании поверхности поляризационных пленок йодсодержащего поливинилового спирта. Наночастицы осаждались в вакууме лазерным способом на поверхность пленок и ориентировались в электрическом поле. В спектральной области длин волн 400–750 нм пленки обеспечивают пропускание параллельной компоненты света на уровне 55–70%, позволяют повысить поверхностную механическую прочность и микротвердость, а также получить функциональные свойства, требуемые для лазерных систем коррекции аберраций, дисплейной и биомедицинской техники [16].

Наиболее технологичными и безопасными для биомедицины являются дисперсии НЧ в воде. Нами получены НЧ кварца в водной дисперсии, выбран оптимальный режим, обеспечивающий их устойчивость и воспроизведимость структурных и физико-химических свойств наноразмерного кварца. При этом НЧ сохраняют устойчивость без использования поверхностно-активных веществ [17]. Эти дисперсии, полученные методами «зеленой химии», удовлетворяют требованию стандартизации физико-химических свойств наноматериалов для использования в биомедицине. Начаты работы по исследованию НЧ кварца в белковых растворах. Установлено, что мощность слоя белковой короны составляет 28–33 нм для НЧ кварца в зависимости от концентрации белка [18].

Во всех перечисленных выше областях предъявляются повышенные требования к структурной однородности, дисперсности и чистоте кварцевого сырья. В настоящее время в оптических приборах в основном используется синтетический кварц, так как большинство природных кристаллов имеет примеси и дефекты [19]. В связи с этим актуальны поиск новых источников кварцевого сырья, получение особо чистого кварца из природного кварцевого сырья, а также — синтез искусственного кварца.

Основным минералом шунгитовых пород является кварц, как было показано методами рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализа [20–23]. Содержание SiO_2 во всех текстурах шунгитовых пород различных месторождений было установлено

методом рентгенофлуоресцентного анализа (массивная текстура: 44,11–88,37 мас %, прожилковая текстура: 37,60–56,50 мас %, брекчевая текстура: 33,86–84,21 мас %) [24].

Несмотря на то, что шунгитовые породы считаются нетрадиционным кварцевым сырьем, в Институте геологии Карельского НЦ РАН был разработан экологически безопасный, относительно дешевый и простой метод получения чистого порошка α -кварца с размерами частиц 50–200 нм в водных дисперсиях [17].

Наночастицы кварца при конденсации из водной дисперсии образуют пленки. Исследование физико-химических свойств вновь полученных наноструктурированных объектов с использованием спектральных и оптических методов приведено в настоящей работе.

Целью работы, результаты которой изложены в настоящей статье, являются получение и исследование НЧ кварца шунгитовых пород, сравнение их структурных и спектральных характеристик с характеристиками природного кварца традиционных месторождений для оценки применения в оптике и биомедицине.

МАТЕРИАЛЫ

Объектом исследования является жильный кварц, или кварц второй морфологической разновидности, шунгитовых пород Максовского месторождения. Кварц данного месторождения образовывался в гидротермальных условиях, следовательно, в его структуре может находиться связанная вода [25].

Образцы отбирались вручную на месторождении из секущих шунгитовые породы кварцевых жил мощностью 10–15 см. Содержание SiO_2 в исходных образцах составляло 98,82%. Исследовались три порошковые пробы кварца, обработанные различными способами.

Отобранные куски кварца измельчались в агатовой ступке, а затем в керамическом истирателе до порошкового состояния — проба Q_{orig} . Затем исходный порошок многократно промывался дистиллированной водой для удаления растворимых примесей и высушился на фильтре — проба Q_{proc} . Из порошка с фильтра при обработке кварца в воде была получена дисперсия на ультразвуковом диспергаторе УЗ-22М при частоте 22 кГц.

В работе исследовались частицы, выпавшие в осадок после центрифugирования и удаления надосадочной жидкости — проба Q_{sed} . Наночастицы в надосадочной жидкости анализировались методом динамического рассеяния света (ДРС). Из дисперсии капельным методом были получены пленки, которые затем конденсировались на стеклянных подложках. Форма, размер частиц и агрегатов анализировались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

В качестве объектов сравнения использованы образцы, изученные ранее (жильный кварц М-00 и М-121) [24], и образцы хорошо описанного в литературе кварца гидротермального генезиса — горный хрусталь и жильный кварц Приполярного Урала [26–28]. Все эти образцы подготовлены аналогично исследуемому кварцу шунгитовых пород (измельчение в керамическом истирателе, промывка водой, перевод в дисперсию, центрифугирование). Определить размеры частиц жильного кварца и горного хрусталия методом ДРС без модификации поверхности кристаллического кварца не представляется возможным, поскольку частицы оседают.

МЕТОДЫ

Однородность фазового состава образцов кварца определялась методом РФА. Метод РСА позволил определить кристаллографические параметры (периоды (a, b, c) и объем (V) элементарной ячейки, размер области когерентного рассеяния (ОКР) и индекс кристалличности (ИК)). Область когерентного рассеяния рассчитывалась по формуле Дебая–Шеррера [29]. Индекс кристалличности определялся из интенсивности квинтиплетного пика с индексами отражения (212) в области углов $2\theta \approx 67, \dots, 69^\circ$ [30].

Рентгенографирование выполнялось на автоматическом дифрактометре ARL X'TRA (*Thermo Fisher Scientific*) в интервале углов $2\theta = 5\text{--}75^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ на $\text{CuK}\alpha$ излучении. Полученные дифракционные картины обрабатывались и анализировались при использовании пакета прикладных программ WinXRD, ICDD (DDWiew2008).

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) оценивались состав и структура образцов. Спектры получены на

дисперсионном спектрометре *Nicolet Almega XR* (*Thermo Scientific*), снабженным микроскопом *Olympus* серии BX. Ширина спектрального окна $350\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$, длина волны излучения 532 нм . Обработка спектров проводилась с использованием программного комплекса *Omnic*.

Для оценки размеров полученных частиц (средний размер, распределение частиц по размерам), а также характеристики устойчивости дисперсных систем (дзета-потенциал и индекс полидисперсности PdI) использовался метод ДРС, реализованный с помощью анализатора частиц *Zetasizer Nano ZS DLS* (*Malvern*), оснащенного He-Ne лазером с длиной волны излучения 633 нм , угол рассеяния 173° .

Методом СЭМ изучена микроструктура образцов. Исследование проводилось на сканирующем электронном микроскопе VEGA 11 LSH (*Tescan*) с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 350.

РЕЗУЛЬТАТЫ

По результатам качественного фазового анализа показано, что все образцы являются однодифазными и представляют собой α -кварц.

Для РСА и расчета параметров кристаллической решетки в качестве эталона были использованы параметры α -кварца из международной базы данных ICSD [30]. Результаты РСА представлены в табл. 1.

Как видно из таблицы, параметры кристаллической решетки и размеры кристаллитов трех образцов после различных обработок аналогичны значениям параметров кварцев гидротермального генезиса и образцов, исследованных ранее. Кроме того, эти показатели, а также ИК находятся в соответствии с ранее опубликованными данными [25, 32]. Индекс кристалличности исследуемых образцов после различных обработок меньше, чем у образцов сравнения (М-00, М-121), это означает, что кристаллиты в обработанных образцах более разориентированы. Значительное уменьшение ИК наблюдается у частиц кварца после водной дисперсии Q_{sed} , которые имеют также наименьшее значение ОКР, соответствующее среднему размеру кристаллита (табл. 1).

На рис. 1 представлены спектры КРС и оптические изображения исследуемых порошков кварцев. Оптические изображения получены

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки, ОКР и ИК исследуемых образцов**Table 1.** Crystal lattice parameters, coherent scattering regions, and crystallinity index of the studied samples

Образцы кварца	α -кварц (эталон)	Q_{orig}	Q_{proc}	Q_{sed}	Образцы сравнения			
					М-00	М-121	Жильный кварц	Горный хрусталь
$a = b$, Å	4,9138(9)	4,9136(4)	4,9137(1)	4,9134(9)	4,9137 (2)	4,9135 (1)	4,9136 (7)	4,9140 (1)
c , Å	5,4057(2)	5,4051(8)	5,4049(8)	5,4053(5)	5,4055 (3)	5,4050 (2)	5,4053 (4)	5,4056 (1)
V , Å ³	113,04	113,02	113,02	113,01	113,04	113,01	113,02	113,04
ОКР, Å	–	$76,4 \pm 5,0$	$77,6 \pm 5,0$	$58,3 \pm 5,0$	$63,9 \pm 5,0$	$74,5 \pm 5,0$	$92,1 \pm 5,0$	$83,9 \pm 5,0$
ИК	–	$7,3 \pm 0,01$	$7,3 \pm 0,01$	$4,4 \pm 0,01$	$7,9 \pm 0,01$	$7,9 \pm 0,01$	$8,7 \pm 0,01$	$7,3 \pm 0,01$

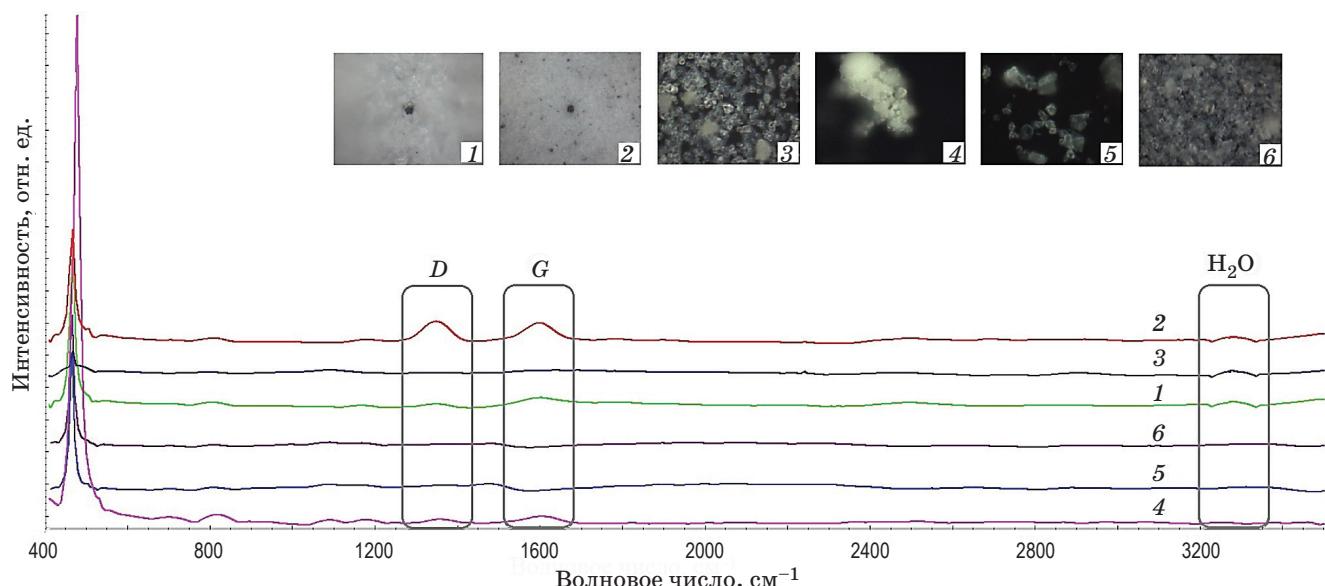


Рис. 1. Спектры КРС порошков кварца и их изображения, увеличение $1000\times$. 1 — Q_{orig} , 2 — Q_{proc} , 3 — Q_{sed} , 4 — М-00, 5 — горный хрусталь, 6 — жильный кварц (Полярный Урал). Для сравнения интенсивность спектров 1, 2, 3, 5, 6 увеличена в 3 раза

Fig. 1. Raman spectra of quartz powders and their images $1000\times$ magnification. (1) Q_{orig} , (2) Q_{proc} , (3) Q_{sed} , (4) М-00, (5) rock crystal, (6) vein quartz (Polar Urals). For comparison, the intensity of spectra 1, 2, 3, 5, 6, is increased by 3 times

с помощью встроенного микроскопа *Olympus* серии BX при одинаковом увеличении. Видно, что исследуемые образцы отличаются по форме и размеру кварцевых зерен.

Согласно полученным спектрам КРС основным компонентом является кристаллический α -кварц, о чем свидетельствует пик в диапазоне волновых чисел 460 – 480 cm^{-1} . Он хорошо выражен у всех образцов, что подтверждают результаты РФА. Кроме того, в спектрах также присутствуют пики в области волновых чисел 1330 и 1590 cm^{-1} , характерные для D - и G -пиков углерода (рис. 1).

Однако их наличие наблюдается только у кварцев шунгитовых пород. В образцах кварца Приполярного Урала данные полосы отсутствуют.

G -линия в исследуемых образцах сдвинута в область больших волновых чисел (более 1610 cm^{-1}), что может быть связано с наличием в структуре воды. Пик, соответствующий валентным ОН-колебаниям в сетке связей молекул воды в области 3200 cm^{-1} , совмещается с G -пиком. В исходном природном жильном кварце М-00 G -полоса также смещена — 1605 cm^{-1} .

Иногда углерод проявляется в виде второй гармоники (2700 см^{-1}). Интенсивность этого пика зависит от числа графеновых слоев в материале [33]. У всех исследуемых образцов данная полоса отсутствует.

Отношение интенсивностей D - и G -пиков (ID/IG) позволяет охарактеризовать степень упорядоченности углерода. Для углерода кварца исходного образца это соотношение составляет 0,60, что близко к значению углерода в породе М-00 — 0,67. Для обработанного водой — 1,11, и только после дисперсии ID/IG в пробе Q_{sed} уменьшается до 0,43, что свидетельствует об упорядоченности углерода кварца.

Ранее было показано [23], что для образцов шунгитового углерода при отношении $ID/IG > 1$ характерно образование трехмерной сетки, а при $ID/IG < 1$ — пленки. При обработ-

ке кварца сохраняется пленочный двумерный углерод и увеличивается его упорядоченность в пробе Q_{sed} .

Наличие пика на 3290 см^{-1} означает, что в структуре обработанных образцов присутствует вода. Из рис. 1 видно, что данная линия отсутствует у образцов Приполярного Урала.

По результатам спектроскопии КРС была составлена таблица, содержащая параметры спектров КРС исследуемых образцов, образцов сравнения и данные из базовой библиотеки RRUFF *Raman Minerals* (табл. 2).

Анализ спектров КРС показал, что структура исследуемого кварца совпадает с кварцем, изученным ранее (М-00). Но в структуре исследуемых наноразмерных образцов присутствует вода. Эти порошки могут быть легко переведены в водную дисперсию, из которой

Таблица 2. Параметры КРС спектров исследуемых образцов
Table 2. Parameters of the Raman scattering spectra of the studied samples

Образец	Линии кварца		Линии углерода		Пик воды	
	Волновые числа основных пиков, см^{-1}	Полуширина пика, см^{-1}	Волновое число, см^{-1}		ID/IG	Около 3200 , см^{-1}
			D	G		
Q_{orig}	367	50	1354	1596	0,6	3279
	421	30				
	462	14				
Q_{proc}	363	64	1343	1593	1,11	3279
	421	29				
	462	18				
Q_{sed}	360	47	1339	1641	0,43	3279
	428	23				
	461	11				
М-00	351	4	1354	1596	0,67	3233
	401	14				
	466	12				
Жильный кварц	348	12	—	—	—	—
	422	12				
	462	11				
Горный хрусталь	361	62	—	—	—	—
	436	56				
	462	11				
Quartz (<i>synthetic</i>)	354	11	—	—	—	—
	396	10				
	464	11				
Quartz (<i>Spruce Claim, King County, Washington, USA</i>)	354	8	—	—	—	—
	395	12				
	463	11				

при осаждении на стеклянную подложку при комнатной температуре были получены пленки.

Для пленки Q_{sed} была построена карта спектров КРС (рис. 2). Все приведенные спектры качественно похожи, что говорит об однородности полученной пленки. На карте (рис. 2б, г), как и на спектре пробы Q_{sed} (рис. 1), присутствуют линии кварца, углерода и воды.

Изменение цвета на рис. 2в свидетельствует о небольшой неоднородности нашей пленки. Но по полученным спектрам (рис. 2г) не удалось установить причину ее появления.

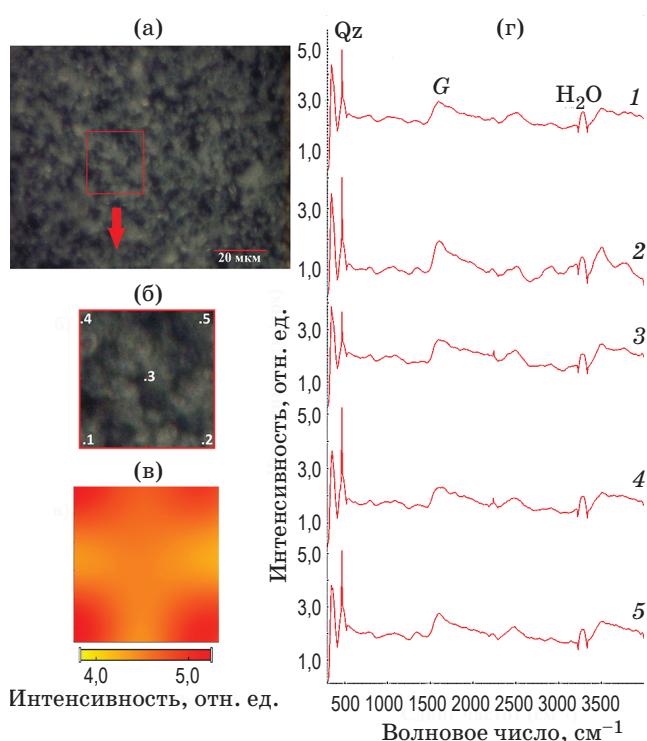


Рис. 2. Карта КРС спектров пленки Q_{sed} . Шаг — 26 мкм. Изображение пленки Q_{sed} , увеличение $1000\times$ (а), участки картирования спектров КРС (б), карта КРС абсолютной интенсивности полосы 460 cm^{-1} , свидетельствующая об однородности состава пленки (в), спектры КРС, зарегистрированные на участках картирования 1–5 (г). Q_z — пик кварца, G — пик углерода, H_2O — пик воды

Fig. 2. Map of Raman spectra for the film of Q_{sed} . The step is 26 μm . (a) The image of the film Q_{sed} ($1000\times$ magnification), (b) the points of removal of the Raman spectra, (c) the Raman map of the absolute intensity of the band 460 cm^{-1} , indicating the uniformity of the composition of the film, (d) the Raman spectra in the points of removal areas (1–5). Q_z is quartz line, G is carbon line, H_2O is water line

Согласно ДРС средний размер частиц в суспензии с меньшим содержанием порошка оказался наибольшим (от $116,9 \pm 0,7$ до $121,3 \pm 2,4$ нм). При этом они характеризуются наибольшей устойчивостью, о чем свидетельствуют значения дзета-потенциала — $25,4 \pm 1,4$ мВ. Для сравнения: в суспензиях при увеличении содержания порошка размер частиц составляет $83,1 \pm 1,2$ нм, а дзета-потенциала — $21,2 \pm 1,3$ мВ.

Индексы полидисперсности всех суспензий имеют близкие значения $(0,16–0,18) \pm 0,1$. Поскольку PdI характеризует однородность дисперсии — отклонение от среднего размера частиц, то можно заключить, что все дисперсии НЧ кварца достаточно однородны.

Все полученные дисперсии имели нейтральное значение pH (6,9–7,2), что важно для биологически активных сред.

На рис. 3 приведены данные распределения количества частиц по размерам надосадочной жидкости, полученные методом ДРС.

Максимумы распределения всех исследуемых дисперсий лежат в диапазоне $158,7 \pm 89,8$ нм. В отдельных измерениях наблюдаются малоинтенсивные пики, соответствующие частицам размером около 36 нм. Это подтверждает рис. 4 при определении

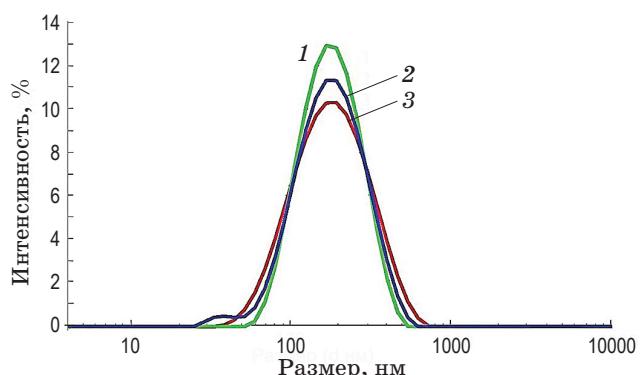


Рис. 3. Распределение относительной интенсивности рассеянного света по размерам частиц при концентрации НЧ кварца в водной дисперсии 0,85 (1), 0,72 (2), 0,37 (3) мг/мл (25°C , pH = 6,9). Максимумы распределения (нм) — $36,7 \pm 5,4$, $158,7 \pm 89,8$

Fig. 3. Distribution of the relative intensity of scattered light by particle size at a quartz nanoparticles concentration in an aqueous dispersion of (1) 0.85, (2) 0.72, (3) 0.37 mg/ml (25°C , pH = 6.9). Distribution maxima (nm) are 36.7 ± 5.4 and 158.7 ± 89.8

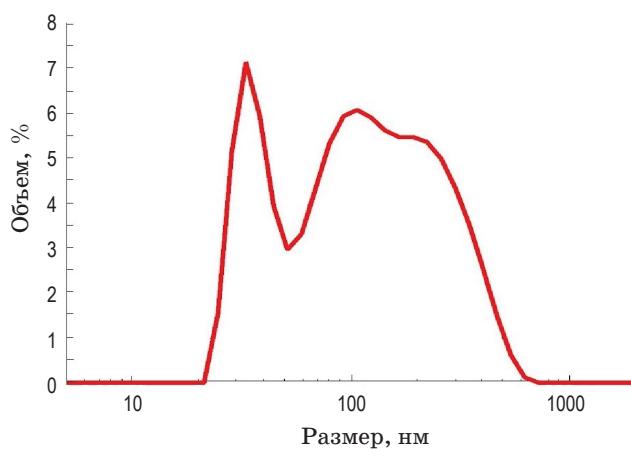


Рис. 4. Распределение относительного объема НЧ по их размерам в водной дисперсии (25 °C, pH = 6,9). Максимумы распределения (нм) — 36,7 ± 5,4, 103,0 ± 35,80, 264,0 ± 90,0

Fig. 4. Size distribution of relative volume of quartz nanoparticles in aqueous dispersion (25 °C, pH = 6.9). Distribution maxima (nm) are 36,7 ± 5,4, 103,0 ± 35,80, 264,0 ± 90,0

относительного объема частиц в дисперсии, имеющих соответствующие размеры.

Методом СЭМ получены изображения частиц, обработанных образцов кварца (рис. 5), позволившие охарактеризовать форму и размеры частиц, а также их изменение при обработке.

В исходном образце (рис. 5а) кварц представлен большими угловатыми зернами с размерами до 10 мкм. Но есть и скопления небольших частиц с диаметром около 60 нм.

После обработки водой (рис. 5б) наблюдаются более однородные по размеру частицы, образующие агрегаты. Их размеры уменьшились до 2 мкм, преобладают частицы окатанной формы. Размер отдельных частиц составляет 50 нм.

Частицы в пленке Q_{sed} (рис. 5в) агрегируют с образованием цепочек. Появляются большие агрегаты до 400 нм. Диаметр отдельных частиц составляет 2–50 нм.

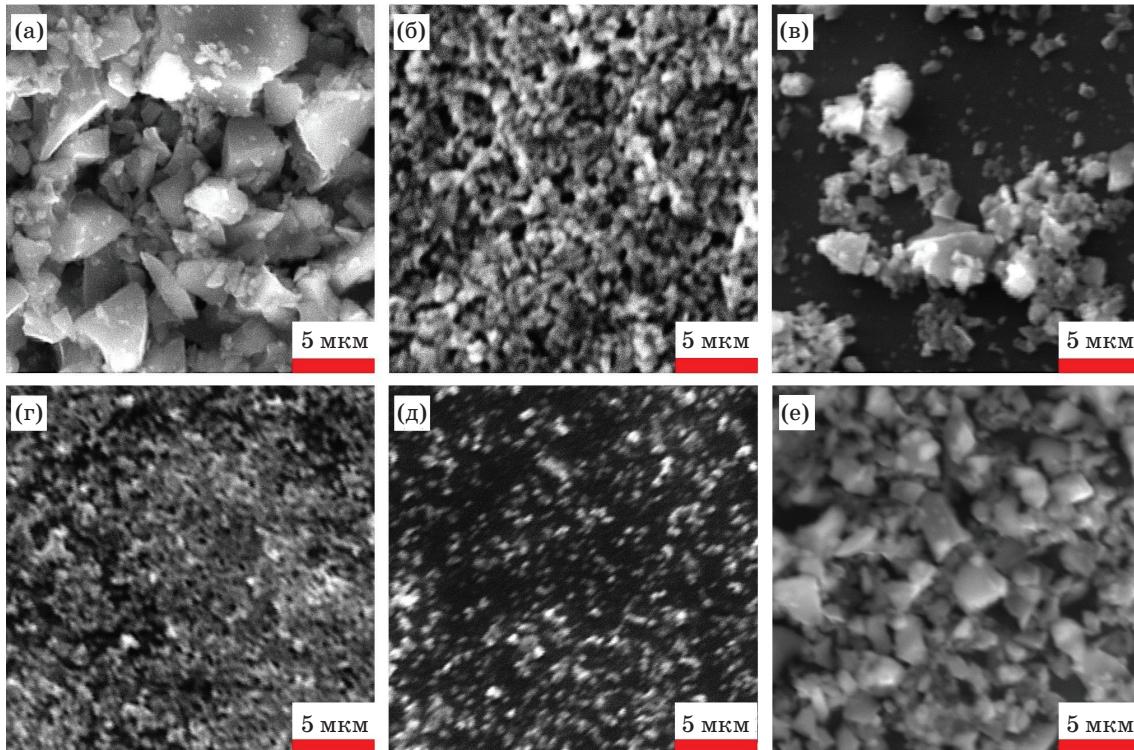


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки частиц кварца в исследуемых образцах Q_{orig} (а), Q_{proc} (б), Q_{sed} (в) и в пленках, полученных из водных дисперсий с концентрацией НЧ кварца 0,65 мг/мл (г), 0,012 мг/мл (д), а также образца кварца Приполярного Урала (е)

Fig. 5. Electron microscopic images of quartz particles in the studied samples (a) Q_{orig}, (b) Q_{proc}, (b) Q_{sed} and in films obtained from aqueous dispersions with a concentration of quartz nanoparticles of (г) 0.65 mg/ml, (д) 0.012 mg/ml, as well as (е) a sample of quartz from the Circumpolar Urals

Также были проанализированы 2 пленки, полученные из дисперсий с концентрацией НЧ кварца 0,65 (рис. 5г) и 0,012 мг/мл (рис. 5д). Первая из них (рис. 5г) напоминает мембрану, образованную частицами правильной формы. На поверхности встречаются окружные поры диаметром около 40 нм. На рис. 5д видны частицы размером около 30–40 нм, которые агрегируют в небольшие цепочки.

В образце сравнения (рис. 5е), как и в исходном образце, кварц представлен большими угловатыми зернами. Их размер составляет 2–5 мкм. Также есть небольшие частицы с диаметром около 500 нм.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе кварц шунгитовых пород впервые использован для получения устойчивых дисперсий НЧ кварца в воде. Показано, что структурные параметры полученных образцов наноразмерного кварца в пределах погрешностей сопоставимы с параметрами образцов традиционного кварцевого сырья При-

полярного Урала (горный хрусталь и жильный кварц) гидротермального генезиса и эталонных образцов низкотемпературного α -кварца.

В образцах α -кварца шунгитов обнаружено уменьшение ИК и размера кристаллитов при выделении НЧ из водной дисперсии. Это может свидетельствовать о большей разориентированности кристаллитов в кварце шунгитов по сравнению с образцами гидротермального генезиса. Кроме того, по данным спектроскопии КРС в структуре кварца шунгитовых пород в отличие от образцов сравнения присутствуют связанная вода и графеноподобный углерод.

Благодаря стабилизирующей роли графеноподобного углерода НЧ кварца устойчивы в воде и по данным ДРС имеют средний размер 158 ± 90 нм. При этом определяются также фракции частиц меньшего размера, что согласуется с размерами частиц кварца 20–50 нм, определенными методом СЭМ в пленках, осажденных из дисперсии.

Наночастицы кварца в водной дисперсии представляют интерес в оптике для модификации поверхности материалов и в биомедицине.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Дышекова А.Х., Кармоков А.М. Структурные изменения при полиморфных α – β фазовых переходах в кварце // Изв. Кабардино-Балкарского научного центра РАН. 2017. № 5. С. 9–13.
Dyshekova A.H., Karmokov A.M. Structural changes in polymorphic α – β phase transitions in quartz [in Russian] // Izvestiya Kabardino-Balkarian Scientific Center of the RAS. 2017. № 5. P. 9–13.
2. Wright A.C. Defect-free vitreous networks: The idealised structure of SiO_2 and related glasses // Defects in SiO_2 and related dielectrics: Science and technology / NATO Science Series. 2000. V. 2. P. 1–35. https://doi.org/10.1007/978-94-010-0944-7_1
3. Vlasova K.V., Konovalov A.N., Makarov A.I., et al. Synthetic crystalline quartz as an optical material for power optics // Radiophys. and Quantum Electron. 2019. V. 62. № 6. P. 439–446. <https://doi.org/10.1007/s11141-019-09989-4>
4. Sampaolo A., Menduni G., Patimisco P., et al. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy for hydrocarbon trace gas detection and petroleum exploration // Fuel. 2020. V. 277. P. 118118. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118118>
5. Mao N., Tang Y., Jin M., et al. Nonlinear wavefront engineering with metasurface decorated quartz crystal // Nanophotonics. 2022. V. 11. № 4. P. 797–803. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2021-0464>
6. Naftaly M., Gregory A. Terahertz and microwave optical properties of single-crystal quartz and vitreous silica and the behavior of the boson peak // Appl. Sci. 2021. V. 11. P. 6733. <https://doi.org/10.3390/app11156733>
7. Sergeev V.P., Ovchinnikov S.V., Kalashnikov M.P., et al. The optical and mechanical properties of quartz glass with nanocomposite coatings based on Al-Si-N and In-Sn-O // AIP Conf. Proc. 2022. <https://doi.org/10.1063/5.0085024>
8. Xiang B., Zhang R., Luo Y., et al. 3D porous polymer film with designed pore architecture and auto-deposited SiO_2 for highly efficient passive radiative cooling // Nano Energy. 2021. V. 81. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105600>
9. Peng H.-Y., Wei Y.-A., Hsu Y.-C., et al. Complex optical properties of polymeric composite materials mixed with quartz powder and investigated by THz time-domain spectroscopy // Opt. Mater. Exp. 2022. V. 12. № 1. P. 22–23. <https://doi.org/10.1364/OME.442626>
10. Xie A., Wu Y., Liu Y., et al. Robust antifouling NH2-MIL-88B coated quartz fibrous membrane for efficient gravity-driven oil–water emulsion separation // J. Membrane Sci. 2022. V. 644. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.120093>
11. Patimisco P., Scamarcio G., Tittel F.K., et al. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy: A review // Sensors. 2014. V. 14. № 4. P. 6165–6206. <https://doi.org/10.3390/s140406165>
12. Sgobba F., Sampaolo A., Patimisco P., et al. Compact and portable quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy sensor for carbon monoxide environmental monitoring in urban areas // Photoacoustics. 2022. V. 25. № 10. <https://doi.org/10.1016/j.pacs.2021.100318>
13. Bertone J.F., Cizeron J., Wahi R.K., et al. Hydrothermal synthesis of quartz nanocrystals //

- Nano Lett. 2003. V. 3. № 5. P. 655–659. <https://doi.org/10.1021/NL025854R>
14. Zhu Y., Yanagisawa K., Onda A., et al. The preparation of nano-crystallized cristobalite under hydrothermal conditions // J. Mater. Sci. 2005. V. 4. P. 3829–3831. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-2551-1>
15. Feng P., Jia J., Peng S., et al. Transcrysalline growth of PLLA on carbon fiber grafted with nano-SiO₂ towards boosting interfacial bonding in bone scaffold // Biomat. Res. 2022. V. 26. <https://doi.org/10.1186/s40824-021-00248-0>
16. Каманина Н.В., Лихоманова С.В., Рожкова Н.Н. Поляризационные пленки для видимого диапазона спектра сnanoструктурированной поверхностью на основе наночастиц кварца // Патент РФ № 2697413. Бюл. 2019. № 23. Kamanina N.V., Likhomanova S.V., Rozhкова N.N. Polarizing films for the visible range of the spectrum with a nanostructured surface based on quartz nanoparticles // RF Patent № 2697413. Bull. 2019. № 23.
17. Рожкова Н.Н., Ригаева Ю.Л., Рожков С.С., et al. Наноразмерный кварц и способ его получения // Патент РФ № 2778691. Бюл. 2022. № 24. Rozhкова N.N., Rogacheva Yu.L., Rozhkov S.S., et al. Nanoscale quartz and its production method // RF Patent № 2778691. Bull. 2022. № 24.
18. Rozhkov S.P., Goryunov A.S., Kolodey V.A., et al. The role of water hydrogen bonds in the formation of associates and condensates in dispersions of serum albumin with shungite carbon and quartz nanoparticles // Coatings. 2023. V. 13. № 2. P. 471. <https://doi.org/10.3390/coatings13020471>
19. Мустафакулов А.А., Ахмаджонова У.Т., Жураев Н.М. и др. Свойства синтетических кристаллов кварца // Физико-техническое образование. 2021. Т. 3. № 3. С. 9–16. Mustafakulov A.A., Akhmadzhonova U.T., Zhuraev N.M., et al. Properties of synthetic quartz crystals [in Russian] // Physico-technical Education. 2021. V. 3. № 3. P. 9–16.
20. Фирсова С.О., Шатский Г.В. Брекчии в шунгитовых породах Карелии и особенности их генезиса // ДАН СССР. 1988. Т. 302. С. 177–180. Firsova S.O., Shatsky G.V. Breccias in shungite rocks of Karelia and features of their genesis [in Russian] // Reports of the Academy of Sciences of the USSR. 1988. V. 302. P. 177–180.
21. Купряков С.В. Геология и генезис шунгитовых пород Зажогинского месторождения // Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения) / Под ред. Филиппова М.М., Голубева А.И., Медведева П.В. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1994. С. 93–98. Kupryakov S.V. Geology and genesis of shungite rocks of the Zazhoginsky deposit // Organic matter of shungite-bearing rocks of Karelia (genesis, evolution, methods of study) / Ed. by Filippov M.M., Golubev A.I., Medvedev P.V. Petrozavodsk: Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 1994. P. 93–98.
22. Рычанчик Д.В., Ромашкин А.Е. Особенности внутреннего строения Максовской залежи шунгитовых пород // Углеродсодержащие формации в геологической истории / Тр. Междунар. симп. Петрозаводск, 2000. С. 73–80. Rychanchik D.V., Romashkin A.E. Features of the internal structure of the Maksovskaya deposit of shun-
- gite rocks [in Russian] // Carbonaceous Formations in Geological History / Proc. Internat. Symp. Petrozavodsk, 2000. P. 73–80.
23. Садовничий Р.В., Рожкова Н.Н. Минеральные ассоциации высокоуглеродистых шунгитовых пород Максовской залежи (Онежская структура) // Тр. Карельского НЦ РАН. Сер. Геология докембия. 2014. № 1. С. 148–158. Sadovnichy R.V., Rozhкова N.N. Mineral associations of high-carbon shungite rocks of the Maksovskaya deposit (Onega structure) [in Russian] // Proc. Karelian Scientific Center of the RAS. Precambrian Geology Series. 2014. № 1. P. 148–158.
24. Садовничий Р.В. Минералого-технологические особенности шунгитовых пород максовского месторождения (Зажогинское рудное поле) // Дисс. канд. геол.-минерал. наук. Петрозаводск: Институт геологии Карельского НЦ РАН, 2016. 145 с. Sadovnichy R.V. Mineralogical and technological features of shungite rocks of the Maksovsky deposit (Zazhoginskoye ore field) [in Russian] // PhD (Geology, Mineralogy) thesis. Petrozavodsk: Institute of Geology of the Karelian Scientific Center of the RAS. 2016. 145 p.
25. Садовничий Р.В., Михайлова А.А., Рожкова Н.Н. и др. Морфологические и структурные особенности кварца шунгитовых пород Максовской залежи // Тр. КарНЦ РАН. Геология докембия. 2016. Т. 73. № 2. С. 73–88. <https://doi.org/10.17076/geo126> Sadovnichy R.V., Mikhailina A.A., Rozhкова N.N., et al. Morphological and structural features of quartz of shungite rocks of the Maksovskaya deposit [in Russian] // Proc. KarSC RAS. Precambrian Geology. 2016. V. 73. № 2. P. 73–88. <https://doi.org/10.17076/geo126>
26. Кузнецов С.К., Лютоев В.П., Шанина С.Н. и др. Особенности качества жильного кварца уральских месторождений // Изв. Коми НЦ УрО РАН. 2011. Т. 4. № 4. С. 65–72. Kuznetsov S.K., Lyutoev V.P., Shanina S.N., et al. Quality features of vein quartz of Ural deposits [in Russian] // Proc. Komi Scientific Center of the Ural Branch of the RAS. 2011. V. 4. № 4. P. 65–72.
27. Костылев Ю.С. Наименования объектов хрусталеносных месторождений Приполярного и Южного Урала в сопоставительном аспекте // Вопросы ономастики. 2021. Т. 18. № 3. С. 225–237. https://doi.org/10.15826/vopr_onom.2021.18.3.041 Kostylev Yu. S. Names of objects of crystal-bearing deposits of the Circumpolar and Southern Urals in a comparative aspect [in Russian] // Questions of Onomastics. 2021. V. 18. № 3. P. 225–237. https://doi.org/10.15826/vopr_onom.2021.18.3.041
28. Котова Е.Н. Радиоспектроскопия жильного кварца и горного хрустала Приполярного Урала // Вест. Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2006. № 1. С. 9–12. Kotova E.N. Radio spectroscopy of vein quartz and rock crystal of the Circumpolar Urals [in Russian] // Bulletin of the Institute of Geology of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the RAS. 2006. № 1. P. 9–12.
29. Алешина Л.А., Шиврин О.Н. Рентгенография кристаллов. Петрозаводск: ПетрГУ, 2004. 320 с. Alyoshina L.A., Shivrin O.N. X-ray crystals [in Russian]. Petrozavodsk: PetrSU Publ., 2004. 320 p.
30. Klug H.P., Alexander H.P. X-ray diffraction procedures, for poly crystalline and amorphous materials. N.Y.: John Wiley & Sons, 1954. 746 p.

31. Nikitin A.N., Markova G.V., Balagurov A.M., et al. Investigation of the structure and properties of quartz in the α – β transition range by neutron diffraction and mechanical spectroscopy // Crystallogr. Reports. 2007. V. 52. P. 428–435. <https://doi.org/10.1134/S1063774507030145>
32. Rigaeva Y.L., Rozhkova N.N., Kovalchuk A.A., et al. X-ray studies of vein quartz from shungite rocks // Key Eng. Mat. 2020. V. 854. P. 200–206. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.854.200>
33. Characterizing Carbon Nanomaterials with a Raman Analyzer. B&W Tek. AZoM [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=14826>, свободный яз. англ. (дата обращения 14.02.2023).

АВТОРЫ

Никита Дмитриевич Шарпар — студент, Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, 185910, Россия; инженер-физик, Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск, 185910, Россия; <https://orcid.org/0000-0002-9584-1878>; Sharpar99@mail.ru

Анна Аркадьевна Ковалчук — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск, 185910, Россия; Scopus ID: 57214500497; <https://orcid.org/0000-0002-9372-7326>; kovalchuk_aa@krc.karelia.ru

Андрей Сергеевич Горюнов — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Институт биологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск, 185910, Россия; Scopus ID: 7003362836; <https://orcid.org/0000-0003-2532-1305>; goryunov@krc.karelia.ru

Татьяна Анатольевна Екимова — кандидат физико-математических наук, и.о. заведующего кафедрой физики твердого тела, Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, 185910, Россия; <https://orcid.org/0009-0004-2113-1293>; dery@petrsu.ru

Наталья Николаевна Рожкова — доктор химических наук, заведующая лабораторией физико-химических исследований наноматериалов, Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск, 185910, Россия; Scopus ID: 7006577365; <https://orcid.org/0000-0002-6398-9632>; rozhkova@krc.karelia.ru

Статья поступила в редакцию 28.02.2023
Одобрена после рецензирования 30.05.2023
Принята к печати 24.07.2023

AUTHORS

Nikita D. Sharpar — Student, Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, 185910, Russia; Engineer-Physicist, Institute of Geology of the Karelian Research Centre of the RAS, Petrozavodsk, 185910, Russia; <https://orcid.org/0000-0002-9584-1878>; Sharpar99@mail.ru

Anna A. Kovalchuk — PhD (Engineering), Senior Researcher, Institute of Geology of the Karelian Research Centre of the RAS, Petrozavodsk, 185910, Russia; Scopus ID: 57214500497; <https://orcid.org/0000-0002-9372-7326>; kovalchuk_aa@krc.karelia.ru

Andrey S. Goryunov — PhD (Physics and Mathematics), Leading Researcher, Institute of Biology of the Karelian Research Center of the RAS, Petrozavodsk, 185910, Russia; Scopus ID: 7003362836; <https://orcid.org/0000-0003-2532-1305>; goryunov@krc.karelia.ru

Tatyana A. Ekimova — PhD (Physics and Mathematics), Acting Head of the Department of Solid State Physics, Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, 185910, Russia; <https://orcid.org/0009-0004-2113-1293>; dery@petrsu.ru

Nataya N. Rozhkova — Dr. Sci. (Chemistry), Head of the Laboratory of Physico-Chemical Research of Nanomaterials, Institute of Geology of the Karelian Research Centre of the RAS, Petrozavodsk, 185910, Russia; Scopus ID: 7006577365; <https://orcid.org/0000-0002-6398-9632>; rozhkova@krc.karelia.ru

*The article was submitted to the editorial office 28.02.2023
Approved after review 30.05.2023
Accepted for publication 24.07.2023*