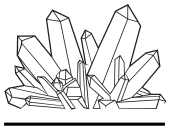
УДК 549.086+548.52+548.32 doi: 10.25993/FM.2026.60.2026.005



Электронная версия доступна на сайте
www.fmm.ru/Новые данные о минералах
Минералогический музей
имени А.Е. Ферсмана РАН

Новые данные о минералах, том 60, вып. 2 (2026), 49–59

НДМ

Железосодержащий мезокристалл джалиндита

Трубкин Н.В., Киселева Г.Д., Каримова О.В.

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва; tru@igem.ru

Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия показала, что минерал состоит из мезокристаллов – сростков идентичных, кристаллографически ориентированных нанокристаллов, иногда с включениями микроблоков монокристалла. Мезокристаллы построены из наноблоков $In(OH)_3$, которые иногда объединяются в наностержни. Эти структурные строительные блоки перемежаются с примесной нанофазой $Fe(OH)_3$. В результате образуется нанопористая кристаллическая структура, где размеры пор и нанозерен $In(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ составляют первые нанометры. Такое строение кристаллов свидетельствует о формировании джалиндита по механизму золь-гель реакции при трехмерном ориентированном срастании кристаллических нанозерен. Наноблоки берналита $Fe(OH)_3$ статистически распределены на начальной стадии роста мезокристалла джалиндита, но затем они образуют в нем ритмичную полигональную зональность в виде «полос примесей железа». Обнаружение в джалиндите микроблоков идеальной (монокристаллической) структуры указывает на этап старения мезокристалла по механизму Оствальдова созревания. Этот процесс рекристаллизации мезокристалла (нанокристаллы $In(OH)_3$ → раствор → монокристалл) сопровождается перераспределением наноблоков $Fe(OH)_3$ и слиянием раствора из нанопор в микровакуоли. Предложен механизм образования железосодержащих мезокристаллов джалиндита в процессе кристаллизации минерального коллоида.

Ключевые слова: аналитическая электронная микроскопия, мезокристаллы, наноблоки, созревание по Оствальду, джалиндит, берналит.

Введение

Индий – это рассеянный элемент в земной коре. Этим элементом могут быть обогащены сфалерит, халькопирит, касситерит, пирит и некоторые другие минералы; как полагают, индий в основном содержится в этих минералах в виде изоморфной примеси. Минералы индия встречаются очень редко. В настоящее время известны следующие минералы In: самородный индий In, джалиндит $In(OH)_3$, рокизит $CuInS_2$, индит $FeIn_2S_4$, кадмоиндит $CdIn_2S_4$, сакураит $(Cu,Zn,Fe)_3InS_4$, петрукит $(Cu,Fe,Zn,Ag)_2(Sn,In)S_4$, исихараит (Cu,Ga,Fe,In,Zn)S, абрамовит $PbSnInBiS_7$, йиксунит Pt_3In, дамиаоит $PtIn_2$ (https://www.mindat.org/). Джалиндит был открыт в 1963 г. в образцах месторождения олова Джалинда (Дальний Восток России) среди кварцевых и почковидных агрегатов колломорфного касситерита SnO_2. На этом месторождении он образует псевдоморфозы по индиту [Генкин, Муравьева, 1963]. Позднее джалиндит был найден и в других месторождениях.

Мы обнаружили джалиндит при изучении минерального состава золотополиметаллических жильных руд Бугдаинского порфирового месторождения Au-Mo(W) (Восточное Забайкалье, Россия). Образец взят из кварц-сульфидной жилы с глубины 50 м. При исследовании шлифа в оптическом поляризационном микроскопе были найдены прозрачные кристаллы размером менее 100 мкм. Они располагались в халцедоне, цементируя корродированные фрагменты железистого сфа-

лерита ZnS с ободками гипергенных сульфидов: ковеллина CuS, халькоцита CuS_2, гринокита CdS и других минералов. При исследовании в сканирующем электронном микроскопе (SEM) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС/EDS) было установлено: эти оптически прозрачные кристаллы содержат индий, кислород и незначительные примеси железа. Весовая сумма этих элементов всегда была намного меньше 100%. Этот факт указывал на наличие в кристаллической структуре OH-групп, а не атомов кислорода. Минерал предположительно был назван железосодержащей разновидностью джалиндита [Киселева и др., 2008].

Из-за большой погрешности определения концентраций легких элементов надежная диагностика таких минералов с помощью ЭДС невозможна. Дефицит суммы может быть обусловлен наличием в минерале других, более легких, недостоверно определяемых элементов: B, C, N, F – или элементов, не обнаруживаемых ЭДС-детектором: H, Li или Be. Экспериментальный состав мог соответствовать не только джалиндиту, но и фазе InOOH. Формально $LiInO_2$ или Li_3InO_3 не могут быть исключены из рассмотрения. Известны также соединения индия с оксалатным анионом в структуре [Villars, Cenzual, 2013]. Для надежной диагностики требовались структурные характеристики минерала.

Кристаллическая структура джалиндита имеет объемно-центрированную кубическую ячейку с параметром a = 0.792–0.797 нм и пространственную группу симметрии $(Im3)_{204}$ [Mullica et al., 1979; Villars, Cenzual, 2013]. Он относится к группе, в которой есть еще два минерала: берналит и зёнгеит. Упрощенная формула берналита $Fe(OH)_3$. Рентгеновские порошковые дифрактограммы берналита соответствуют кубической решетке с параметром a ≈ 0.757 нм и пространственной группе $(Im3)_{204}$. Однако уточнение структуры берналита показало, что монокристалл $Fe(OH)_3$ может обладать ромбической симметрией $(Immm)_{71}$ с близкими параметрами: $a \approx b \approx c \approx 0.76$ нм [Birch et al., 1993]. Согласно данным термического анализа, эта фаза стабильна при температурах ниже 190 °C и разлагается при 190–200 °C с образованием гематита Fe_2O_3. Другим минералом этой группы является предположительно тетрагональный зёнгеит $Ga(OH)_3$, который обычно встречается в виде аморфной фазы [Villars, Cenzual, 2013; www.mindat.org].

С целью достоверной диагностики железосодержащего индиевого минерала были использованы методы аналитической просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM). Высокая локальность HRTEM позволяет получить кристаллохимические данные о минералах, присутствующих в шлифе/аншлифе площадью менее 10 × 10 мкм^2, которые невозможно изучить другими физическими методами.

Данные SEM и EDS и их традиционная интерпретация

Предыдущими исследованиями минерального состава золотополиметаллических жильных руд Бугдаинского порфирового месторождения Au-Mo(W) джалиндит был установлен с использованием аналитического сканирующего электронного микроскопа JSM-5300 (JEOL), оборудованного EDS-спектрометром INCA-250 (Oxford), [Киселева и др., 2008]. Известно, что изображения, полученные с помощью обратно-рассеянных электронов (BSE), показывают изменения среднего атомного номера элементов вдоль поверхности кристалла, где участки с высоким содержанием легкого элемента имеют более темный контраст. Изображения во вторичных электронах (SE) отображают морфологию поверхности образца; в этом режиме также может проявиться слабый композиционный контраст.

Джалиндит в оптическом микроскопе был представлен в виде прямоугольных, треугольных, иногда квадратных или псевдогексагональных зерен.

Его SEM-изображения и SE-изображения (рис. 1) выявили на поверхности кристалла неглубокие округлые полости различного размера. Косые наружные грани зерна указывали на форму пирамидального куба или октаэдра, характерную для кристаллов кубической сингонии (рис. 1b). Из сравнения рисунков видно, что светлые «пылинки» на поверхности кристалла (рис. 1a) расположены в овальных углублениях (рис. 1b). ЭДС-анализ не выявил в них дополнительных химических элементов, следовательно, это органическое загрязнение. Крупная черная частица (рис. 1a) диагностирована как мягкий минерал – дигенит (Cu_9S_5), еще один артефакт, внесенный в полость (рис. 1b) во время вторичной полировки (после полировки алмазной пастой).

BSE-изображения кристаллов показали наличие контраста в виде чередующихся полос разной ширины и интенсивности. Появление черных и белых полос (шириной ~ 0.7–2 мкм) обусловлено разным содержанием в них примеси железа (рис. 1a). Характерной особенностью всех кристаллов является чередование темных полос примеси железа. Установленная концентрация Fe варьировала от ~ 0.4 ат.% в однородной центральной зоне до ~ 1.1 ат.% в углах кристалла, в областях равномерно расположенных линий контраста (рис. 1a). Экспериментальная концентрация ~ 1.1 ат.% показывает среднее содержание Fe, поскольку область рентгеновского возбуждения

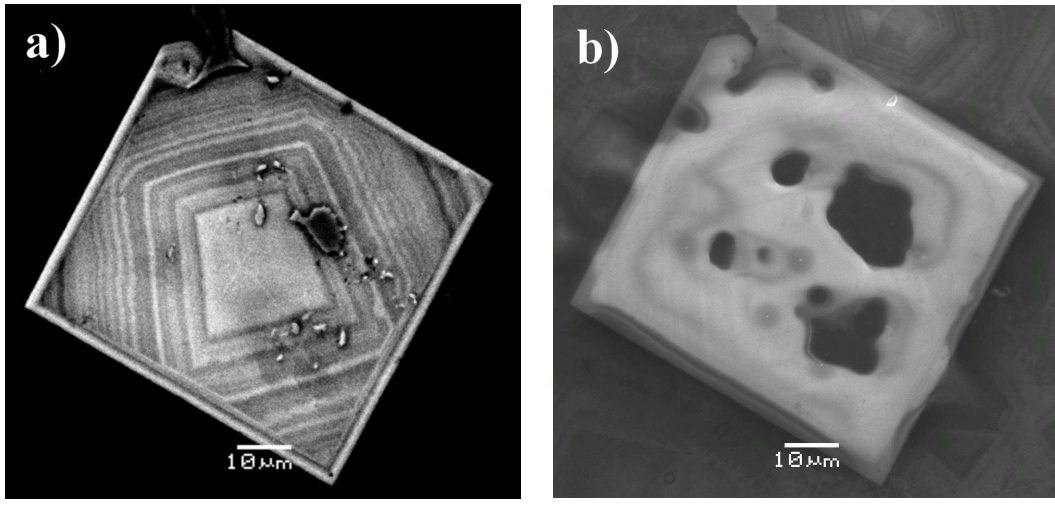


Рис. 1. a). Изображение BSE относится к стереоскопическому режиму shadow (композиционный контраст с добавлением сигнала от рельефа поверхности); среднее содержание Fe в темных полосках ~ 1.8 ат.%. b). Изображение того же кристалла во вторичных электронах (SE). Рельеф поверхности с овальными углублениями и полостями. Размер ребра кристалла ~ 65.6 мкм.

значительно превышает ширину черных и белых полос (распределение примеси). Можно предположить, что содержание железа в белых полосках равно его концентрации ~ 0.4% в центре кристалла. Полосы имеют примерно одинаковую ширину и близкую степень почернения, поэтому концентрация железа в них должна быть сопоставимой. Примерным арифметическим расчетом оценим среднее содержание железа $C_{ср}$ в черных линиях, обозначая ширину полос L, символом L_W – белые, L_B – черные полосы. Принимая $L_W \approx L_B$, получим: $1.1\% \times (L_W + L_B) = 0.4\% \times L_W + C_{ср}\% \times L_B$. В темных слоях среднее содержание железа Fe ~ 1.8 ат.% (рис. 1a), хотя точное значение содержания примеси железа в данном случае не имеет принципиального значения.

В соответствии с классической концепцией кристаллообразование начинается, когда атомы, ионы или молекулы образуют кластеры. Если кластеры достигают критического размера, они вырастают в первичные кристаллы за счет ион-ионного или одномолекулярного присоединения**.** Кристаллическое ядро образуется из жидкой фазы того же состава в процессе, близком к изотермическому. Дальнейшая адсорбция ионов или молекул на кристаллической поверхности и последующая их диффузия по грани приводит к послойному механизму роста. Эти концепции хорошо объясняют образование кристаллов, происходящее при низких степенях пересыщения раствора вблизи термодинамического равновесия [Cönfen, Antonietti, 2005; Niederberger, Cölfen, 2006].

Образование ритмичных полос примесей в различных минералах объясняют тем, что растущие грани кристалла отталкивают примесь, она смещается и накапливается перед ними. При достижении определенной предельной концентрации примесь встраивается в минеральную решетку в виде междоузельных атомов и кластеров. То есть черные и белые полосы представляют собой результат чередования периодов накопления железа перед фронтом кристаллизации и его последующей фиксации, захвата. В противном случае при изоморфном замещении ионов индия в структуре ионами железа образовалась бы фаза в виде однородного твердого раствора (иногда с образованием сверхструктуры). Но изоморфное замещение индия железом маловероятно. Для изоморфного замещения необходима прежде всего близость радиусов ионов/атомов (разница не более 15% по правилу Гольдшмидта), а также, что важно, необходима сходная структура валентных электронных оболочек. Эти два условия изоморфизма для данных элементов не выполняются.

В настоящее время нет данных о химическом составе среды формирования, термодинамических условиях и механизме кристаллизации минерала джалиндита. Однако в литературе имеется множество данных о синтезе этого соединения. Обычно $In(OH)_3$ получают методами гидротермального синтеза, обработкой различных растворимых солей индия(III) (например, раствор ацетата индия $In(Ac)_3$ может быть источником In^{3+}) щелочами, а также сольвотермальным синтезом – осаждением растворенного вещества из жидкой

фазы в закрытой системе при повышенных температурах и давлениях. Продукты синтеза получают в виде студенистых (желеобразных) осадков нанокристаллов различной формы и размеров, наносфер, нановолокон, наночастиц и микрокубоидов [Pérez-Maqueda et al., 1998; Tang et al., 2005; Du et al., 2008; Klaumünzer et al., 2012, и многие др.].

Новые данные TEM и EDS и их интерпретация

Настоящие исследования были выполнены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 (JEOL) с точечным разрешением 0.236 нм (рабочее напряжение 200 кВ), EDS X-Max 80 мм^2 (SDD, Оксфорд), программное обеспечение AZtecTEM. Запись оцифрованных изображений – камера Gatan Orius C200D1.

Материал для изучения извлекался из шлифа иглой под оптическим микроскопом в предварительно нанесенную на прозрачные кристаллы каплю воды. Такие капли собирались в микропробирку и диспергировались ультразвуком. Полученная суспензия, обогащенная микрокристаллами джалиндита, затем была перенесена на медную сеточку препарата, покрытого углеродной пленкой, и высушена. В полученном препарате для электронной микроскопии исследовались In-содержащие частицы.

В суспензионном препарате изучаемые кристаллы представляли собой пластинки размером от нескольких микрон до сотых долей микрона. Они формировали точечные картины электронной дифракции, свидетельствующие об идеальной структуре кристаллической решетки этих частиц.

Для надежной диагностики минерала необходимо определить его кристаллическую решетку, имеющую элементарную ячейку с наименьшим объемом и/или наибольшей симметрией. Самый простой и достоверный способ – наклонять кристалл с целью обнаружения дифракционной картины с симметричными и/или наиболее близко расположенными отражениями. Предполагая, что один из рядов является координатной осью обратной решетки, зарегистрировать вдоль нее серию SAED-картин. На рис. 2 показаны дифракционные диаграммы, где общая для них серия отражений с периодом ~ 0.395нм$^{-1}$ обозначена осью c. Рефлексы образуют прямоугольные сетки с примитивным и центрированным расположением пятен. Была проведена геометрическая реконструкция обратной решетки, и рефлексы на каждом рисунке были проиндексированы в элементарной ячейке до определенных допустимых значений индексов Миллера. Полученные *hkl*-индексы отражений показали, что погасание рефлексов удовлетворяет следующим условиям: *hkl*: $h + k + l = 2n$; *0kl*: C ($k + l = 2n$); *h k l*: *h, k, l* = 2n (рис. 2). Такой набор индексов соответствует группе пространственной симметрии $Im3_{(204)}$. Экспериментальный параметр этой объемно-центрированной кубической элементарной ячейки равен $a \approx 0.79$ нм, что соответствует известным параметрам гидроксида индия. То есть исследуемый минерал является неизвестной ранее Fe-содержащей разновидностью джалиндита.

Точечный характер отражений в дифракционных картинах показывает, что минерал представлен исключительно монокристаллами. Однако зарегистрировать двумерную кристаллическую структуру джалиндита было невозможно, поскольку для получения изображения с высоким разрешением требуется значительное увеличение (1–1.5 млн раз), а воздействие интенсивного электронного пучка последовательно вызывало трансформацию, диссоциацию и последующую сублимацию кристалла (нижний правый угол рис. 5b). Использовался широкий пучок с низкой плотностью электронов, увеличение не превышало 80 000 раз, а доступное время регистрации изображения именно джалиндита было коротким.

Рефлексы имели вид четких пятен, но были окружены едва заметной каймой размытого фона. Причина такой формы отражений была выявлена по изображениям так называемого дифракционного (или амплитудного) контраста, полученным в режимах светлого поля (BF) и темного поля (DF).

DF-изображения кристаллов джалиндита приведены на рис. 3. Широкие области с достаточно равномерным ярким контрастом (рис. 3a) являются кристаллическими областями совершенной решетки, в которых отражающие *hkl*-плоскости находятся в точном положении по Брэггу. Для большинства минеральных видов монокристаллы состоят именно из таких слегка дезориентированных крупных блоков мозаики. Подобные зоны яркого контраста на рис. 3b и 4a представлены в виде мелких ярких пятен размером от ~ 1.2 до 4 нм. Объем этих кристаллических наноблоков джалиндита (с условием, что они имеют форму куба) – от 8 до 32 элементарных ячеек и соответственно 64 и 256 молекул $In(OH)_3$.

Среди этих ярких зерен изредка наблюдались наностержни $In(OH)_3$ длиной порядка 0.1 мкм и толщиной, равной размеру блоков (рис. 4a, белые стрелки вверху). Обнаружены также агрегаты нанозерен, формирующие плоскогранные пластины (рис. 4b).

Чередование темных и светлых полос, так называемых толщинных контуров экстинкции, на изображениях клиновидных частиц (рис. 4a) характерны для совершенных монокристаллов. Однако при больших увеличениях внутри этих полос наблюдается едва заметный взаимно обратный

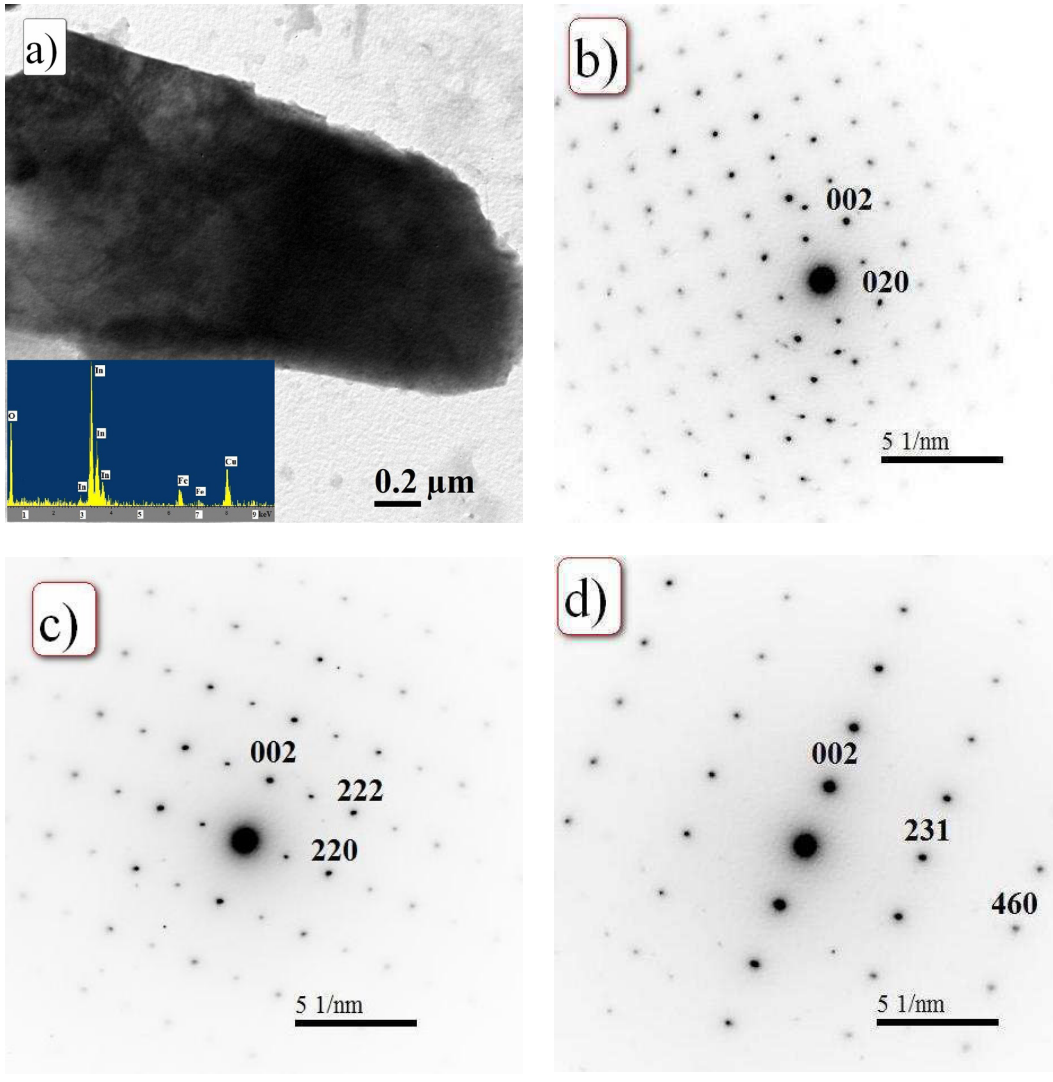


Рис. 2. TEM-изображение пластинки джалиндита, EDS-спектр состава и SAED-картины, зарегистрированные при наклоне кристалла вокруг ряда [*00ℓ*]-отражений. Наличие пика Cu в спектре обусловлено сеточкой препарата.

контраст (рис. 4a) в виде многочисленных наноразмерных пятен и овалов (светлых и черных, в зависимости от глубины залегания дефекта). Его формируют мельчайшие полости и включения других фаз, которые не вызывают деформацию в окружающем кристалле (контраст массы – плотности). В нашем случае он обусловлен как нанофазами, так и включениями дисперсионного (коллоидного) раствора, захваченными в процессе роста трехмерно-ориентированной гелевой структуры джалиндита. Минимальный диаметр этих пустот составляет ~ 2 нм, что соответствует экспериментально установленному размеру наноблоков джалиндита.

Благодаря кристаллографически ориентированному срастанию нанокристаллов, они формируют SAED-картины с точечными рефлексами, полностью аналогичные дифракционным картинам идеального монокристалла (рис. 3b, 4a, 5a). Диффузный фон вокруг рефлексов обусловлен наноразмерами композитных блоков, их незначительными взаимной разориентацией и вариациями межплоскостных расстояний в пределах кристаллических нанозерен.

Полученные данные показывают, что частицы джалиндита в суспензионном препарате могут содержать мозаичные идеальные монокристаллы, свойственные большинству минералов (рис. 3a),

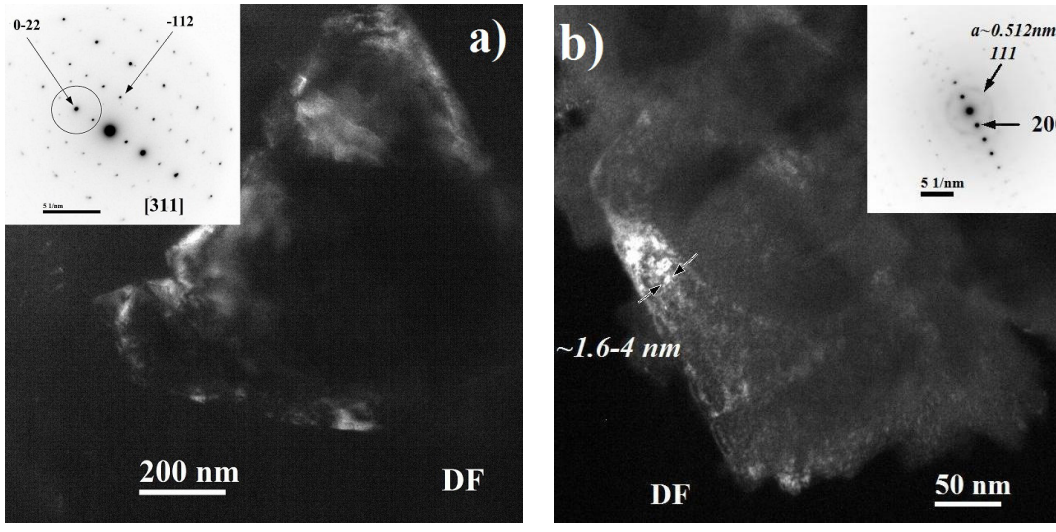


Рис. 3. Изображения кристаллов джалиндита в темном поле (DF) и картины SAED.
a). Изображение мозаичного монокристалла в отражениях *0-11* и *0-22*; яркие зоны идеальной структуры (~ 200 × 200 нм^2) находятся в точном отражающем положении. b). Изображение мезокристалла джалиндита (в отражениях *200* и *400*), сложенного из кристаллографически ориентированных нанозерен. Слегка более темная овальная область (~ в центре) – это зона химического анализа, где формируется фаза In_2O_3. На вставке она соответствует диффузному кольцевому отражению, обозначенному как рефлекс *111*.

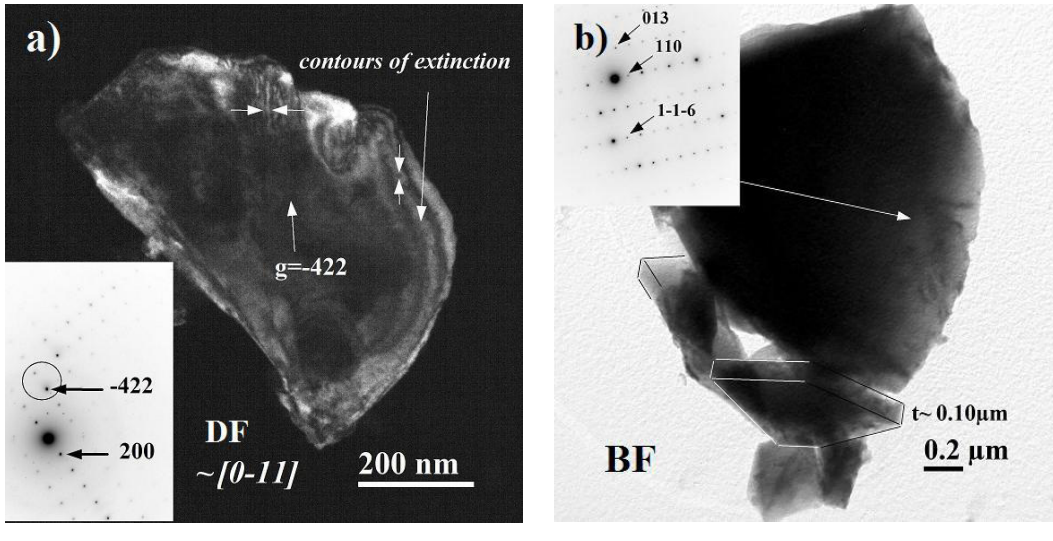


Рис. 4. a). DF-изображение клиновидного кристалла (в отражениях *-422* и *-622*) с округлыми нанопорами (черные или белые точки в зависимости от глубины залегания); чередующиеся полосы вдоль изогнутого правого края – «толщинные» контуры экстинкции. Черные овальные включения, которые не удалось диагностировать, имеют размер ≈ 27–100 нм. b). BF-изображение клиновидного кристалла (в рефлексах *000* и *110*). Внизу выделены контуром сростки наночастиц в форме прямоугольных пластин толщиной менее 0.1мкм. На врезках картины SAED.

и находиться в срастании с зонами многочисленных нанопор и включениями нанофаз (рис. 3a, 4a). Большинство исследованных частиц джалиндита состояли из закономерно ориентированных нанокристаллов одинакового размера (рис. 3b, 4b). Иными словами, джалиндит представляет собой кристаллографически ориентированное срастание нанокристаллов $In(OH)_3$ с примесью в виде нанозерен $Fe(OH)_3$, возможно, аморфных.

Содержание Fe от кристалла к кристаллу варьировало в более широком диапазоне, чем в массивных частицах этого минерала (рис. 1). Средняя концентрация примеси Fe (по 9 частицам, ат.%) составила ~ 1.9%, а диапазон значений – 1.5–2.4%. В одной частице содержание Fe достигло примерно 5.8%.

Известно, что структуры из множества мелких блоков одинакового размера и формы, расположенных в правильной последовательности и с определенной кристаллографической ориентацией, относятся к так называемым мезокристаллам [Niederberger, Cölfen, 2006; Zhang et al. 2010]. Кристаллографически ориентированное расположение наноблоков формирует точечные дифракционные картины, идеально похожие на дифракционные картины истинных монокристаллов. Поэтому различие в строении между этими кристаллами трудно обнаружить.

По-видимому, стадия образования мезокристаллов является распространенным способом кристаллизации в системах конденсации твердых коллоидных растворов с очень низкой растворимостью молекул или высоким пересыщением минералообразующих компонентов.

Преобразование структуры джалиндита под действием электронного пучка

При регистрации изображений в режимах темного (DF) и светлого (BF) поля использовался электронный пучок низкой интенсивности. Расширенный луч нагревает кристалл медленнее, что дает время получить сфокусированные изображения изучаемого минерала до того, как он изменится. Преобразование $In(OH)_3$ под пучком сопровождалось формированием промежуточной фазы, появление которой проявлялось в погасании точечных *(11ℓ)*-рефлексов джалиндита и параллельных рядов с нечетными *h, k* (нижняя врезка на рис. 5a). Дальнейшее воздействие луча вызывало образование новой фазы. О ее появлении свидетельствовала регистрация нового слабого кольцевого отражения, соответствующего d ~ 0.296 нм (врезка на рис. 5b).

Если предположить, что появившееся кольцевое отражение представляет собой рефлекс *111* кубической решетки, то он будет соответствовать элементарной ячейке с параметром a ~ 0,515 нм. Если мы обозначим его как *222*, то получим ячейку с параметром ~ 1.03 нм, размерность которой соответствует кубической решетке In_2O_3. Синтезированный оксид индия в зависимости от условий синтеза кристаллизуется в группах простран-

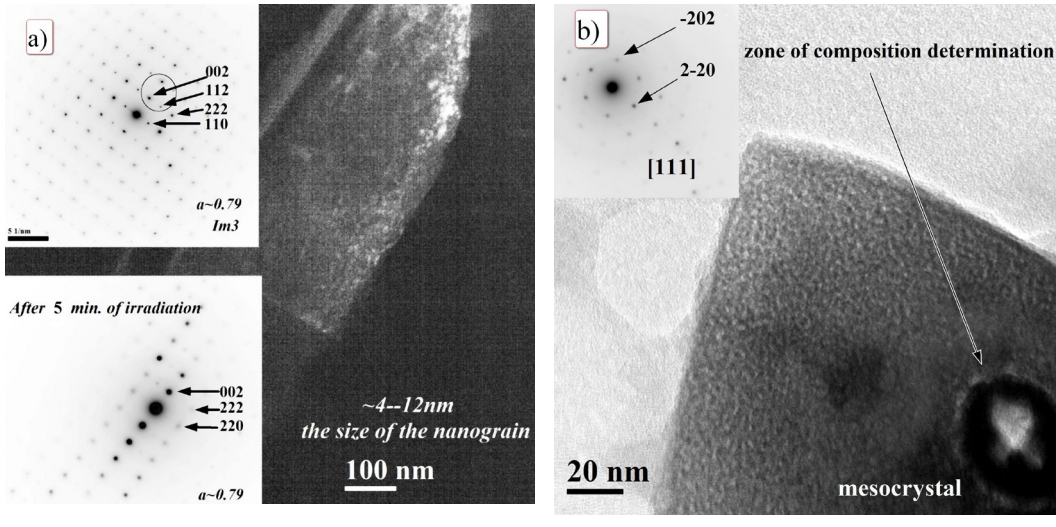


Рис. 5. a.) DF-изображение исходного мезокристалла джалиндита в рефлексах *002* и *004* с соответствующей дифракцией. Яркий «точечный» контраст показывает наноблоки, формирующие эти отражения. b). BF-изображение блочной структуры промежуточной фазы (индексы рефлексов Миллера соответствуют параметру решетки джалиндита; ориентированное расположение наноблоков новой фазы сохраняется и формирует точечную монокристаллическую дифракционную картину).

ственной симметрии $I2_13$ и *Ia*-3. Известно, что кристаллизация любого соединения начинается с образования граней с высокой ретикулярной плотностью атомов. Соответствующее этим плоскостям решетки отражение имеет максимальную интенсивность в наборе рефлексов образующегося кристалла. Самыми сильными отражениями названных двух фаз оксида индия являются именно отражения *222* (интенсивность I ~ 100) и *400, 440, 444* (I ~ 35) [Villars, Cenzual, 2013]. Последние три рефлекса также были зарегистрированы при дальнейшем отжиге кристалла электронным пучком. Набор элементов в спектрах EDS и морфология исходных частиц джалиндита при этом превращении не изменяются. Частица гидроксида $In(OH)_3$ превращается в поликристаллический агрегат нанозерен In_2O_3 того же размера (~ 2–4 нм), что и наноблоки в исходном кристалле. Среднее содержание примеси железа в образовавшемся соединении также сохраняется (рис. 5b).

Данное преобразование $In(OH)_3$ уже было установлено ранее. Гидротермально выращенные кубоиды $In(OH)_3$ (размером ~ 110 нм) при нагревании на воздухе до температуры 400 °C трансформировались без изменения своей формы в кубоиды нанофазы In_2O_3. В других работах, при кальцинировании на воздухе, превращение $In(OH)_3$ в нанокристаллы In_2O_3 происходит уже при 250 °C с сохранением исходной морфологии $In(OH)_3$ зерна [Tang et al.,2005; Xiaojun Tao et al., 2010; Jean, Her, 2011]. Совершенно аналогичным образом происходит преобразование $Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3$ [Mullica et al., 1979].

Представленные данные показывают, что воздействие электронного пучка приводит к превращению Fe-содержащего джалиндита в агрегат с границами адгезии нанофаз In_2O_3 и Fe_2O_3.

Современные представления об образовании мезокристаллов

Образование высокодисперсного коллоидного раствора наноразмерных частиц происходит в реакциях гидролиза растворимых соединений, в результате чего образуется новая нерастворимая фаза. Высокая концентрация дисперсной фазы способствует появлению коагуляционных контактов между частицами. Частицы объединяются в одно целое за счет сил межмолекулярного взаимодействия (непосредственно или через прослойку молекул раствора). В результате такой полимеризации в пересыщенном зольном растворе образуется дисперсная система геля. В процессе старения гель превращается в мелкопористое трехмерное твердое вещество из дисперсных частиц с заключенным в поры раствором. Процессы коагуляции и адгезии частиц в коллоидных дисперсиях рассмотрены, например, в работе Е. Матиевич [Matijević, *1994*]. Гелевая среда всегда образуется при синтезе фаз с очень низкой молекулярной растворимостью или в системах с высоким пересыщением.

Благодаря электронной микроскопии был открыт новый способ роста фаз (микрокристаллов) в схеме коллоидной раскристаллизации – механизм ориентированного присоединения, или ориентированной агрегации (ОА), нанозерен. Установлено, что исходные частицы коллоидной дисперсии объединяются и растут путем прямого дискретного присоединения нанокристаллов в кристаллографически подходящих ориентациях [Niederberger, Cölfen, 2006; Klaumünzer et al., 2012]. Отмечается, что эта спонтанная самосборка наночастиц с общей кристаллографической осью (например, вдоль оси [001]) может приводить к образованию наностержней. Последующее объединение стержней образует двумерные ленты или объемные пучки стержней. Впоследствии они сливаются и образуют настоящие микрокристаллы, часто кубической формы. Данный процесс кристаллизации наблюдается в различных труднорастворимых соединениях. Редкие наностержни также были обнаружены в нашем образце железосодержащего джалиндита. Предполагается, что движущей силой ориентированного притяжения и коалесценции нанокристаллов являются индуцированные силы межмолекулярного взаимодействия Ван-дер-Ваальса [Niederberger, Cölfen, 2006; Zhang, Huang, Lin, 2010].

Х. Чжан и Дж.Ф. Банфилд [Zhang, Banfield, 2014] сравнили силу кулоновского взаимодействия, силу Ван-дер-Ваальса и силу отталкивания поверхностного заряда для двух присоединенных наночастиц. Оказалось, если две наночастицы находятся в непосредственной близости в растворе, то сильное внутреннее межатомное кулоновское взаимодействие обеспечивает основную физическую движущую силу для ориентированного прикрепления. Когда две частицы находятся далеко друг от друга, взаимодействие Ван-дер-Ваальса становится основной движущей силой агрегации (чему препятствует броуновское движение наночастиц). Уменьшение полной энергии после объединения (за счет снижения поверхностной энергии) во многом связано с межатомным кулоновским взаимодействием, происходящим между поверхностными атомами и атомами внутри наночастиц. Результаты расчетов показали, что энергии диполь-дипольного взаимодействия недостаточно для начала кристаллизации, как считалось ранее. Основной движущей силой роста кристаллов (за счет ОА) является межатомное кулоновское взаимодействие [Zhang, Banfield, 2014].

Приведенные выше литературные данные при-

менимы для объяснения процесса роста нано- и микрокристаллов джалиндита. Синтез мезокристаллов $In(OH)_3$ также происходит из дисперсного раствора по механизму ориентированного присоединения (ОА) наноблоков [Pérez-Maqueda et.al., 1998; Klaumünzer et al., 2012; Jean, Her, 2011; Zhang, Banfield, 2014]. Кристаллы характеризуются однородностью размера и формы в пределах одной и той же реакционной системы [Cönfen and Antonietti, 2005]. Однако отмечено, что существуют исключения; например, в осадке обнаружили две нанофазы: кубическую $In(OH)_3$ и ромбическую InOOH. При этом метастабильная полукристаллическая InOOH образовалась раньше кристаллической фазы $In(OH)_3$. Теоретические расчеты авторов (метод теории функционала плотности) показали, что фаза $In(OH)_3$ становится энергетически более выгодной, чем InOOH, только при достижении определенного критического размера кристалла [Klaumünzer et al., 2012].

Обсуждение

Как известно, на месторождении Джалинда гидроксид индия $In(OH)_3$ находится в тесном срастании с фазой ($FeIn_2S_4$), которая замещается кристаллами джалиндита при гипергенном преобразовании. Среди диагностированных нами минералов в пробах руд Бугдаинского месторождения индит не был обнаружен. Также не найдено других минералов, которые могли бы быть надежным источником ионов In^{3+} и железа в растворе.

Берналит и джалиндит практически идентичны по физико-химическим свойствам. $Fe(OH)_3$ не растворяется в воде и легко образует коллоидные растворы. В отличие от $In(OH)_3$, он не взаимодействует с разбавленными растворами щелочей, но, как и $In(OH)_3$, растворяется в слабых кислотах. В то же время строение электронных оболочек атомов Fe и In существенно различается, а разница в радиусах их ионов превышает 15% (критерий Гольдшмита). Такое различие исключает возможность изоморфного замещения этих элементов.

Как было качественно установлено, максимальная концентрация железа в джалиндите не превышает 6 ат.%. Это может указывать на то, что содержание ионов Fe^{3+} в насыщенном растворе In^{3+} было недостаточным для последовательного осаждения коллоидных осадков $In(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ из дисперсионного раствора. Очевидно, что нанофаза гидроксида железа присутствовала в коллоидном растворе $In(OH)_3$. Зерна $Fe(OH)_3$ поступали в зону кристаллизации джалиндита вместе с поверхностными растворами из зоны окисления пирита. Известно, что в присутствии кислорода на пирите FeS_2 образуются псевдоморфозы рентгеноаморфных смесей гидроксидов железа (II) и (III). Характерной особенностью всех желеобразных коллоидов (в том числе и джалиндитовых гелей) является способность адсорбировать различные примеси.

Параметры кристаллических ячеек джалиндита и берналита достаточно близки, расхождение всего ~ 5%. Для этих нанофаз вполне приемлем когерентный сросток. Образованию сростков может способствовать кулоновское притяжение между ними [Zhang, Banfield, 2014] и кулоновское взаимодействие, вызванное дефектами гидроксил-ионов (OH^-), которые обнаружены в синтезированных нанокубоидах $In(OH)_3$ [Jean, Her, 2011]. Наличие вакансий гидроксильных групп указывает на незавершенную реакцию ионов In^{3+} с радикалами OH^-, что позволило предположить образование нестехиометрического соединения $In(OH)_{3-x}$ в результате гидротермального процесса [Zhang, Banfield, 2014). Места локализации дефектов гидроксильных ионов на поверхности наночастиц и наностержней джалиндита также могут служить точками прикрепления нанозерен, формирующих трехмерную структуру геля $In(OH)_3$.

Механизм роста изучаемого Fe-джалиндита на базе закономерностей коллоидной кристаллизации представляется следующим образом. После значительного снижения концентрации ионов индия(III) в растворе зарождение новых коллоидных частиц $In(OH)_3$ должно прекратиться. Это приведет к снижению степени пересыщения раствора дисперсными частицами джалиндита. В то же время нанозерна $Fe(OH)_3$, оседая на наноступенчатой поверхности микрокристаллов $In(OH)_3$, могли способствовать дальнейшему росту мезокристалла. В результате этих процессов макрокристаллы формирующейся минеральной фазы превратились в композитный материал: смесь двух фаз с межфазной границей между ними – мезокристалл Fe-джалиндита.

Было обнаружено, что пористость синтетических мезокристаллов может быть высокой из-за различной степени дисперсности частиц, большого количества нанопор и предположительно присутствия молекул раствора вдоль границ зерен. На стадии рекристаллизации мезокристалла его мельчайшие блоки растворяются, а за их счет вырастают более крупные кристаллы. Этот процесс преобразования мезокристаллов называется рекристаллизацией по Оствальду (Ostwald ripening, OR). Одновременно с образованием монокристалла должно происходить перераспределение раствора нанопор. Дисперсионная среда должна сохраниться, образуя большие полости в монокристалле (аналогично полостям в мезокристалле, рис. 1b). При этом объем монокристалла будет практически равен объему исходного мезокристалла.

Примесь железа обнаружена во всех частицах

джалиндита независимо от их строения. Включение нанозерен $Fe(OH)_3$ в структуру джалиндита происходит как при формировании мезокристалла, так, возможно, и после его перекристаллизации (OR) в монокристалл.

Этап старения мезокристалла по Оствальду

Существование примеси железа в монокристальных блоках джалиндита, по-видимому, обусловлено разными скоростями гидролиза гидроксидов индия и железа.

Произведение растворимости $In(OH)_3$ равно $K_{sp} = 6.3 \times 10^{-34}$, а эта константа для $Fe(OH)_3$ меньше и после старения осадка составляет 2.79×10^{-39} [Лурье, 1979]. Наноблоки $In(OH)_3$ должны растворяться быстрее, чем $Fe(OH)_3$ того же размера. Растворимость осадка в воде всегда больше, чем в растворе электролита, который имеет общий ион с этим осадком. Растворение наноблоков $In(OH)_3$ в мезокристалле вызовет избыток иона OH^- в межпоровом растворе. В результате произведение концентраций Fe^{3+} и $3OH^-$ станет выше и совместное с $In(OH)_3$ растворение нанозерен $Fe(OH)_3$ станет невозможным. Продолжающаяся молекулярная рекристаллизация наноблоков $In(OH)_3$ приведет к образованию совершенного монокристалла. В процессе своего роста грани джалиндита будут захватывать нерастворенные наноблоки $Fe(OH)_3$, которые окажутся статистически встроенными в монокристалл $In(OH)_3$.

Поскольку гидроксид индия практически не растворим в воде, стадия старения Оствальда не реализуется в синтетических мезокристаллах $In(OH)_3$. Однако в природных условиях время растворения минеральных зерен размером 1 мм при 25 °C и pH = 5 оценивается в 10^3–10^7 лет [Lasaga, Lüttge, 2003]. В течение этого геологического периода мезокристаллы джалиндита вполне могли частично перекристаллизоваться в совершенный монокристалл.

Заключение

В образовании минерала джалиндита участвуют процессы низкотемпературной золь-гель кристаллизации, о чем свидетельствует нанозернистое строение кристаллов $In(OH)_3$, обнаруженное аналитическими методами электронной микроскопии. Минералообразующая коллоидно-дисперсная система $In(OH)_3$ была разбавлена наночастицами $Fe(OH)_3$, привнесенными поверхностными растворами зоны окисления.

Процесс минералообразования протекал по механизму ориентированного прикрепления структурных нанофрагментов, что привело к созданию трехмерной структуры из кристаллических наноблоков джалиндита с включениями зерен $Fe(OH)_3$.

Железосодержащий мезокристалл джалиндита существует в природе в виде системы когерентных наночастиц двух фаз – $In(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$, разделенных пустотами, размер и форма которых соответствуют наноблокам этих соединений. Размер пустот и строительных блоков фаз составляет ~ 2–4 нм.

Наночастицы $Fe(OH)_3$ статистически встроены в мезокристалл и выглядят как «полосы примеси железа». Железосодержащий мезокристалл $In(OH)_3$, по сути, является нанокомпозитом.

По-видимому, замещение объемных наноблоков (а не атомов, ионов или молекул) более распространено в природе, особенно среди плохо растворимых минералов.

Наличие в мезокристалле микронных областей идеальной структуры указывает на оствальдовскую стадию старения джалиндита.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИГЕМ РАН «Кристаллохимические особенности, химический состав минералов и их ассоциаций как генетические индикаторы эндогенных и экзогенных процессов».

Список литературы:

Генкин А.Д., Муравьева И.В. Индит и джалиндит, новые минералы индия // Зап. ВМО. 1963. Ч. 92. Вып. 4. С. 445-457.

Киселева Г.Д., Коваленкер *В.А., Трубкин Н.В., Борисовский С.Е., Мохов А.В.* О находках редких минералов In, Cd, Mo, и W в золотополиметаллических жильных рудах Au-Mo(W)-порфирового Бугдаинского месторождения (Восточное Забайкалье, Россия) // Новые данные о минералах. 2008. Вып. 43. С. 13-22.

Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Таблица произведений растворимости. М. 1979. С. 92-101.

Birch W.D., Pring A., Reller A., Schmalle H.W. Bernalite, $Fe(OH)_3$, a new mineral from Broken Hill, New South Wales: Description and structure // Am. Mineral. 1993. V. 78. № 7-8. P. 827-834.

Cölfen H., Antonietti M. Mesocrystals: Inorganic Superstructures Made by Highly Parallel Crystallization and Controlled Alignment // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2005. V. 44. P. 5576-5591.

Du J., Yang M., Cha S.N., Rhen D., Kang D.J., Kang M. Indium Hydroxide and Indium Oxide Nanospherres, Nanoflowers, Microcubes, and Nanorods: Synthesis and Optical Properties // Cryst. Growth Des. 2008. V. 8. Is. 7. P. 2312-2317.

Jean S.-T., Her Y.-C. Growth mechanism and cathodoluminescence properties of indium hydroxide nanocubes synthesized from a simple aqueous solution // Cryst. Eng. Comm. 2011. V. 13. Is.7. P. 2324-2330.

Klaumünzer M., Mačkovič M., Ferstl P., Voigt M., Spiecker E., Meyer B., Peukert W. Phase Transition Behavior and Oriented Aggregation During Precipitation of $In(OH)_3$ and InOOH Nanocrystals // J. Phys. Chem. 2012. V. 116. № 46. P. 24529-24537.

Lasaga A.C., Lüttge A. A model for crystal dissolution // Eur. J. Mineral. 2003. V. 15. P. 603-615.

Matijevič E. Uniform inorganic colloid dispersions. Achievements and Challenges // Langmuir. 1994. V. 10. Is. 1. P. 8-16.

Mullica D.F., Beall G.W., Milligan W.O., Korp J.D., Bernal I. The crystal structure of cubic $In(OH)_3$ by X-ray and neutron diffraction methods // J. Inorg. Nucl. Chem. 1979. V. 41. P. 277-282.

Niederberger M., Cölfen H. Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticles assembly // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. P. 3271-3287.

Pérez-Maqueda L.A., Wang L., Matijevič E. Nanosize, Indium Hydroxide by Peptization of Colloidal Precipitates // Langmuir. 1998. V. 14. Is. 16. P. 4397-4401.

Tang Q., Zhou W., Zhang Wu., Ou Sh., Ke Jiang, Yu W., Qian Y. Size-Controllable Growth of Single Crystal $In(OH)_3$ and In_2O_3 Nanocubes // Cryst. Growth Des. 2005. V. 5. Is. 1. P. 147-150.

Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Date-Crystals Stricture Database for Inorganic Compounds. 2013. ASM International, Materials Park, Ohio, USA.

Zhang H., Banfield J.F. Interatomic Coulombic interactions as the driving force for oriented attachment // Cryst. Eng. Comm. 2014. V. 16. P. 1568-1578.

Zhang J., Huang F., Lin Z. Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment // Nanoscale. 2010. V. 2. P. 18–34.