

УДК 549.282:553.232:553.41:553.9

## НАНОЧАСТИЦЫ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ В РАССЕЯННОЙ МНОГОМЕТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ДУКАТСКОГО РУДНОГО РАЙОНА (СЕВЕРО-ВОСТОК РОССИИ)

© 2003 г. Л. Г. Филимонова, Н. В. Трубкин, член-корреспондент РАН Н. С. Бортников

Поступило 08.04.2003 г.

Наноразмерные частицы\* различных минералов обнаружены нами в рассеянной минерализации Дукатского рудного района. Рудный район приурочен к субмеридиональному рифтогенному Балыгычан-Сугойскому прогибу, примыкающему с севера к Охотско-Чукотскому вулканическому поясу (рис. 1, врезка). В вулканотектонических депрессиях, выполненных вулканогенными и вулканогенно-осадочными толщами, локализованы Au–Ag- и Sn–Ag-гидротермальные месторождения и рудопоявления, в том числе и уникальное Au–Ag-месторождение Дукат. Эти месторождения ассоциируют во времени и пространстве с проявлениями кислого вулканизма [3, 4].

Рассеянная минерализация образует разрозненные, непротяженные (до нескольких десятков метров) зоны в окварцованных К-риолитах аскольдинской свиты, фиксирующих ослабленные зоны глубинных разломов [5]. Минерализованные зоны обнажаются в относительно приподнятых блоках, прилегающих с юга к Дукатскому рудному полю, которое приурочено к области локального прогиба (рис. 1).

Мелкие (<0.25 мм) минеральные агрегаты рассеянной минерализации приурочены к полостям выщелачивания, образованным на месте полностью или частично разложившихся вкрапленников К-полевых шпатов (рис. 2а, врезка). Они представлены мельчайшими (10–50 мкм) хорошо оформленными и скелетными кристаллами анатаза, брукита, рутила, кварца, циркона, монацита, ксенотима, щелочных полевых шпатов (рис. 2а, 2в), сцементированными тонкодисперсной массой, в которой доминируют чешуйки Fe-хлорита и Fe-фенгита.

\* Размер наночастиц &lt;100 нм [1, 2].

Институт геологии рудных месторождений,  
петрографии, минералогии и геохимии  
Российской Академии наук,  
Москва

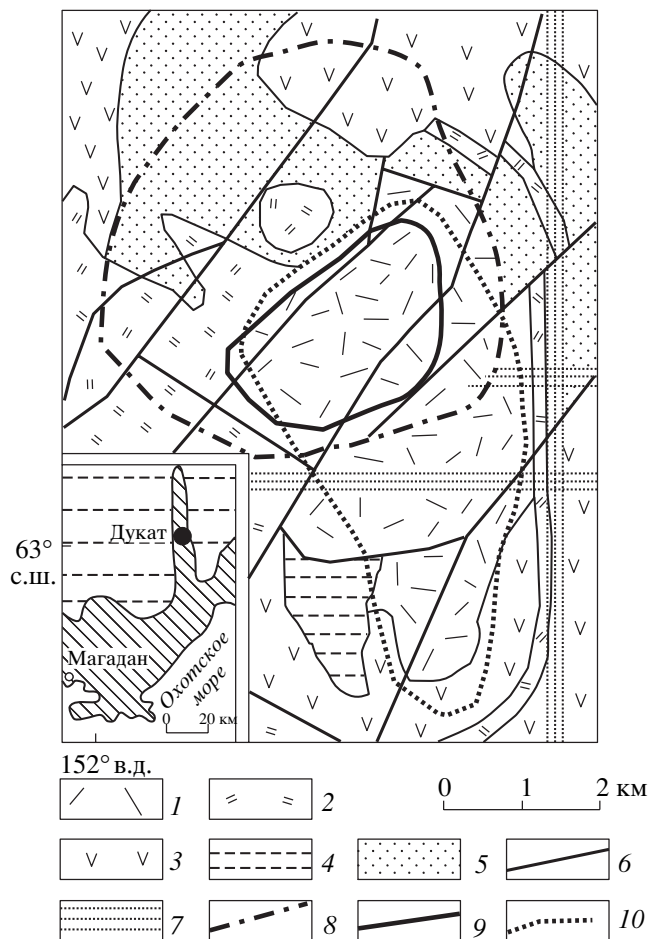
Наночастицы различных минералов обнаружены в ассоциациях со смешанослоистыми минералами. Их химический состав исследован в полированных шлифах с помощью аналитического сканирующего электронного микроскопа JSM-5300, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Link ISIS. Разрешение микроскопа 40 Å. При анализе состава микрофаз, размер которых меньше или близок к размеру зоны генерации рентгеновского излучения (8 мкм), неизбежно влияние состава окружающей матрицы крупных кристаллов. Доля пороодообразующих элементов (особенно Si, Al, Ca, Fe), фиксируемая в энергодисперсионном спектре, растет по мере снижения размера анализируемой фазы. Идентификация наночастиц проведена как по их химическому составу, так и по характеру соответствующих им картин микродифракции электронов, которые были получены в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-100С, оборудованном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром “KeveX-5100”.

В результате было выделено две группы сосуществующих наночастиц. Первая группа характерна для микроагрегатов, окрашенных в черные и темно-серые тона (рис. 2а, 2б, рис. 3а–3в). Темные цвета цементирующей массы обусловлены широким распространением в ее составе углеродистого вещества. Листоватые, глобулярные и изометричные наночастицы графита и битумов образуют плотные микроагрегаты размером около 1 мкм, тесно ассоциирующие с Fe-фенгитом (рис. 2а). Микродифракционные картины характеризуются тремя точно-кольцевыми отражениями, соответствующими наиболее сильным рефлексам, типичным для гексагональной ячейки графита с  $a = 2.46 \text{ \AA}$  и  $c = 6.8 \text{ \AA}$  (рис. 3а). На изображении графит представлен единой изогной частицей. Однако точно-кольцевой характер дифракционной картины для нее указывает на то, что частица состоит из множества плотно упакованных, взаимно разориентированных нанокристаллов. В области загиба частицы (темное) неко-

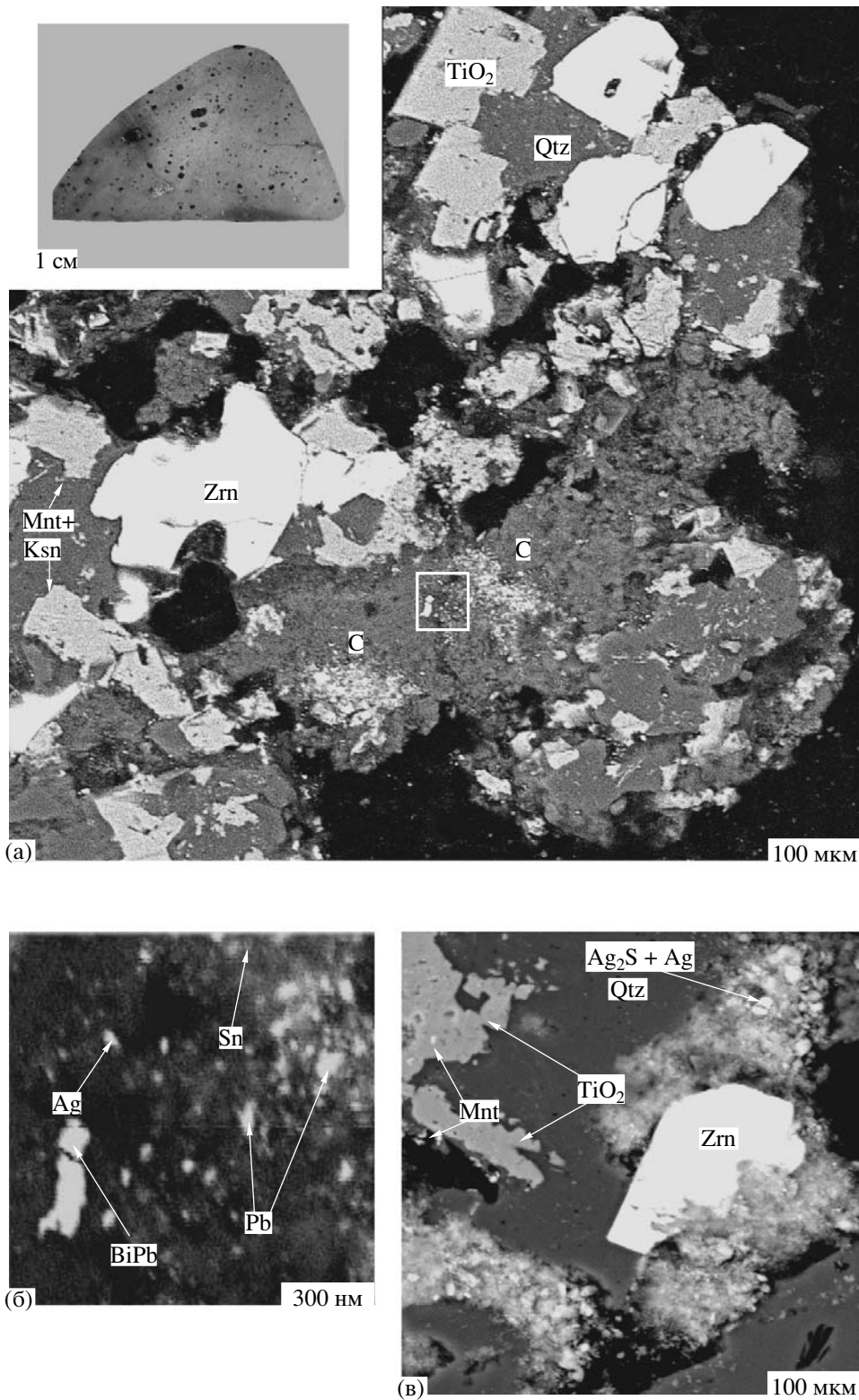
торые из них ориентированы ребром к поверхности и поэтому выглядят темными зонами. Примеси в составе графита не обнаружены. Микроагрегаты битумов также сложены наночастицами. На микродифракционных картинах, полученных для них, наблюдается набор из 2–3 слабых диффузионных кольцевых отражений с межплоскостными расстояниями  $d_{002} = 3.43$  при  $d_{110} = 1.23$  Å или  $d_{002} = 3.43$  при  $d_{110} = 1.20$  Å и  $d_{100} = 2.083$  Å. Эти параметры характерны для антраксолита [6]. Одна-

ко большая часть наночастиц битумов практически аморфна (рис. 3б). Полученные для них электронограммы характеризуются весьма слабым проявлением структурных элементов. На энергодисперсионных спектрах битумов, кроме пиков С и О, обычно присутствуют слабые пики Si, Ca, Na, Cl, S. Наночастицы самородных серебра, свинца, олова, Pb–Bi-сплава рассеяны среди углеродистого вещества и Fe-фенгита (рис. 2а, 2б). На энергодисперсионных спектрах, полученных при сканировании участков, обогащенных этими частицами, присутствуют интенсивные пики металлов, а также весьма слабо выраженные пики С, О, Si, Al, обусловленные влиянием окружающей матрицы, обогащенной углеродистым веществом и слюдой. Агрегаты наночастиц PbBi-сплавов обладают максимальными (до 2 мкм) размерами. Соотношение Pb и Bi в них варьирует от 1/1 до 2/1. Размеры агрегатов наночастиц самородного серебра составляют первые сотни нанометров (рис. 3в). Полученные для них электронограммы имеют кольцевой характер и соответствуют параметрам кубической решетки самородного серебра с  $a = 4.08$  Å.

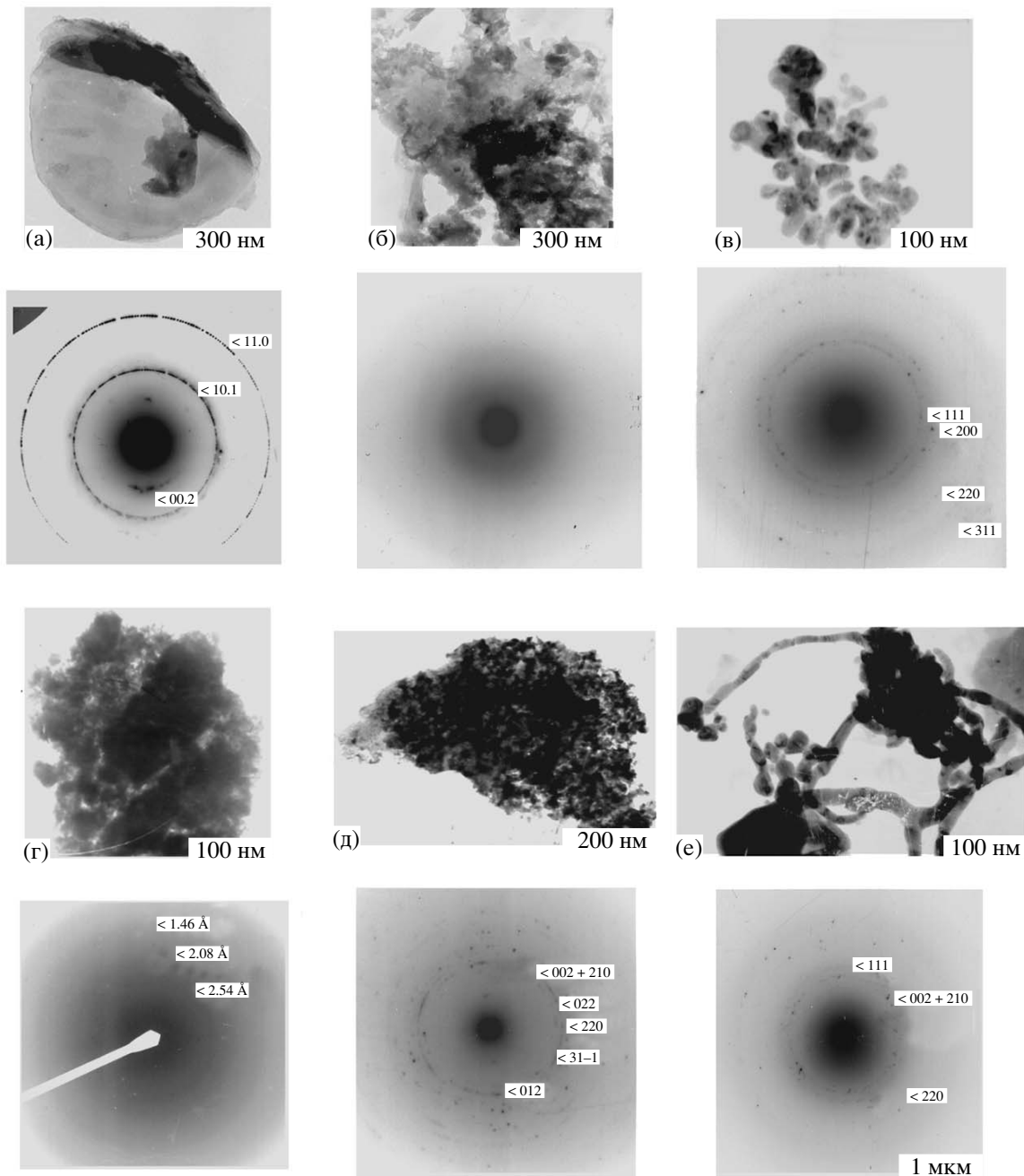
Вторая группа наночастиц обнаружена среди агрегатов светло-желтого и буроватого цветов. Зерна анатаза, циркона, фосфатов редкоземельных элементов в них центрированы Fe-фенгитом, гидроксидами Mn, гидрофосфатами. Размеры частиц хорошо окристаллизованных вернадита и бернессита колеблются в пределах 1–2 мкм. Среди этой цементирующей массы располагаются микроагрегаты наночастиц слабо диффрактирующих гидроксидов, самородного серебра и акантита (рис. 3г, 3д, 3е). Их размеры достигают 2 мкм. В химическом составе гидроксидов доминирует Mn, при переменных содержаниях примесей, представленных Fe, Ti, P, Ca, Al, Si. Полученные для них электронограммы содержат набор из трех весьма слабых диффузионных отражений с межплоскостными расстояниями, равными 1.46; 2.08 и 2.54 Å, которые весьма близки к параметрам решетки вернадита и ферроксегита [7]. В картинах микродифракции для комковатых микроагрегатов наночастиц акантита преобладают разрозненные точечные рефлексы. Межплоскостные расстояния, рассчитанные для наиболее четко проявленных рефлексов, соответствуют параметрам элементарной ячейки акантита с  $a = 9.47$  Å,  $b = 6.90$  Å и  $c = 8.28$  Å. Нановолокна самородного Ag и глобулярные наночастицы акантита образуют спутанно-волоконистые микроагрегаты (рис. 3е). На энергодисперсионных спектрах, полученных для участков, обогащенных ими, четко выражены пики Ag и S и слабо выражены – Si, Al и К. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные по точечным рефлексам на микродифракционных картинах этих наночастиц, соответствуют эталонным значениям, известным для акантита и самородного серебра.



**Рис. 1.** Геологическое строение Дукатского рудного поля и его позиция (на врезке) в пределах Охотско-Чукотского вулканического пояса (косая штриховка). 1–3 – орогенные кислые (1, 2), средние (3) вулканы и их субвулканические аналоги ранне- (1) и позднемелового (2, 3) возраста; 4 – осадочно-метаморфические породы триасово-юрского верхоянского комплекса; 5 – раннемеловые угленосные отложения омсукчанской свиты; 6 – разломы; 7 – зоны скрытых глубинных разломов, фрагментов субширотной Бунюдино-Гижигинской и субмеридиональной Омсукчанской систем; 8, 9 – границы Дукатского рудного поля (8) и его внутренней зоны (9), вмещающей продуктивные рудные тела; 10 – контуры аномального геохимического поля, южная часть которого фиксирует разрозненные зоны проявления рассеянной минерализации.



**Рис. 2.** Агрегаты рассеянной многометальной минерализации (темное) в окварцованных риолитах аскольдинской свиты (а, врезка) и расположение наночастиц в ее микроагрегатах. а – микроагрегаты наночастиц графита, битумов (С), самородных Pb, Bi, Sn, Ag (один из ареалов их распространения ограничен квадратом) в микроагрегате, включающем зерна анатаза, рутила, брукита (TiO<sub>2</sub>), кварца (Qtz), циркона (Zrn), ксенотима и монацита (Ksn + Mnt). б – фрагмент массы цемента микроагрегата, изображенного на рис. а, обогащен наночастицами самородных металлов и сплавов. в – микроагрегаты наночастиц акантита и самородного серебра (Ag<sub>2</sub>S + Ag, белое) располагаются среди массы Fe-фенгита, вернадита и бернессита (светло-серая масса среди кристаллов кварца, циркона и минералов TiO<sub>2</sub>, монацита (Mnt). Фото полированных шлифов в отраженных электронах.



**Рис. 3.** Микроагрегаты наночастиц различных минералов (а – графита, б – битумов, в – самородного серебра, г – гидроксидов Mn и Fe, д – акантита, е – акантита и самородного Ag). На картинах микродифракции указаны индексы Миллера и размеры межплоскостных расстояний.

В природе образование наночастиц происходит в результате неорганических реакций или вследствие жизнедеятельности бактерий [8]. Благоприятные условия для проявления этих процессов создаются в пересыщенных флюидах, когда возникает большое число центров кристаллизации. Ранее было отмечено, что такая обстановка создавалась в результате проникновения восстановленных флюидов в пористую толщу флюидальных риолитов [5]. В близповерхностных условиях

произошло резкое снижение давления и температур, что привело к спонтанному пересыщению флюида. Это вызвало образование многочисленных центров кристаллизации и образование большого числа минералов в виде наночастиц.

Работа выполнена при поддержке программы ФЦНТП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники”, тема 7, и РФФИ (грант 03–05–64516).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hochella M.F.* // *Geochim. et cosmochim. acta.* 2002. V. 66. P. 735–743.
2. *Waychunas G.A.* // *Rev. Miner. and Geochem.* 2001. V. 44. P. 105–166.
3. *Константинов М.М., Калинин А.И., Наталенко В.Е. и др.* Золото-серебряное месторождение Дукаат. М.: Недра, 1998. 204 с.
4. *Сидоров А.А.* Серебро. М.: Наука, 1989. 240 с.
5. *Филимонова Л.Г.* // *Геология руд. месторождений.* 2002. № 3. С. 248–263.
6. *Мелков В.Г., Сергеева А.М.* В сб.: Конденсированное некристаллическое состояние земной коры. М., 1995. С. 71–77.
7. *Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А.* Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.
8. *Banfield J.F., Zhand H.* // *Rev. Miner. and Geochem.* 2001. V. 44. P. 1–58.