

УДК 549.214+533.412

НАНОЧАСТИЦЫ МУАССАНИТА ИЗ РАССЕЯННОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ДУКАТСКОГО РУДНОГО РАЙОНА (СЕВЕРО-ВОСТОК РОССИИ)

© 2004 г. Л. Г. Филимонова, Н. В. Трубкин, член-корреспондент РАН Н. С. Бортников

Поступило 02.10.2003 г.

Различные политипные модификации карбида кремния широко распространены среди акцессорных минералов разнообразных изверженных пород [1, 2]. Их образование обычно связывается с наиболее ранними высокотемпературными стадиями кристаллизации расплавов, когда процессы минералообразования происходят в резко восстановительных, высокобарических условиях при температурах, превышающих 1800°C. В алмазных породах щелочно-ультраосновных комплексов этот акцессорный минерал (обычная полиморфная модификация 6Н) представлен кристаллами размером 1–7 мкм [2]. Необычные формы кристаллов и сростки наночастиц муассанита обнаружены * нами среди минералов рассеянной минерализации, характерной для окварцованных риолитов Дукатского рудного района.

Дукатский рудный район приурочен к субмеридиональному рифтогенному Балыгычан-Сугойскому прогибу, примыкающему с севера к Охотско-Чукотскому вулканическому поясу [3]. Изученные нами ареалы рассеянной многометалльной минерализации примыкают с юга к рудному полю, включающему крупнейшее Au-Ag-

месторождение Дукат. Среди рудных минералов месторождения преобладают сульфиды Zn, Pb, Cu, в меньшей степени Sn. Наиболее ценными компонентами являются самородное серебро и акантит. Характерной особенностью рудного поля является широкое распространение линейных зон углеродистых метасоматитов – туффизитов.

Рассеянная многометалльная минерализация приурочена к зонам окварцованных флюидалных риолитов, слагающих sill и периферическую зону субвулканического штока невадитов [4]. Она представлена мельчайшими (<0.25 мм), сложными по составу минеральными агрегатами, рассеянными в полостях и микротрещинах К-риолитов. В их составе присутствуют графит, углеродистое вещество, хлориты, слюды, анатаз, рутил, брукит, циркон, фосфаты и фториды редкоземельных элементов, сульфиды Fe, Zn, Cu, Cd, самородные Pb, Sn, Cu, Zn, их сплавы и интерметаллические соединения. В этом сообщении представлены данные об условиях нахождения наночастиц муассанита в необычной для этого высокобарического минерала обстановке, возникшей в зонах окварцевания риолитов.

Наночастицы муассанита обнаружены в пористых металлоносных включениях, обладающих матовой, темно-серой неровной поверхностью. Главными компонентами упомянутых включений являются наночастицы самородных Sn, Pb и более редкие интерметаллические соединения и сплавы Cu, Zn и Sn [5]. Незначительная доля приходится на битумы (ряд антраксолит–керит) и аморфные фазы, обогащенные Si, Na, Ca, S, P, Cl. Наночастицы муассанита являются составной частью наиболее крупных, угловатых микроагрегатов размером до 10 мкм (рис. 1). Последние приурочены к зонам, обогащенным порами, где тесно ассоциируются с β-латунью, цинкистой медью, бронзой и медистым оловом. Зоны, расположенные во внутренней части овальных агрегатов, образуют скопления частиц медистых сплавов (рис. 1б–д). При этом агрегаты, содержащие муассанит, ориентированы по нормали к овальной границе последних (рис. 2б, в). β-латунь содержит

* Исследования внутреннего строения ММВ (металлоносных микровключений), химического состава и структуры слагающих их минеральных фаз осуществлялись на аналитическом сканирующем микроскопе JSM-5300. Микроскоп оснащен энергодисперсионным спектрометром Link ISIS, позволяющим определить величины содержания элементов с порядковым номером >4. Разрешение микроскопа 40 Å. Количественные анализы минеральных фаз выполнялись на смонтированных полированных шлифах с помощью стандартной программы PhiRoZ, режим 5eV/канал, в качестве эталонов использовались чистые металлы. Картины микродифракции электронов тонкодисперсных фаз из приготовленной суспензии были получены в просвечивающем электронном микроскопе JEM-100С, оборудованном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром, который позволяет регистрировать химические элементы от Na до U.

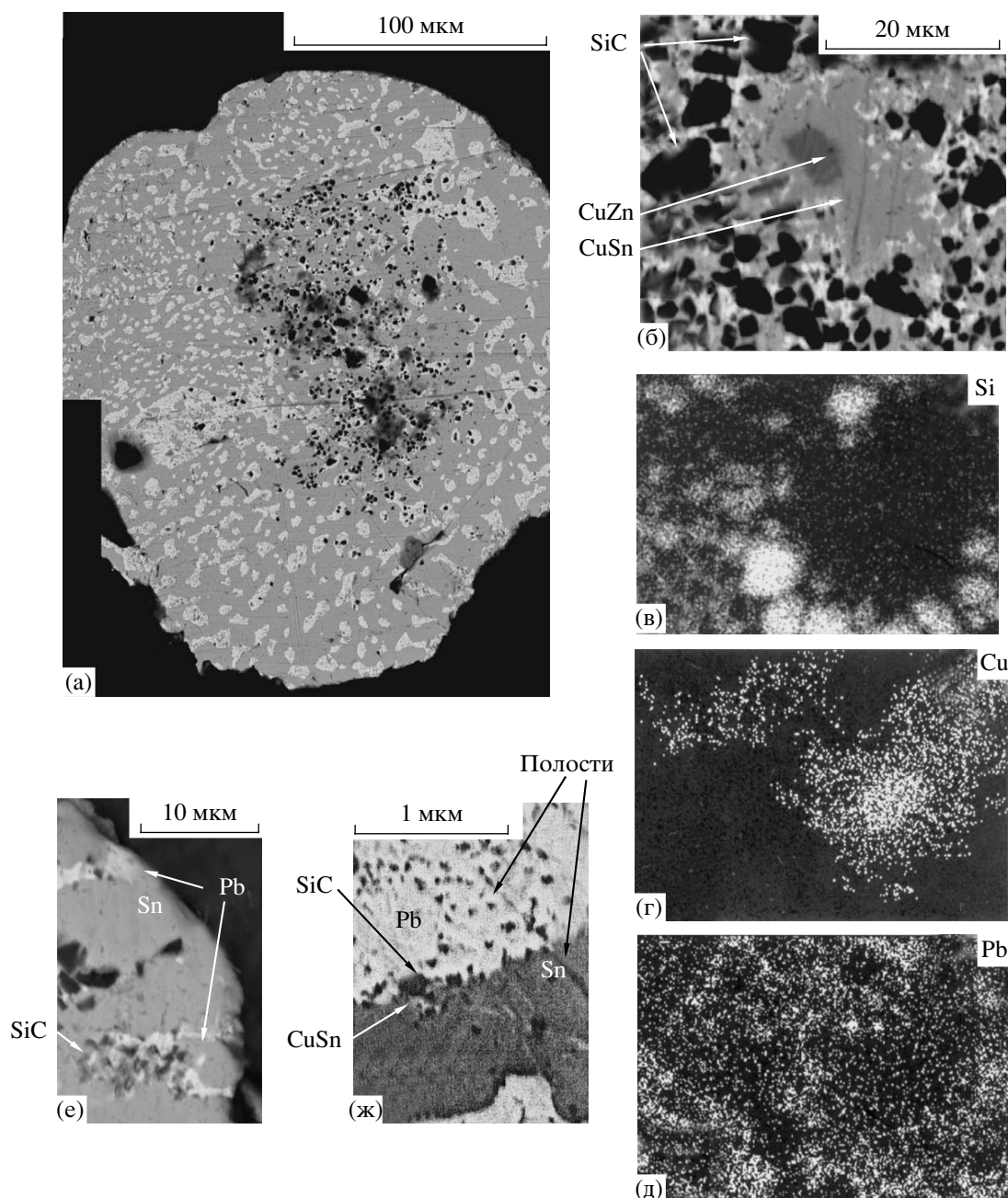


Рис. 1. Особенности распределения микроагрегатов, включающих наночастицы муассанита, в металлоносных включениях и их фрагментах. На фото полированной поверхности включений в отраженных электронах (а, б, е, ж) и в рентгеновских лучах Si, Cu, Pb (в, г, д) видно, что области распространения этих микроагрегатов и более мелких овальных полостей (черное) сконцентрированы в центральной части включения (а), где они обрамляют скопления фаз, представленных сплавами и интерметаллическими соединениями Cu, Zn и Sn (б–д). В краевых частях включений радиально-лучистые зоны, обогащенные микроагрегатами, порами, медистыми сплавами и свинцом, чередуются с зонами, обогащенными оловом (е, ж).

соответственно 48.2 и 49.5 ат. % Cu и Zn. В сплавах Cu, Sn и Zn содержания этих элементов достигают соответственно 51.6, 43.1 и 2.2 ат. %. Во внешней части металлоносных включений расположение указанных зон приобретает радиально-лучистую ориентировку (рис. 1е, ж). Здесь они чередуются с зонами, резко обогащенными самородным оловом.

При увеличениях в сотни и тысячи раз внутреннее строение агрегатов, содержащих наночастицы муассанита, представляется гомогенным. В растровом микроскопе в обратно-рассеянных электронах они характеризуются слабым контрастом (черные зоны на изображении рис. 1а, б, е, ж). На соответствующих им энерго-дисперсионных спектрах проявлены только пики кремния. При изуче-

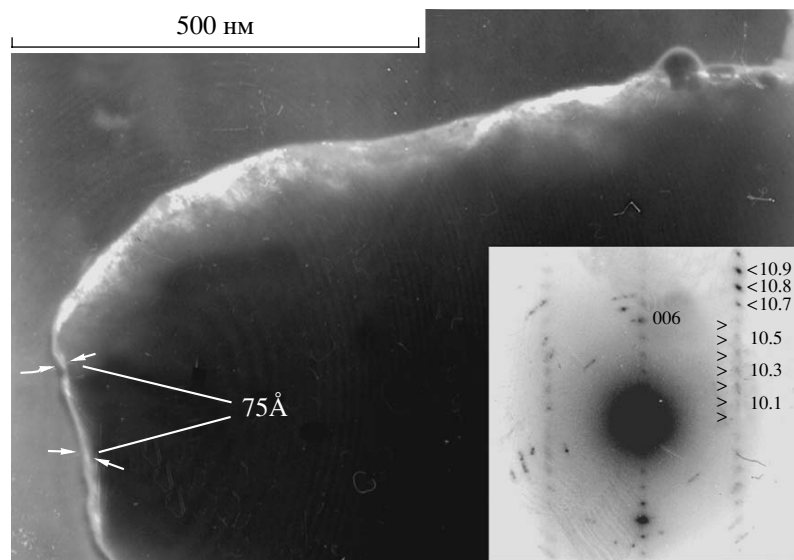


Рис. 2. Темнопольное изображение (полученное в рефлексах 10.7, 10.8, и 10.9) микроагрегата, содержащего наночастицы муассанита полиморфной модификации 6Н (белое) с незначительной взаимной разориентацией (картина микродифракции, врезка). Наночастицы цементируются аморфным веществом, концентрации которого придают гофрированный облик поверхности микроагрегата.

нии в просвечивающем электронном микроскопе суспензионного препарата, приготовленного из механически извлеченного микроагрегата, обнаружены неоднородные коллоидные частицы, размером несколько микрон (рис. 2). В их краевых частях, пронизаемых для пучка электронов, видны наночастицы (белое), размер которых не превышает 75 Å. Полученные для них картины микродифракции (рис. 2, врезка) позволили рассчитать параметры элементарной ячейки этих наночастиц: $a_0 \approx 3.1 \text{ \AA}$ и $c_0 \approx 15.1 \text{ \AA}$. Они идентичны параметрам наиболее распространенной в природе политипной модификации муассанита 6Н с $a_0 = 3.08 \text{ \AA}$ и $c_0 = 15.11 \text{ \AA}$ [6]. Точечные картины дифракций и присутствие на них слабых диффузных взаимно разориентированных рефлексов свидетельствуют о том, что дифрагирующие блоки смещены относительно друг друга в плоскости решетки в пределах $1^\circ\text{--}3^\circ$, что полученные картины микродифракции соответствуют не монокристаллу, а агрегату наночастиц. В отличие от них картины дифракций, соответствующие высокотемпературным совершенным монокристаллам карбида кремния, указывают на существование длиннопериодичных политипов. Наночастицы муассанита тесно ассоциируют с аморфными фазами (серое вверху справа на рис. 2), которые придают внешним очертаниям неоднородных микроагрегатов гофрированный облик. Так как в химическом составе муассанитсодержащих микроагрегатов установлены только Si и C и на картинах микродифракции дополнительные отражения и рефлексы отсутствуют, следует полагать, что аморфные фазы и наночастицы муассанита близки по химическому составу.

Приведенные выше данные о локализации наночастиц муассанита среди минералов рассеянной многометальной минерализации, образованной, как нами установлено ранее [4], в условиях средне-температурных пропилитов, позволяют считать, что их кристаллизация происходила вне поля стабильности монокристаллов этого минерала. Последние, как указано выше, формируются в условиях высоких температур и давлений. Можно полагать, что условия, благоприятные для образования наночастиц муассанита, как и ассоциирующих с ними наночастиц рудных минералов, создавались при проникновении в пористую толщу близповерхностных флюидальных риолитов восстановленных флюидов, их спонтанном переохлаждении и пересыщении [7]. Эти условия способствовали возникновению многочисленных центров кристаллизации и образованию большого числа минералов в виде наночастиц. Приуроченность наночастиц муассанита к пористым зонам металлоносных включений, обогащенным медьсодержащими сплавами и интерметаллидами, позволяет полагать, что в их образовании также играли роль особые процессы, сопровождавшиеся повышенной активностью соединений C, Si, Cu. Экспериментальные данные, касающиеся условий синтеза углеродных композитов, указывают на то, что медьсодержащие сплавы выступают в качестве катализаторов реакции разложения углеводородных газов с образованием твердых форм углерода и карбидов [8]. При температурах около 500°C эти реакции позволяют получить массу наночастиц углеродистых веществ и карбидов, превышающих массу катализаторов в 300 раз и

более. В результате непрерывного выделения углеродистого вещества и карбидов на поверхности катализатора частицы последнего диспергируются и образуют совместно с продуктами реакции сложные микроагрегаты, которые обнаружены нами в исследованных металлоносных включениях.

Окончательное формирование облика муассанитсодержащих зон происходило на поздних стадиях формирования металлоносных включений. Некогерентный характер межзерновых границ в зонах, сложенных различными по структуре наночастицами (муассанит, аморфные фазы, битумы, металлы и их соединения), способствовал наиболее интенсивному проникновению в их пределы поздних порций окисленных флюидов. Экзотермические реакции окисления, частичного выгорания битумов привели к образованию микропор и активизировали процессы встречной диффузии [9]. В результате проявления эффекта Каркендаля (формирование локальных концентраций металлов, в данном случае олова, обладающих наибольшей скоростью диффузии) окончательно оформились очертания и минеральный состав зон двух типов. Одни из них относительно обогащены самородным оловом и образуют на поверхности выступы микрорельефа (рис. 1а, 1е). Другие, представленные на поверхности впадинами, обогащены микропорами, самородным свинцом, медью, их сплавами и наночастицами муассанита.

Работа выполнена при поддержке программы ФЦНТП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники” (тема 7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маракушев А.А., Генкин А.Д.* // Вестник МГУ. Сер. геол. 1972. № 5. С. 7–25.
2. *Горшков А.И., Селиверстов В.А., Сивцов А.В.* // Геология руд. месторождений. 1995. Т. 37. № 4. С. 358–367.
3. *Константинов М.М., Калинин А.И., Наталенко В.Е. и др.* Золото-серебряное месторождение Дукач. М.: Недра, 1998. 204 с.
4. *Филимонова Л.Г.* // Геология руд. месторождений. 2002. № 3. С. 248–263.
5. *Филимонова Л.Г., Трубкин Н.В.* // Зап. ВМО. 2001. Ч. 130. № 3. С. 1–15.
6. *Верма А., Кришна П.* Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М.: Мир, 1969. 273 с.
7. *Филимонова Л.Г., Трубкин Н.В., Бортников Н.С.* // ДАН. 2003. Т. 392. № 4. С. 521–525.
8. *Меринь Д., Доэрти Р.* Стабильность микроструктуры металлических систем. М.: Атомиздат, 1978. 280 с.
9. *Лихолобов В.А., Фенелонов В.Б.* // Наука в России. 1997. № 4. С. 6–11.