

УДК 550.4:553+553.41

НАХОДКИ НАНОСТРУКТУР ПРИРОДНОГО РТУТИСТОГО ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ ИЛЬМЕНИТА ФАДЕЕВСКОГО РУДНО-РОССЫПНОГО УЗЛА (ПРИМОРЬЕ)

© 2009 г. В. П. Молчанов, академик А. И. Ханчук, Е. И. Медведев, Л. П. Плюснина

Поступило 13.05.2009 г.

В последнее время в геологической литературе заметно возросло число работ, посвященных наноминералогии золота [1, 2]. При широком охвате проблемы в целом нельзя не отметить отсутствия в них сведений о природных наноструктурах золота. Восполнить этот пробел помогут результаты исследования в ультрамалом масштабе каменного материала, отобранного из обнажений горных пород и делювиальных отложений Фадеевского рудно-россыпного узла (рис. 1), расположенного на границе Ханкайского и Лаолин-Продековского террейнов [3].

В низах стратифицированного разреза изученной площади развиты базальто-кремнисто-туфогенные, кремнисто-глинистые, аргиллитовые и туфогенно-песчанниковые отложения (S_{1-2}). Их перекрывают вулканогенно-осадочные толщи пермского возраста (P_{1-2}) и эффузивы кислого состава (P_2). Породы вулканогенно-терригенного комплекса, включающего черные сланцы, прорваны на юге крупными массивами гранитоидов, а на севере небольшими телами габброидов и сиенитов [4].

Среди минералов тяжелой фракции шлихов рыхлых отложений рек Фадеевка (система водосбора р. Раздольная) и Золотая (бассейн р. Нестеровка), дренирующих гранитоиды и черносланцевую толщу соответственно на юге и севере площади, диагностированы серебристое золото, минералы металлов платиновой группы (в первую очередь изоферроплатина), а также сульфиды (пирит, арсенопирит, сфалерит, галенит, молибденит), касситерит, вольфрамит, минералы висмута. Значительная доля черного шлиха приходится на ильменит, магнетит, хромшпинелиды, гранаты, рутил, сфен. Отличительной чертой северных россыпей является присутствие уникальной ассоциации природного ртутистого золота, киновари, самородных металлов и карбидов [5]. Целью данной работы является

уточнение генетических особенностей этой необычной многометальной ассоциации.

Авторами были изучены гравитационные концентраты крупнообъемных проб рудных образований и делювия бассейнов рек Поликарпиха и Толстокулачиха, правых притоков р. Золотая. Применение методов сканирующей электронной микроскопии позволило выявить на поверхности зерна ильменита, одного из основных минералов этих концентратов, примазки наноразмерных обособлений природного ртутистого золота (рис. 2а). Доминирующую роль в их кристаллизации играет пленка, фрагментарно покрывающая поверхность отдельных кристаллов ильменита. Размеры фрагментов достигают 60–80 мкм при толщине 100–200 нм. Элементный состав пленочных наноматериалов (табл. 1) довольно необычен: помимо Au (85–88 мас. %) и Hg (3–5 мас. %), определяющих видовой состав индивидов, в них присутствуют N, C, O, Ti и Fe в количествах, не превышающих первые мас. %. Металлические пленки



Рис. 1. Местоположение Фадеевского рудно-россыпного узла.

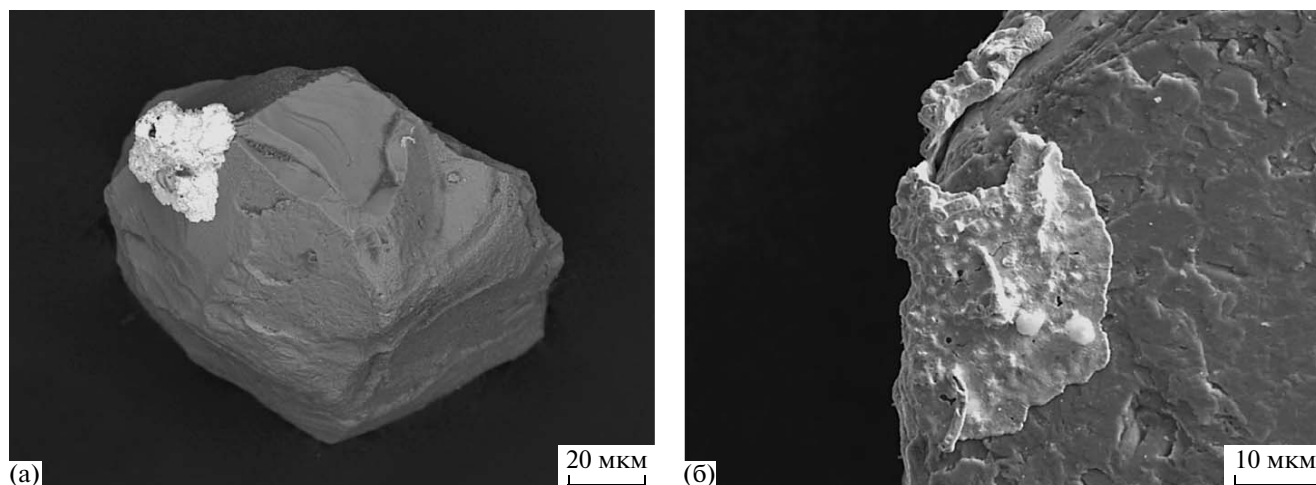


Рис. 2. Примазки ртутистого золота (светлое) на ильмените (темное). Сканирующий электронный микроскоп EVO-50 XVP.

наноразмерной толщины являются весьма широко распространенными структурами. Так, металлические пленки, в том числе и золотые, обнаружены на алмазах. Это позволило А.Б. Макееву и др. [6] выдвинуть гипотезу о формировании алмазов в мантии из углеродсодержащего расплава самородных металлов. Кроме металлических пленок, на алмазах были установлены первичные включения ильменита. В ряде месторождений России среди минералов-спутников алмаза [7] присутствуют платиноиды (изоферроплатина), амальгама золота, самородная ртуть, хромшпинелиды, ильменит, гранаты – практически тот же спектр минералов, что и в тяжелой фракции россыпей изученного узла.

При детальном изучении поверхности металлических пленок (рис. 2б) фиксируется три типа наноиндивидов: трубки, спирали и сфероиды. Наиболее широкое развитие получили трубчатые формы длиной до 6–7 мкм при внешнем диаметре до 0.8–1.0 мкм. Толщина стенок трубчатых образований не превышает 100 нм. Главным компонентом нанотрубок (табл. 1) является Au (80–89 мас. %), в меньших количествах присутствует Hg (2–5 мас. %). Четких тенденций в распределении этих элементов в пределах нанотрубок, как, впрочем, и вышеупомянутых нанопленок, не просматривается. Неоднородность составов наноструктур, возможно, является следствием их кристаллизации из газовой фазы рудоносных флюидов [8].

Таблица 1. Химический состав наноиндивидов ртутистого золота, мас. %

Элемент	Пленка		Трубка I		Трубка II		Спираль		Сфероид
			низ	верх	низ	верх	низ	верх	
C	2.29	2.4	6.57	3.59	3.55	3.82	6.53	10.12	6.27
N	3.63	–	–	–	–	–	4.56	–	–
O	1.96	2.1	6.48	3.82	3.47	2.18	4.69	2.58	13.1
Al	–	0.3	0.38	–	–	1.08	–	–	3.55
Br	–	–	–	0.89	–	–	–	–	–
Si	–	–	–	–	–	–	–	–	3.18
Ti	–	2.2	0.49	–	1.2	0.4	–	–	–
Fe	–	3.6	1.75	1.36	1.78	1.9	–	–	2.85
Rb	–	–	–	1.92	–	–	0.81	0.67	–
Au	87.8	85	81.6	88.42	84.9	85.6	83.41	78.58	65.3
Hg	4.32	4.4	2.73	–	5.1	5.02	–	8.05	5.75

Примечание. Прочерк – содержание элемента ниже порога чувствительности сканирующего электронного микроскопа EVO-50 XVP.

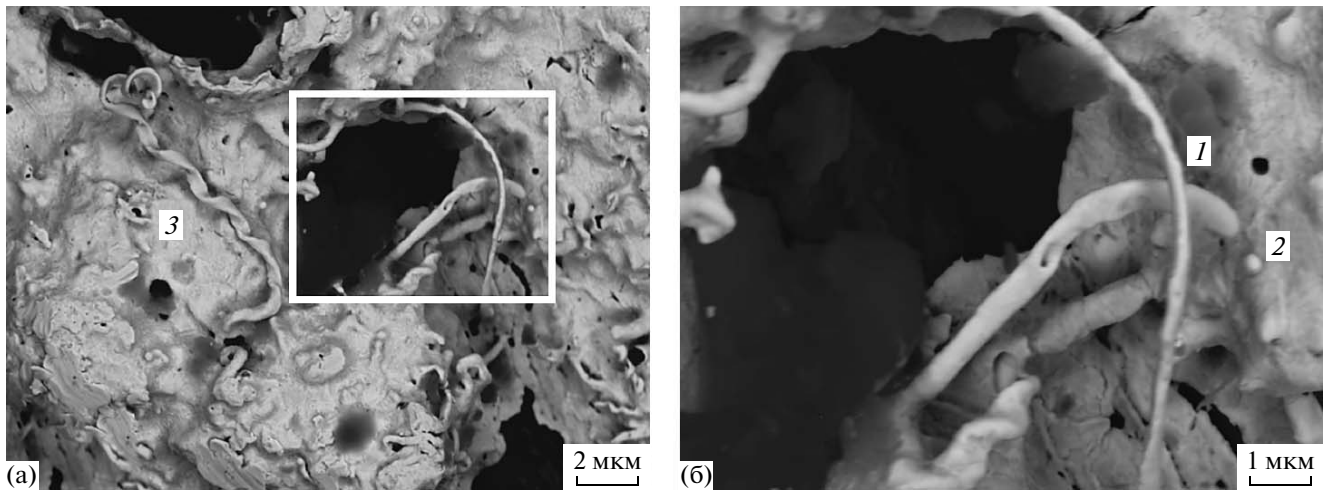


Рис. 3. Нанотрубки (1), наносфероиды (2) и наноспираль (3) золота. Рамкой (а) выделен увеличенный фрагмент наноструктуры (б). Изображение в обратно отраженных электронах.

Набор основных примесей нанотрубок тот же, что и у нанопленок: С, О, N, Ti и Fe (0.5–2.0 мас. %). Реже встречаются Al, Rb, Vg (до 2 мас. %). Примечателен факт снижения содержаний Ti и Fe в нанотрубках по мере удаления от минеральной матрицы – ильменита ($FeTiO_3$), что, вероятно, можно объяснить особенностями их сингенетического происхождения. Нанотрубкам, кроме того, свойственна обратная зависимость между содержаниями N и O.

Образование второго типа наноиндивидов – спиралей – увязывается с процессом геликоидизации наноиндивидов (формированием микроскопических спиралей – геликоидов), берущим свое начало из электронного строения атомов [9]. Причинами свертывания, в числе прочих, могли послужить структурные особенности кристаллизующегося вещества (наличие винтовых осей), структурные дефекты, эпитаксиальные явления (образование тонких пленок на поверхности кристалла). Длина спирализующихся наноиндивидов достигает 3–4 мкм при диаметре 100–200 нм (рис. 3а). Состав наноспиралей сходен с таковым вышеупомянутых образований. Изменения химизма обусловлены падением концентраций Au (78–83 мас. %) и отсутствием Fe, Ti (табл. 1).

Другое интересное наблюдение связано с обнаружением сфероидальных индивидов размерами менее 100 нм (рис. 3б). Элементный состав последних аналогичен рассмотренным выше разновидностям, что свидетельствует об общности рудоносных флюидов, из которых они образовались. Обоеднение сфероидов Au (до 65 мас. %) и обогащение примесями, мас. %: O 13, C 7, Si 3.2, по-видимому, является отражением общих тенденций в формировании различных типов наноиндивидов, обусловленных влиянием состава матрицы.

Для объяснения причин возникновения необычных наноструктур золота предлагается рассмотреть две модели: гипогенную и гипергенную. Первая из них основана на предположении об эндогенной природе ассоциации ильменита с ртутистым золотом, пространственно сопряженной с глубинными (мантийного заложения) разломами, по которым осуществлялась дегазация жидкого ядра Земли. Из опубликованных данных [10] следует, что мантийный флюид весьма насыщен летучими углеродистыми соединениями, водородом, азотом. Качественный состав мантийных газов свидетельствует о восстановительной среде минералообразования.

По-видимому, по участкам проявления ауралмагмы можно распознавать разломы глубинного заложения, используемые в качестве путей движения Hg-содержащих флюидов, в которых ртуть ассоциирует с “мантийным” гелием [11, 12]. Вероятно, находки наночастиц природного ртутистого золота можно рассматривать как свидетельство флюидной дегазации Земли, проявляющейся в процессе тектоно-магматической активизации в осадочном чехле окраин Ханкайского террейна.

В сущности, изученные золотые нанопленки, нанотрубки, наноспираль и наносфероиды близки по составу к сухим восстановленным флюидам глубинного происхождения. Одним из свидетельств этого может послужить сходное поведение компонентов в золотых наноструктурах и газах кимберлитов [10].

Возникновение наноструктур золота на поверхности ильменитов может быть связано с влиянием локальных электромагнитных полей, возникающих в процессе их совместной транспортировки. Согласно справочным данным, ильменит относится к числу ферромагнетиков – минералов

с высокой степенью магнитной восприимчивости. Макрозолото, наоборот, тяготеет к группе диамагнетиков, в отличие от ферромагнетиков обладающих отрицательной магнитной восприимчивостью. В то же время, по данным японских исследователей [13], наночастицы золота могут проявлять ферромагнитные свойства. Электродвижущая сила, возможно, и невелика, но создаваемого электрического поля достаточно для появления на поверхности зерен ильменита тонких пленок ртутистого золота. Возможен и другой механизм образования наноструктур золота. Основываясь на гипотезе А.Б. Макеева и др. [6], можно предположить рост ильменита в мантии вслед за алмазом из углеродсодержащего расплава самородных металлов. Концентрации углерода в изученных зернах ильменита достигают 3.0 мас. %, в наноструктурах золота – 10 мас. %. В транспортировке ильменита с примазками ртутистого золота, так же как и платиноидов, могли принимать участие интрузии ультраосновных пород, на что в свое время указывал и С.А. Щека с соавторами [14].

Другая модель связана с предположением о том, что золотые наноструктуры на ильменитах могут образовываться в гипергенных условиях путем восстановления металлов из растворенных в воде соединений золота и ртути. Эта версия представляется маловероятной, поскольку для фазовых переходов при формировании нанотрубок, наноспиралей и наносфероидов нужны более высокие температуры, чем в зоне гипергенеза. Однако исследование возможностей участия этих процессов в образовании наноструктур представляет значительный научный интерес, поскольку подобными экспериментами занималась природная лаборатория.

В прикладном отношении обнаружение наноструктур золота на зернах ильменита открывает широкие возможности для развития разного рода нанотехнологий. Так, сравнение изученных природных и синтезированных [15] золотых нанотрубок выявляет почти полное их внешнее и внутреннее сходство, указывающее на близость процессов роста природных и искусственно полученных наноиндивидов. Благодаря своим уникальным электрофизическим, физико-химическим и геометрическим свойствам нанотрубки золота являются

весьма перспективным материалом для применения в различных областях науки и техники. Разработка методов производства нанотрубок золота является одним из ведущих направлений в химии наноматериалов. При создании технологии синтеза искусственных нанотрубок могут быть полезны данные по образованию природных нанобъектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума ДВО РАН (проекты № 15–ИН–09, 09–III–А–08–446, 09–05–98545-р_восток_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Моисеенко В.Г.* В кн.: Наногеохимия золота. Владивосток: Дальнаука, 2008. С. 6–30.
2. Наноминералогия. Ультра и микродисперсное состояние минерального вещества / Под ред. Н.П. Юшкина, А.М. Асхабова, В.И. Ракина. СПб.: Наука, 2005. 581 с.
3. *Ханчук А.И., Голозубов В.В., Бялобжеский С.Г.* В кн.: Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2007. Т. 1. С. 93–225.
4. *Молчанов В.П., Моисеенко В.Г., Хомич В.Г.* // ДАН. 2005. Т. 402. № 5. С. 661–664.
5. *Молчанов В.П., Ханчук А.И., Медведев Е.И. и др.* // ДАН. 2008. Т. 422. № 4. С. 536–538.
6. *Макеев А.Б., Филиппов В.Н.* // ДАН. 1999. Т. 368. № 6. С. 808–812.
7. *Макеев А.Б., Осовицкий Б.М., Черепанов Е.Н. и др.* // Геология руд. месторождений. 1999. Т. 41. № 6. С. 527–545.
8. *Паддефет Р.* Химия золота. М.: Мир, 1982. 264 с.
9. *Струков Б.А.* // Сорос. образоват. журн. 1996. № 4. С. 81–89.
10. *Томсон Н.И., Полякова О.П., Полохов В.П. и др.* // Геология руд. месторождений. 1993. Т. 35. № 4. С. 344–351.
11. *Степанов В.А., Моисеенко В.Г.* Геология золота, серебра и ртути. Владивосток: Дальнаука, 1993. 228 с.
12. *Озерова Н.А.* Ртуть и эндогенное образование. М.: Наука, 1986. 155 с.
13. *Yamamoto Y., T. Miura, Teranshi T. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 116–201.
14. *Щека С.А., Вржосек А.А., Сапин В.И. и др.* // Минерал. журн. 1991. Т. 13. № 1. С. 31–40.
15. *Yingpu B., Gongxuan L.* // Nanotechnology. 2008. № 19. P. 275–306.