

УДК 550.42 + 615.013

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ НАХОДКИ МИКРОЧАСТИЦ ПРИРОДНОГО СПЛАВА (Au–Cu–Ag) В КАЙНОЗОЙСКИХ ЦЕОЛИТИЗИРОВАННЫХ ТУФАХ ВАНЧИНСКОЙ ВПАДИНЫ (ПРИМОРСКИЙ КРАЙ)

© 2011 г. И. Ю. Чекрыжов, А. М. Паничев, П. П. Сафронов, К. С. Голохваст,
А. А. Ведягин, член-корреспондент РАН В. И. Бухтияров

Поступило 29.07.2010 г.

Цеолиты, впервые описанные шведским исследователем Кронштедом более 250 лет назад, и до настоящего времени привлекают к себе особое внимание. Эти минералы эффективно применяются в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и для охраны окружающей среды, причем области их применения постоянно расширяются. Объясняется это уникальными адсорбционными, ионообменными и каталитическими свойствами, характерными для данной группы минералов, а также их термической, химической и радиационной устойчивостью. Для промышленных приложений востребованы в основном искусственные цеолиты, обладающие постоянством состава и строго определенным набором физико-химических свойств. В сельском хозяйстве и медицине чаще применяются природные цеолиты, представленные полиминеральными цеолитизированными породами (цеолититами) различного генезиса. Несмотря на давность их открытия, механизм биологической активности этих природных минеральных систем до сих пор изучен недостаточно. Обнаружение в природных цеолититах микрочастиц природного сплава Au–Cu–Ag, обсуждаемое в данной работе, является редким минералогическим фактом и в связи с этим заслуживает пристального внимания.

Ванчинская впадина, одна из кайнозойских рифтогенных впадин в пределах Восточносибирского

алинского вулканического пояса, имеет относительно небольшие размеры, 4 × 15 км. Однако угленосность и цеолитоносность выполняющих ее кайнозойских вулканогенно-осадочных отложений, зафиксированные высокие концентрации редкоземельных элементов в углях [1], а также размещение на ее юго-восточном фланге золото-серебряного месторождения Союзное [2] определяют научный и практический интерес к ней, не ослабевающий на протяжении многих лет.

В структурном плане впадина представляет собой односторонний рифтогенный грабен северо-западного простирания. Юго-западный ее борт ограничен Милоградским разломом (сбросом), хорошо выраженным в рельефе. Северо-восточный борт, также заложённый вдоль разлома, более пологий. В западной части впадина выполнена пирокластическими (тефрогенными) и туфогенно-осадочными угленосными отложениями палеоцен–раннеэоценового возраста. В восточной части их замещают и прорывают среднеэоценовые вулканические породы (туфы, лавы, эксплозивные брекчии и экструзивные тела риолитов и трахиандезитов).

Цеолитовая минерализация в пределах впадины носит стратиформный характер. Все проявления цеолититов на правом борту ручья Ванчин-Угольный, включая детально изученное нами проявление Березовое, по геологическим характеристикам однотипны. Они представлены выходами (фрагментами) подугольной пачки туфопесчаников и туффитов в составе туфогенно-осадочных озерных отложений и характеризуются значительной примесью минерализованного растительного детрита. Минеральный состав цеолититов проявления Березовое по данным рентгеноструктурного анализа представлен на 50–60% цеолитами группы клиноптилолита–гейландита и на 20–30% глинистыми минералами группы смектита с примесью кварца и полевых шпатов. Видимая мощность цеолитоносной толщи составляет около 20 м.

*Дальневосточный геологический институт
Дальневосточного отделения
Российской Академии наук, Владивосток
Тихоокеанский институт географии
Дальневосточного отделения
Российской Академии наук, Владивосток
Дальневосточный государственный технический
университет им. В.В. Куйбышева, Владивосток
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск*

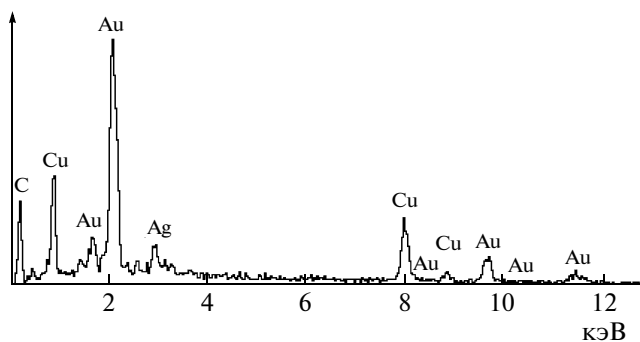


Рис. 1. Энергодисперсионный рентгеновский спектр одной из микрочастиц природного сплава Au–Cu–Ag.

На всех естественных обнажениях цеолитизированной пачки в пределах Ванчинской впадины в безморозный период года отмечаются хорошо выраженные признаки активного поедания горных пород дикими копытными животными в виде лизунцовых ниш, а также выеденных пещер и отдельных погрызов на обнажениях с характерными отпечатками зубов. Среди следов, оставленных животными в местах, где они поедают горные породы и почвогрунты, наиболее часто встречаются изюбриные.

Как отмечалось нами ранее, большая часть поедаемых животными грунтов в пределах Сихотэ-Алиня возникает по цеолитизированным и оглиненным туфогенно-осадочным породам, причем с явными признаками присутствия захороненных органических остатков [3]. Впервые гипотеза о значимости органических веществ в цеолититах как аккумуляторов биологически активных химических элементов возникла у нас давно, еще во времена первых наблюдений за поведением диких животных на солонцах-кудюрах [4].

Ранее к одному из факторов установленной высокой биологической активности цеолититов Ванчинской впадины мы относили повышенные концентрации в них редкоземельных элементов (РЗЭ) [5]. При этом на основании геохимических

данных нами было показано, что в цеолититах прослой, обогащенные растительным детритом, содержат в 2–3 раза больше РЗЭ (250–300 г/т) по сравнению с “чистыми” цеолитизированными туффитами [6]. Проведенные позднее микроскопические и микронзондовые исследования образцов туффитов показали, что минералы РЗЭ, большая часть из которых фосфаты, сконцентрированы преимущественно в минерализованном детрите.

В настоящее время к особо важным для живых организмов элементам принято относить и олигоэлементы – серебро, золото и медь. При этом необходимо отметить, что серебро, золото и медь также относят и к потенциально токсичным элементам. Однако в данном случае, как и в случае большинства других элементов, решающим фактором, определяющим биологическую активность, является форма (химическое соединение), в которой данный элемент находится. Свойства серебра как антимикробного агента известны достаточно давно, хотя вопрос о биологической роли серебра в организме изучен недостаточно. Механизм биологического действия соединений золота до конца не ясен, однако в настоящее время считается, что золото может входить в состав металлопротеидов, взаимодействовать с медью и с ферментами соединительной ткани, усиливать бактерицидное действие серебра. Помимо этого золоту приписывают свойства по регулированию иммунитета и с этой целью до сих пор применяют его в качестве лекарственного средства при аутоиммунных заболеваниях (ауранофин, кризанол и др.). Медь является жизненно важным элементом, который входит в состав витаминов, гормонов, ферментов, дыхательных пигментов, участвует в процессах обмена веществ, в тканевом дыхании, присутствует в системе антиоксидантной защиты организма, участвующей в нейтрализации свободных радикалов кислорода, обладает выраженным противовоспалительным свойством, смягчает проявления аутоиммунных заболеваний [7–11]. Известны биологически активные добавки, включающие в себя комплекс солей серебра, золота и меди – Oligosol Cu–Au–Ag и Gammadyn Cu–Au–Ag.

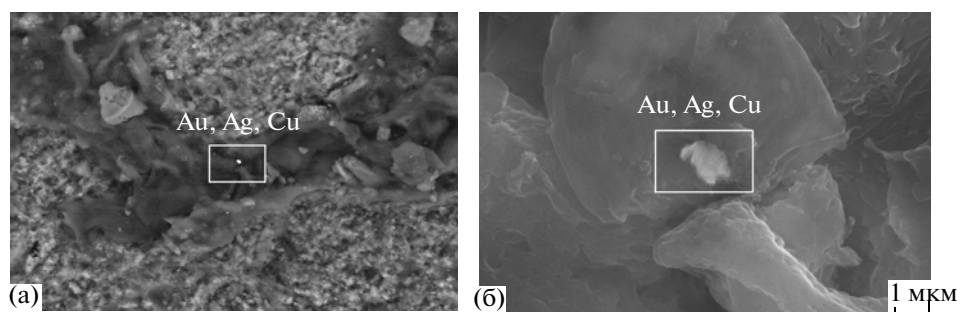


Рис. 2. Микроснимок частицы природного сплава Au–Cu–Ag. а – в отраженных электронах (ув. 2000); б – во вторичных электронах (ув. 20000).

Таблица 1. Содержание Cu, Ag, Au (мас. %) в микрочастицах из цеолитизированных туффитов Ванчинской впадины

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8
Cu	26.05	19.96	29.48	14.20	29.87	25.65	27.51	28.81
Ag	11.80	7.20	9.54	7.55	9.48	10.12	10.00	8.07
Au	62.15	72.84	60.98	78.25	60.65	64.23	62.49	63.12
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Три образца цеолитизированных туффитов риолит-дацитового состава с прослоями растительного детрита из цеолитового проявления Березовое, расположенного в пределах Ванчинской кайнозойской впадины в южном Сихотэ-Алине, исследованы на сканирующем электронном микроскопе ZEISS EVO 50 XVP, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy-350. Образцы туффитов были приготовлены в виде мелких сколов. В ходе исследования обнаружено восемь микрочастиц интерметаллида Au–Cu–Ag размером от 500 нм до 3 мкм. Качественный и количественный состав обнаруженных частиц определен при помощи энергодисперсионной рентгеновской спектрометрии; спектр одного из образцов представлен на рис. 1, а результаты исследования для всех восьми образцов сведены в табл. 1. Как видно из таблицы, состав микрочастиц изменяется незначительно, в среднем они содержат (мас. %): Au 60, Cu 30, Ag 10.

Помимо природного сплава Au–Cu–Ag в цеолититах обнаружены отдельные микрочастицы самородного золота, серебра и хрома, а также многочисленные выделения минералов редкоземельных элементов, в основном в виде фосфатов.

Микроснимки одной из частиц в отраженных (рис. 2а) и вторичных электронах (рис. 2б), выполненные при разных увеличениях, указывают на ее локализацию в составе минерализованного растительного детрита. Методом атомно-абсорбционной спектрометрии установлено, что обогащенные детритом прослои цеолититов содержат как минимум в 2 раза больше золота, чем выше- и нижележащие прослои, обедненные захороненной органикой. Так, среднее содержание золота в прослоях с детритом составляет 0.04 г/т, а в слоях, практически его лишенных, 0.02 г/т.

Таким образом, находка частиц природного сплава Cu–Au–Ag свидетельствует о повышенной концентрации этих элементов в обогащенных детритом цеолитовых породах проявления Березовое. Данный факт поддерживает нашу гипотезу о привлекательности цеолититов Ванчинской впадины для животных благодаря наличию в них остатков захороненной органики, частично преобразованной под воздействием металлоносных гидротермальных растворов в поствулканическую стадию. Одним из объяснений наблюдае-

мого пристрастия животных к этим цеолитовым породам может быть литофагиальный инстинкт [12]. Кроме того, возникает новый аспект в объяснении недавно установленной нами высокой антимикробной активности “ванчинитов” [13], которая может быть обусловлена повышенными концентрациями меди, золота и серебра, входящих в состав природного сплава Cu–Au–Ag, а также самородных золота и серебра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Середин В.В.* // ДАН. 1991. Т. 320. № 6. С. 1446–1450.
2. *Томсон И.Н., Полякова О.П., Сидоров А.А., Алексеев В.Ю.* // Геология руд. месторождений. 2002. Т. 44. № 4. С. 304–313.
3. *Паничев А.М., Попов В.К., Чекрызжов И.Ю.* В сб.: Материалы регион. науч.-практ. конф. “Стратегия развития Дальнего Востока России: возможности и перспективы”. Хабаровск, 2003. С. 148–157.
4. *Паничев А.М.* Литофагия в мире животных и человека. М.: Наука, 1990. 220 с.
5. *Паничев А.М., Чекрызжов И.Ю., Попов В.К.* В сб.: Материалы II Междунар. симп. “Биокосные взаимодействия: жизнь и камень”. СПб., 2004. С. 59–63.
6. *Chekrizhov I.Y., Popov V.K., Panichev A.M.* In: Metallogeny of the Pacific Northwest: Tectonics, Magmatism and Metallogeny of Active Continental Margins. Proc. Inter. IAGOD Conf. Vladivostok, 2004. P. 35–38.
7. *Brooks R.R.* Noble Metals and Biological Systems: Their Role in Medicine, Mineral Exploration, and the Environment. L.: CRC Press, 1992. 416 p.
8. *Toxicology of Metals / L.W. Chang, L. Magos, T. Suzuki, Eds.* N. Y.: CRC Press; Lewis Publ., 1996. 1198 p.
9. *Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А. и др.* Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология. М.: Медицина, 1991. 496 с.
10. *Кудрин А.В., Скальный А.В., Жаворонков А.А. и др.* Иммунофармакология микроэлементов. М.: Изд-во КМК, 2000. 537 с.
11. *Нагорная Н.В., Дубовая А.В., Алферов В.В. и др.* // Междунар. вестн. медицины. 2008. Т. 1. В. 3/4. С. 209–215.
12. *Паничев А.М., Голохваст К.С.* // Успехи наук о жизни. 2009. № 1. С. 70–81.
13. *Голохваст К.С., Ермакова С.П., Паничев А.М. и др.* Тезисы V Съезда Общества биотехнологов России им. Ю.А. Овчинникова. М., 2008. С. 55–56.