

ГЕОИНФОРМАЦИОННЫЙ РЕСУРС АНАЛИЗА НАНОФРАКЦИЙ ГОРНЫХ ПОРОД

© 2011 г. Г. А. Олейникова*, Е. Г. Панова**

**Всероссийский научно-исследовательский геологический институт
199026, г. Санкт-Петербург, Средний просп., 74
E-mail: Galina_Oleynikova@vsegei.ru*

*** Санкт-Петербургский государственный университет
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9
E-mail: geochemistry@geology.spb.ru*

Поступила в редакцию 11 октября 2009 г.

Коллоидно-солевая фракция (нанопракция) с размером частиц менее 1000 нм извлекается водой из навески породы при специально подобранных условиях. Проба породы и ее нанопракция анализируются методом ICP-MS. Геохимические аномалии, полученные по результатам анализа нанопракции, более контрастны, что позволяет более корректно проводить их разбраковку. Информационный ресурс анализа нанопракций может существенно повысить эффективность геохимических методов поиска полезных ископаемых и открыть новые возможности для решения проблемы извлечения низких концентраций химических элементов из природных руд и продуктов их переработки.

Ключевые слова: геохимия, наночастицы (<1000 нм), нанопракции кристаллических и осадочных пород.

Междисциплинарным исследованиям в нанонауках и нанотехнологиях, которые занимаются изучением поведения частиц нанометрового диапазона в последние годы придается особое значение. Уже не удивительно, что наука и технологии XXI века будут иметь наноразмерный, ангстремный характер. Изучению поведения наночастиц, их уникальных свойств и способов применения приобретаемых знаний посвящено огромное количество публикаций, однако, их подавляющее большинство затрагивает чисто теоретические аспекты и касается искусственно создаваемых наноматериалов.

Открытие фуллеренов позволило иначе взглянуть на природные процессы и найти объяснение некоторым ранее непонятным явлениям [3, 4, 10, 17]. Фуллерены относят к новой структурной модификации вещества – молекулярным кластерам, занимающим совершенно особое место среди веществ, имеющих наноструктуру. В настоящее время известен целый ряд простых фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{72} , C_{76} , C_{90} и гиперфуллеренов, например, C_{240} , C_{540} , C_{960} , C_{1500} . Известны и получают искусственно более сложные образования и агрегаты фуллеренов: фуллереновые трубки, фуллерены с “окнами”, фуллериды – соединения с металлами типа Na_2CsC_{60} , полимерические фуллерены типа RbC_{60} , KC_{60} и другие. К настоящему времени, кроме углеродных форм фуллеренов, синтезированы неуглеродные металлофуллерены Pd, Pt, In, а также получены наноструктуры Au_{16} , Au_{17} , Au_{18} , “полые золотые клетки” и другие.

В литературе описаны наноструктуры и нанодисперсные фазы в различных природных биогенных

и гидрогенных системах, в нефтях и твердых битумах, в почвах и метеоритах. В природе найдены и исследованы нанокристаллы оксидов Fe, Ti, Al и сульфидов Zn [13]. Матрично стабилизированные нанокристаллы золота в силикатах, кварце и сульфиде обнаружены в месторождениях Сибири, Забайкалья, Дальнего Востока и Средней Азии [6, 9]. В работах авторов представлены фотографии наночастиц различных минералов размером 10–100 нм и высказывается предположение о том, что они могли осаждаться на минеральную матрицу и стабилизироваться на ее поверхности в активных точках или в микропорах. Полагают, что частицы тонкодисперсного золота распространены в природе значительно более широко, чем видимые золотины и что главная масса золота в земной коре относится к категории тонкодисперсного. Было также показано, что природный ряд наноминералов золото–серебро является дискретным, который включает интерметаллиды $AuAg_3$, Au_2Ag_3 , $AuAg$, Au_2Ag , Au_3Ag .

В свете новых тенденций в научную терминологию входят новые названия, призванные подчеркнуть, что объектами исследований являются сверхмалые частицы: наноминералогия, наноматериаловедение, нанохимия, наногеохимия. Выделяют условно четыре уровня размерности минеральных индивидов, характеризующихся своей структурной и морфологической спецификой: мегаминералы (более 1 м); макроминералы (10^{-4} –1 м) – традиционные объекты минералогических исследований; микроминералы (10^{-5} – 10^{-6} м) – различимые в оптическом микроскопе; наноиндивиды (10^{-7} – 10^{-9} м) –

нанокристаллы и другие надатомные и надмолекулярные наноразмерные твердые частицы с регулярной структурой [12]. Отличительной особенностью наноразмерных минеральных образований является удивительное морфологическое разнообразие. Они имеют форму нитей, сфер, трубок, спиралей, ввиду чего для их характеристики используются различные названия: нанокристаллы, протокристаллы, кластеры, кристаллиты, наноблоки, кватроны, клатраты, нанотрубки, нановолокна, нанопроволоки, наноклетки и т.п.

Предметом исследований геохимии является установление закономерностей распределения, миграции, концентрации и рассеяния химических элементов в различных оболочках Земли. Совершенствование лабораторно-аналитической техники влечет за собой снижение пределов обнаружения химических элементов и, как следствие, позволяет изучать геохимические закономерности на все более низких уровнях содержаний химических элементов. В настоящее время на основе изучения вопросов наносостояния минерального вещества была выдвинута концепция “естественных нанотехнологий”, т.е. природных физико-химических процессов, происходящих в пространственных областях микро- и нанометровых размеров, которые приводят к формированию минеральных наноструктур, наноансамблей и микропарагенезисов с аномальными свойствами. Ввиду того, что геохимия изучает вещество в состоянии рассеяния, на уровне атомов, молекул, коллоидных частиц, применение определенных нанотехнологических приемов в изучении привычных явлений, рассмотрение геохимических аномалий, ореолов рассеяния химических элементов вокруг рудных тел, их подвижности в земной коре под новым углом зрения позволяет выделить наногеохимию как особую ветвь нанонаук.

Переходу геохимических исследований на наноразмер способствовало развитие изучения поровых вод пород, газовой-жидких включений минералов, методов картирования подвижных и вторично закрепленных форм элементов.

Изучению поровых растворов и газовой-жидких включений пород уделяется в геохимии большое внимание. Поровые воды (горные, почвенные, иловые) отличаются по своему состоянию и свойствам от других типов вод большей концентрированностью, обогащенностью микроэлементами и меньшей минерализованностью [7, 8]. П.А. Удодовым с соавторами показано, что поровые воды почв содержат гигантское количество микробов – до 10^8 в 1 мл раствора, которые принимают активное участие в биокосных взаимодействиях [18].

Ряд геохимических методов поиска месторождений полезных ископаемых по ореолам рассеяния основан на способности химических элементов мигрировать по порам и микротрещинам горных по-

род на достаточно большие расстояния от глубоко-залегающего рудного тела до поверхности земли. По размеру поры делятся на капиллярные (размером 0.0002–1 мм), суперкапиллярные (более 1 мм) и субкапиллярные (менее 0.0002 мм). Именно в поровом пространстве породы на границе раздела фаз происходят процессы переноса и интенсивного обмена ионами, перерастворение вещества, образование новых соединений, рост зародышей минералов.

Л.И. Шабалин, на основании расчетных и экспериментальных данных, показал, что объем вещества, перемещающегося по порам, соизмерим, а иногда больше объемов трещинного переноса вещества [24].

Интересные результаты получены при использовании водной экстракции горных пород [2, 23]. Так, например, было обнаружено, что водные вытяжки из тонкой фракции шунгита в значительной степени обогащены медью, причем содержание большинства микроэлементов также увеличивалось с уменьшением размерности фракции.

На основе методов, разработанных Н.П. Ермаковым, Ю.А. Долговым, Г.Б. Наумовым, В.Б. Наумовым, Д.Н. Хитаровым и другими, термобарогеохимические методы внедрены в практику поисково-оценочных работ. Для характеристики состава газовой-жидких включений проводят химический анализ тройной водной вытяжки с определением основных макрокомпонентов, на основе чего делают заключения о составе гидротермальных растворов и магматических расплавов.

Довольно часто при геохимических и экологических работах используют методы картирования подвижных и вторично закрепленных форм элементов, таких как метод частичного извлечения металлов (ЧИМ), метод диффузионного извлечения металлов (МДИ), термомагнитный геохимический метод (ТМГМ), метод металлоорганических подвижных форм (МПОФ) и др. Разработана физико-математическая теория струйных ореолов рассеяния, широко используемая для глубинных поисков полезных ископаемых [15].

В последние годы получил развитие метод анализа сверхтонкой фракции (МАСФ) почв и рыхлых отложений как обладающий высокой геохимической информативностью и геолого-поисковой эффективностью особенно для редких и благородных металлов [16].

Довольно часто в геохимических и экологических исследованиях используются различного рода выщелачивания для избирательного извлечения каких-либо элементов. Так, для проб, обогащенных органикой, применяют выщелачивание пирофосфатом натрия, при использовании гидроксилана растворяется большинство оксидов марганца и железа, щавелевая кислота растворяет все оксидные образования и, частично, слабые силикаты, смесь иодида калия и аскорбиновой кислоты – ок-

сидные образования железа, марганца и алюминия. Водная экстракция применяется либо для предварительной промывки пробы, либо для определения водорастворимых солей, экстракция соляной кислотой – для кислоторастворимых компонентов. Однако в данном случае невозможно представить полную картину распределения химических элементов, т.к. применение многих экстрагентов и разных методов анализа приводит к искажению суммарных данных, что связано с различной степенью экстракции и пределами обнаружения элементов: из-за высоких фоновых содержаний металлов в выщелачивающих растворах низкие концентрации некоторых химических элементов невозможно определить.

В почвоведении традиционно изучают почвенные коллоиды, для выделения которых используют методы центрифугирования, отжатия, выдавливания, вытеснения и замещения. При этом часто химическое фракционирование может приводить к появлению артефактов, таких как неселективное действие реагентов, перераспределение металла между фазами-носителями, неосинтез некоторых минералов. В последние годы наблюдается переход от традиционных методов и подходов к новым приемам получения геохимической информации при изучении почв. Содержанием молекулярного почвоведения является раскрытие роли молекулярных свойств почвы в ее структурной организации и функционировании. Так физико-химическая поглощательная способность почв рассматривается с позиций химии кластеров и концепции матричной организации почвы. Показано, что почвенный раствор представляет собой структурированную коллоидную систему, изучение которой в настоящее время ведется на наноразмерном уровне. Нано-уровень изучения почв позволил выявить фрактальные агрегаты (надмолекулярные комплексы) гумусовых веществ и обнаружить пленки органического вещества толщиной несколько нанометров, покрывающие поверхность минералов [11, 19, 25, 27].

Вопрос о формах нахождения микроэлементов в минералах и горных породах имеет важное значение как для геохимиков, так и для химиков-аналитиков. Значительная часть химических элементов входит в минералы в качестве изоморфных примесей, замещая макрокомпоненты в кристаллической решетке. Некоторые из них накапливаются в газовой-жидких включениях, а часть находится в коллоидно-дисперсной форме в поровом пространстве породы. Кроме того, известно, что для ряда химических элементов состояние рассеяния является основным. При этом, чем ниже среднее содержание химического элемента в земной коре, тем больше его доля в дисперсной форме. Необходимо отметить, что химические элементы, находящиеся в сверхдисперсной форме, никогда прежде не рассматривались как самостоятельные элементы системы поиска месторождений редких и рассеянных

элементов и не выделялись при обогащении руд, в то время как именно они могут являться наиболее подвижными и наиболее биоактивными в различных экосистемах.

Углубленное изучение химических элементов в состоянии рассеяния может стать важной составляющей при разработке геохимических методик поиска редких и рассеянных элементов. Исследования в этой области, в первую очередь, ограничены возможностями аналитической техники, так как предполагают работу на сверхнизких уровнях концентраций.

Для решения поставленной задачи было необходимо найти способ выделения фракции, состоящей из элементов, находящихся в состоянии рассеяния, т.е. по сути, сконцентрировать их, отделяя от минеральной матрицы породы. Разработка данного метода явилась продолжением работ по изучению подвижных форм элементов в природных объектах, а также развитием метода геохимических поисков по струйным ореолам рассеяния и метода анализа сверхтонкой фракции горных пород (МАСФ).

Для МАСФ из проб рыхлых отложений отбирают твердую фракцию частиц размером < 10 мкм методом пыления исходной пробы на специально сконструированной установке. Основным параметр такого фракционирования – масса частиц, поэтому в данную фракцию могут попадать большие по размеру, но легкие частицы. Сузить диапазон по размеру невозможно, а использование фильтров или сит неэффективно.

Далее переводят пробу в раствор “царской водкой” и анализируют методом ICP-MS. Однако в раствор переходят не только адсорбированные солевые формы элементов, но частично растворяется сам “носитель”, причем, вклад последнего в общую концентрацию элемента может быть значительным.

В разработку методики выделения еще более тонкой фракции – с размером частиц менее 1 мкм – был положен тот факт, что при определенных условиях наночастицы в воде образуют коллоидные растворы, которые во многих случаях устойчивы в течение длительного срока. Отделить коллоидные частицы от воды возможно только с применением различных коагулянтов или с помощью ультрацентрифугирования [21, 22]. Применение фильтров с размером пор 1 мкм для фильтрации растворов позволяет строго соблюсти верхний размер частиц: все частицы, попадающие в раствор, имеют нанометровый размер – до 1 мкм. Массу вещества, присутствующего в анализируемом растворе, определяют весовым способом, удаляя воду выпариванием из аликвоты раствора. Данную фракцию было предложено называть нанодисперсной или нанофракцией (НФ) [14].

Разработанный авторами метод выделения и анализа нанофракций защищен патентом РФ (№ 2370764 от 20.10.2010, заявка № 2007148380/28(052999) от

16.04.2009 г., приоритет от 27.12.2007 г.). Он заключается в обработке проб природных объектов (почв, пород, руд и продуктов их переработки) водой при соблюдении определенных условий, призванных обеспечить полноту выделения в раствор всех форм химических элементов, имеющих размер частиц до 1 мкм. Частицы размером более 1 мкм удаляют фильтрацией через пористый фильтр, при этом в растворе остаются вещества в ионной форме (растворимые соли) и коллоидные частицы. Далее полученный коллоидно-солевой водный раствор нанодисперсии анализируют методом ICP-MS на максимально возможный круг химических элементов. Расчет содержания химических элементов проводят как в нанодисперсии, так и в пробе, из которой извлекали нанодисперсию. Следует отметить, что анализ водных растворов позволяет в максимальной степени реализовать возможности метода ICP-MS, поскольку отсутствует негативное влияние на результаты дополнительно вводимых химических реагентов, что, в свою очередь, приводит к снижению пределов обнаружения редких и рассеянных элементов в исходных пробах на 2–3 порядка (г/т): 0.0002 (Au), 0.0004 (Pt), 0.0006 (Pd), 0.0001 (Ag), 0.0001 (Rh), 0.0004 (Ru), 0.0001 (Ir), 0.0001 (Re), 0.00006 (Tl), 0.0006 (Cd), 0.0008 (Hg), 0.002 (Te), 0.0002 (Sb), 0.001 (As), 0.0006 (Ge), 0.0002 (Ga), 0.0006 (Mo), 0.00002 (U), 0.01 (Se), 0.0001 (Bi), 0.0002 (In), 0.0006 (Sc).

С использованием разработанной методики был проведен сравнительный анализ содержаний химических элементов в сверхтонкой фракции (МАСФ) и нанодисперсии проб почв и рыхлых отложений, который продемонстрировал высокую степень сопоставимости данных [14]. Было также показано, что анализ нанодисперсии имеет ряд преимуществ по сравнению с МАСФ: он позволяет значительно расширить круг определяемых элементов и получить достоверную информацию на сверхнизких уровнях их концентраций. Геохимические аномалии, полученные по результатам анализа природной коллоидно-солевой фракции, будут более контрастными, что позволит более корректно проводить их разбраковку. Новый подход к анализу пород на содержание редких и рассеянных элементов открывает перспективу создания геохимических методик выявления контрастных ореолов рассеяния с применением только одного вида многоэлементного анализа, а также позволяет значительно понизить стоимость поисковых работ.

ЦЕЛЬ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Целью данного исследования является выявление геохимической информативности нанодисперсий горных пород различного состава.

В качестве объектов исследования выбраны породы основного и кислого состава (габбро, суль-

фидсодержащее габбро и кварц-полевошпатовые метасоматиты), а также породы черносланцевой формации.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Порода дробилась и истиралась до размера частиц <75 мкм. Одна часть пробы анализировалась по нанотехнологической методике, другая – по стандартной схеме “полного” разложения с применением концентрированных азотной, фтороводородной и хлорной кислот. Эксперименты выполнены М.В. Богдановой (ЦЛ ВСЕГЕИ).

Часть коллоидно-солевого раствора нанодисперсии переливалась в чашку из алюминиевой фольги и высушивалась при температуре не более 50°C до получения сухого остатка. При удалении воды на фольге образуется тонкий твердый слой остатка, который условимся называть вторичной нанодисперсией (ВНФ).

Анализ растворов проводился методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе “ELAN-6100 DRC” фирмы PERKIN ELMER, анализ нанодисперсии в сухом виде (ВНФ) – методом ICP-MS с лазерным пробоотбором (Laser Ablation) в точках с диаметром кратера отбора 50 мкм и на площади (2.5 × 2.5 мм) с пределами обнаружения 0.1–0.01 ppm по методикам, разработанным во ВСЕГЕИ (исполнители анализа – В.А. Шишлов, В.Л. Кудряшов, ЦЛ ВСЕГЕИ). Электронномикроскопические фотографии и рентгеноспектральный микроанализ ВНФ выполнены на анализаторе фирмы “Cam Scan” (модель MV2300) В.В. Павшуковым и В.Ф. Сапегой (ЦЛ ВСЕГЕИ). Рентгенофазовый анализ выполнен в лаборатории СПбГУ.

ГЕОХИМИЯ РАСТВОРОВ НАНОДИСПЕРСИЙ ПОРОД

В отличие от проб почв, которые перед извлечением нанодисперсии не подвергались ни дроблению, ни истиранию, в случае эксперимента с горными породами их предварительное измельчение необходимо для вскрытия пор и микротрещин с целью обеспечения доступа экстрагента (воды) к свободным и адсорбированным на минеральной основе солям и коллоидным частицам. Измельчение (истирание) пробы до 74 мкм (200 меш) – обычная практика при анализе горных пород, поскольку эта операция обеспечивает требуемое усреднение пробы и контакт твердых частиц с химическими реагентами (кислотами и растворителями) при разложении. Увеличение степени истирания <74 мкм приводит к ухудшению смачиваемости порошков, что нежелательно. Кроме того, увеличивается вероятность механического измельчения твердой фазы породы до указанных размеров, что может внести некоторую неопределенность в интерпретацию результа-

Таблица 1. Содержание химических элементов в кристаллических породах и их нанодракциях (НФ), г/т

Элемент	Габбро-долерит			Габбро-долерит с сульфидами			Кварц-полевошпатовая порода с сульфидами		
	НФ	полное	К (нф/п)	НФ	полное	К (нф/п)	НФ	полное	К (нф/п)
Sr	2189.23	641.75	3.41	1372.63	498.29	2.75	6764.48	145.55	46.48
Ba	1582.01	157.38	10.05	753.45	50.39	14.95	859.28	45.02	19.09
Ni	76.49	24.55	3.12	301.50	141.35	2.13	160.06	133.86	1.20
Zn	665.82	21.82	30.51	290.02	15.45	18.78	126.46	5.43	23.29
Sc	586.93	35.64	16.47	541.40	89.48	6.05	66.23	19.45	3.40
Li	340.01	71.24	4.77	100.04	64.93	1.54	132.75	31.36	4.23
As	75.54	10.27	7.36	71.62	7.40	9.67	31.87	20.17	1.58
U	10.70	1.95	5.48	2.61	0.37	7.04	2.24	0.50	4.43
W	4.34	0.84	5.17	2.00	0.09	22.16	0.39	0.23	1.65
Mo	37.74	0.60	62.40	4.84	0.44	11.07	6.13	0.67	9.09
Ag	0.91	0.73	1.25	1.10	0.47	2.33	1.82	1.51	1.20
Cd	1.56	0.41	3.79	0.48	0.26	1.84	0.32	0.21	1.54
Sb	2.33	0.31	7.52	7.69	0.90	8.54	72.94	6.07	12.02
Se	13.51	2.50	5.41	27.14	4.40	6.17	18.84	8.07	2.34
Pt	0.40	0.13	3.11	<0.001	<0.04		<0.001	<0.04	
Au	<0.0001	<0.002		0.17	<0.002		3.16	<0.002	

Таблица 2. Содержание микроэлементов в валовой пробе сланца и ее нанодракции, г/т

Элемент	Li	Sc	S	B	V	Cr	U	Th	Pb	Zn	As	Sb
Нанодракция (НФ)	250	241	337	344	2600	165	283	21	88	197	133	26
Проба сланца (ПС)	14	11	25	63	1006	72	118	11	41	111	88	18
К (НФ/ПС)	17.9	21.9	13.5	5.5	2.6	2.3	2.4	1.9	2.2	1.8	1.5	1.4

тов, тогда как при выбранном методе истирания вероятность такого события очень мала.

Ввиду того, что кристаллические породы обладают значительно меньшим поровым пространством, чем почвы, доля НФ в них значительно ниже. Согласно общепринятым определениям, пористость породы – это объем пор, каверн, микротрещин, образовавшихся во время ее син- и эпигенеза. Пористость метаморфических и метасоматических пород меняется от 10 до 25, редко до 35 об. %, в интрузивных породах кислого состава она составляет 0.1–5 об. %, основного состава – 0.1–1 об. % пород [5].

Проведенные эксперименты по выделению нанодракции горных пород показали, что ее количество составляет для проб кристаллических пород 0.01–0.1 вес. %, для черных сланцев – 0.3 вес. %. Полный анализ нанодракций на породообразующие оксиды и микроэлементы показал, что они на 99 мас. % состоят, как и следовало ожидать, из породообразующих компонентов, а на микроэлементы приходится до 1 мас. %. Пробы кристаллических пород и их НФ анализировались на 40 химических элементов, результаты анализа приведены в табл. 1. В ней представлены элементы, накапливающиеся в нанодракциях. Коэффициент накопления (К) рассчитывался как отношение содержания элемента в НФ к содержанию в пробе в целом. Этот коэффициент имеет наиболее высокие (от 12 до 60) значения для Mo, Sr, Zn, Sc, Sb, Ba, Au, для Ni, As, Li, U, W, Ag, Cd, Se, Pt его величина состав-

ляет 1.5–10 единиц. Величина коэффициента накопления, отражающего обогащенность НФ химическими элементами, зависит от типа породы и степени ее метасоматических изменений. Ряд элементов, такие как Y, REE, Zr, Nb, Cs, Hf, Ta, Pb, Bi, не характерны для НФ пород: они регистрируются при валовом анализе пород и для них величина коэффициента К менее 1.

Исследования углисто-глинистых сланцев ордовика Ленинградской области и сравнение содержаний химических элементов в валовой пробе и ее НФ показали, что в нанодракциях накапливаются элементы, являющиеся токсичными (табл. 2). Ассоциация химических элементов и обогащенность ими НФ меняется в пространстве и в разрезе толщ. Как следует из таблицы, коэффициент накопления имеет наиболее высокие значения для Li, Sc, S, B, V, Cr, U, Th, Pb, Zn, As, Sb. В нанодракции накапливается от 1.5 до 20 раз больше миграционноспособных форм химических элементов, некоторые из которых относятся к первому классу токсичности. Учитывая тот факт, что сланцы Ленинградской области дренируются реками и являются водупорным горизонтом выхода подземных вод, можно заключить, что в воды района поступает значительное количество токсикантов.

Интересно оценить информативность анализа нанодракций пород черносланцевых формаций при оценке их благороднометального потенциала. В таблице 3 приведены результаты анализа 9 проб черных сланцев на благородные металлы, выполнен-

Таблица 3. Содержание благородных металлов в черных сланцах, определенное с использованием традиционной (1) и нанотехнологической (2) схем анализа (г/т)

№ проб	Au		Pt		Pd	
	1	2	1	2	1	2
1	0.0036	0.0035	<0.04	0.004	<0.03	0.008
2	<0.002	0.003	<0.04	0.04	<0.03	0.086
3	<0.002	0.0007	<0.04	0.007	<0.03	0.03
4	<0.002	<0.002	<0.04	0.003	<0.03	0.026
5	<0.002	0.0006	<0.04	0.013	<0.03	0.07
6	<0.002	0.0036	<0.04	0.05	<0.03	0.08
7	<0.002	0.0003	<0.04	0.003	<0.03	0.028
8	<0.002	<0.002	<0.04	0.021	<0.03	0.06
9	<0.002	<0.002	<0.04	0.014	<0.03	0.23

ные с использованием традиционной схемы полного разложения и нанотехнологической схемы. При этом последняя включает выделение НФ, определение ее весовой доли, **ICP-MS-определение элементов** и пересчет их содержаний в НФ на всю пробу.

Из результатов табл. 3 следует, что использование нанотехнологической схемы позволяет получать контрастные геохимические аномалии, что может существенно повысить эффективность геохимических методов поиска полезных ископаемых.

ГЕОХИМИЯ ВТОРИЧНОЙ НАНОФРАКЦИИ

Осаждение из коллоидных растворов является обычным и широко распространенным способом получения наночастиц. Способ заключается в том, что химическая реакция между компонентами раствора, приводящая к образованию труднорастворимых соединений, прерывается в определенный момент времени, после чего дисперсная система переводится из жидкого коллоидного состояния в дисперсное твердое. Кристаллизация коллоидов может начаться в связи с изменением условий реакции. Стабилизация коллоидных частиц и кластеров достигается с помощью молекул лигандов, в качестве которых используют полимеры, поверхностно-активные вещества и пр. [4]. При извлечении нанопробы горных пород дополнительных стабилизаторов в водный раствор не вводилось из опасения разрушить существующее равновесие очень сложной по составу дисперсной системы.

При выпаривании коллоидно-солевого раствора происходит постепенное увеличение концентрации элементов, в результате чего коллоидная система разрушается: происходит слипание частиц в агрегаты и микроконгломераты, кристаллизация химических соединений, возникновение и рост фрактальных структур.

Следует подчеркнуть, что при удалении воды из раствора нанопробы образуются кристаллические фазы, которые отражают вещественный состав НФ, но формы нахождения элементов в по-

следней отличаются от таковых в поровом и межзеренном пространстве горных пород. Именно поэтому ее следует называть вторичной нанопробой (ВНФ).

Изучению морфологии тонких пленок металлов и оксидов металлов посвящено множество работ, поскольку технология их нанесения определяет качество покрытий и микросхем. Отличительной особенностью наноразмерных образований является удивительное морфологическое разнообразие. Как правило, они имеют форму нитей, сфер, трубок, спиралей и т.д. Высокая реакционная способность наночастиц вынуждает их участвовать в процессах самосборки. Формирующиеся образования характеризуются фрактальной структурой и называются фрактальными кластерами, фрактальными агрегатами и фрактальными нитями [20]. Основные отличительные свойства таких образований – уменьшение по мере роста средней плотности вещества в формирующемся объеме с сохранением свойств самоподобия (масштабной инвариантности). Силы, лежащие в основе формирования таких искусственных систем, подобно тому, как это происходит в живой природе, относятся к невалентным взаимодействиям. Законы формирования структур соблюдаются даже для молекул обычной воды при замерзании в различных условиях [1]. Автор выявил зависимость формы кристаллизующихся агрегатов льда от температуры и скорости охлаждения подложки преперата и отсутствие зависимости от типа подложки. Фрактальная структура агрегата наноразмерных частиц оксида железа обнаружена в питьевой воде штата Вашингтон (США) [26].

На рис. 1 представлены фотографии ВНФ кристаллических пород, полученных при медленном выпаривании водного раствора НФ при комнатной температуре. Видно, что их общий вид индивидуален для каждой пробы. Агломерированные частицы проб различаются по размерам, четко видны кристаллы солей, частицы от 50 мкм до 1 мкм, а также большое количество более мелких частиц (<1 мкм). При большем увеличении видно, что агломерированные частицы имеют более сложную структуру и в действительности являются совокупностью большого числа частиц кристаллов нанометрового размера. В пробе габбро-долерита (рис. 1а, б) сухой остаток представлен преимущественно мелкозернистой массой, однако видно неравномерное распределение окраски в ее отдельных частях. В пробе 2 (габбро-долерит с сульфидами) на фоне мелкозернистой основной массы видны образования диаметром 25 мкм, имеющие форму “кратера” (рис. 1в, г). Сухой остаток пробы 3 (рис. 1д, е) представляет собой сноподобные агрегаты гипса и цепочки зерен отдельных кристаллов серы. Изучение морфологии и взаимоотношений кристаллов позволяет установить последовательность выпадения фаз.

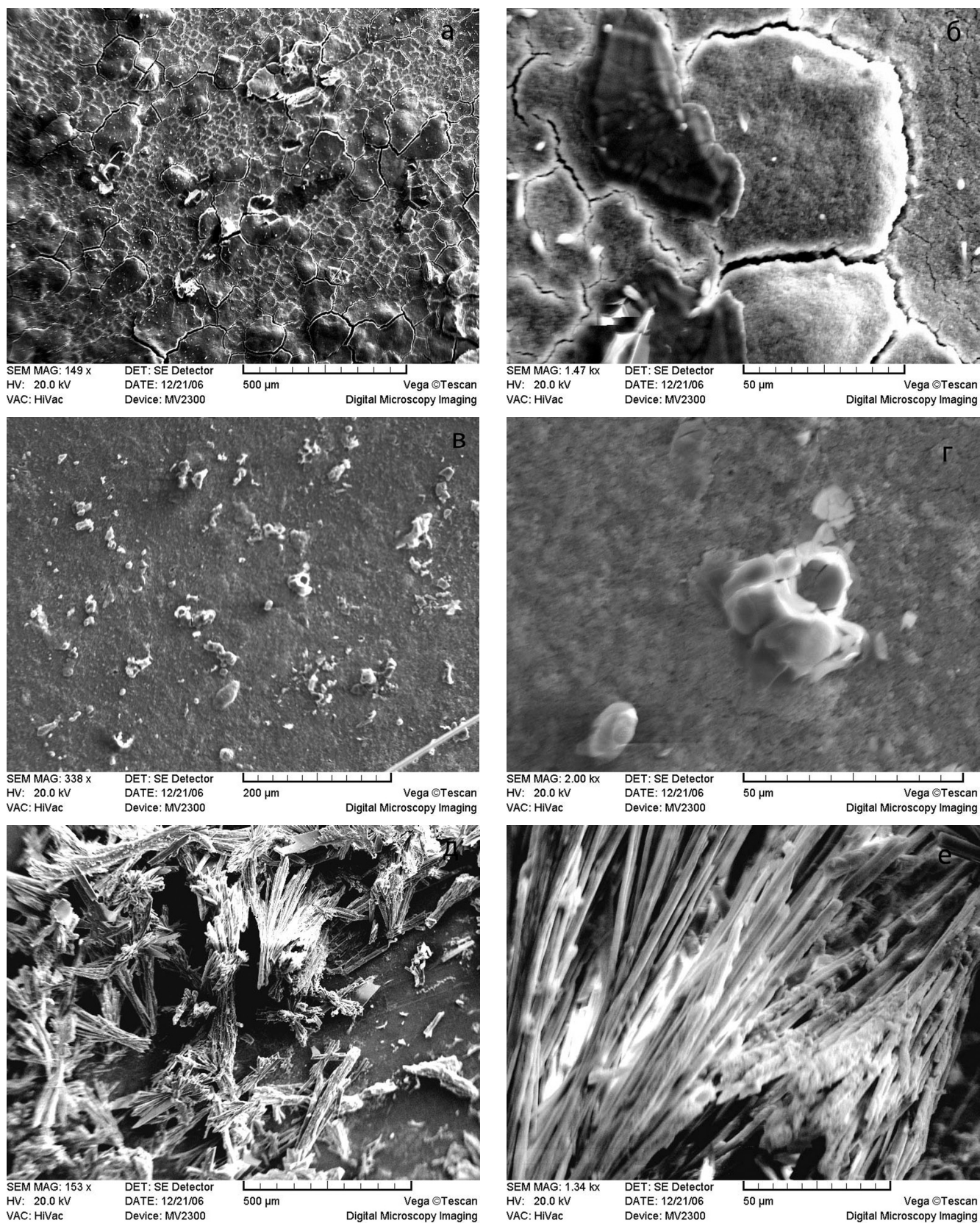


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии вторичной нанофракции кристаллических пород.

а, б – проба 1 (габбро-долерит); в, г – проба 2 (габбро-долерит с сульфидами); д, е – проба 3 (кварц-полевошпатовая порода с сульфидами).

Таблица 4. Содержание петрогенных оксидов в осадке, полученном из нанофракции, %

№ пр.	Местоположение	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Сумма
1	м/з светлая масса, в точке	44.36	18.08	0.64	9.68	0.28	3.30	8.59	5.52	1.37	6.03	97.72
	м/з темная масса, в точке	43.83	14.34	0.84	10.98	0.11	2.57	2.54	5.05	17.99	0.08	98.35
2	м/з масса, по площади	44.70	20.78	0.53	11.75	-	3.45	5.82	6.00	2.20	1.51	97.10
	“кратер”, в точке	10.64	24.24	-	1.09	0.11	0.90	23.44	3.66	2.25	26.86	93.17
	м/з масса, в точке	29.06	43.28	-	6.03	0.14	2.83	6.21	1.80	3.26	2.91	95.47
3	м/з масса, по площади	22.84	54.72	-	4.86	0.06	1.84	5.51	1.57	1.84	3.56	96.83
	“сноп”, в точке	0.84	0.40	0.42	0.03	-	0.52	42.20	0.48	0.01	54.15	99.16
	пластинчатый кристалл, в точке	0.54	0.46	0.13	-	-	0.56	43.91	0.25	0.04	54.26	99.89

Примечание. 1 – габбро-долерит, 2 – габбро-долерит с сульфидами, 3 – кварц-полевошпатовая порода с сульфидами. Черк – ниже 0.01%; м/з – мелкозернистая.

Таблица 5. Содержание химических элементов в осадке, полученном из нанофракции методом лазерной абляции, г/т

Эл-т	1		2				3	
	а. п. п.	а. п. п.	а. п. п.	а. п. п.	ч. т.	б. т.	а. п. п.	а. п. п.
Li	37.4	38.9	20.9	20.1	27.5	35.5	37.8	63.0
Sc	8.6	8.4	5.28	5.29	6.07	3.98	0.26	0.2
V	160	120	89.4	88.9	43.1	36.7	3.24	2.66
Cr	129	118	37.4	38.3	25.9	23.1	2.68	2.2
Co	11.4	9.95	17.0	17.6	7.85	5.41	0.61	0.44
Ni	12.7	15.2	37.7	36.9	19.8	16.6	8.4	4.89
Cu	18.6	27.0	79.4	88.9	47.7	26.0	7.46	3.26
Zn	67.6	53.7	23.8	26.1	67.5	10.6	7.14	3.08
Ga	15.8	16.5	23.7	22.8	16.6	23.7	7.16	4.89
Ge	1.25	1.31	0.83	1.07	0.48	1.44	0.41	0.32
As	33.9	39.5	42.4	44.8	319	612	38.2	31.8
Rb	198	196	130	121	52.0	37.8	209	282
Sr	153	209	213	188	105	53.9	222	116
Y	14.1	13.7	4.8	4.5	2.47	1.51	0.032	0.02
Zr	152	145	9.08	8.2	4.19	2.55	0.2	0.16
Nb	4.2	3.96	0.73	0.76	0.4	0.23	0.02	0.011
Mo	5.91	6.29	1.64	1.75	0.91	0.95	3.13	4.37
Pd	0.01	0.007	0.0052	-	-	-	-	-
Ag	0.0083	0.018	0.54	0.55	0.27	0.045	0.23	0.16
Cd	0.081	0.041	0.0088	0.0064	4.27	-	0.03	-
Sb	0.31	0.43	5.55	5.58	2.96	1.93	18.3	20.2
I	0.77	1.04	0.96	1.0	13.7	15.1	1.75	1.64
Cs	2.4	2.17	3.49	3.58	1.36	0.9	1.24	1.75
Ba	275	278	170	170	64.2	42.0	216	127
La	9.99	10.9	2.15	2.0	1.52	1.52	0.07	0.028
Ce	23.3	23.6	4.72	4.71	3.49	1.19	0.13	0.085
Eu	0.27	0.31	0.38	0.34	0.11	0.17	0.0013	-
Gd	2.43	2.56	1.11	0.99	0.28	0.097	-	0.0065
Yb	3.09	3.09	0.92	0.98	0.19	0.17	-	-
Hf	6.07	6.25	0.39	0.39	0.16	0.065	0.021	0.0064
Ta	0.42	0.41	0.17	0.079	0.34	0.026	0.003	0.0018
W	0.62	0.63	0.53	0.61	0.47	0.15	0.18	0.15
Re	-	0.0011	0.0006	-	-	-	0.0029	-
Pt	0.0028	0.0043	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	0.024	0.018	0.038	0.024	0.15	0.13
Hg	0.52	0.64	1.0	1.08	1.25	1.8	0.71	0.44
Tl	0.14	0.13	0.071	0.078	0.025	0.066	0.034	0.044
Pb	3.77	2.62	2.85	3.18	48.7	2.3	1.12	0.6
Bi	0.0019	0.0043	0.018	0.018	0.072	0.0081	0.11	0.0015
U	2.22	2.26	0.29	0.34	0.099	0.12	1.0	0.32

Примечание. 1 – габбро-долерит, 2 – габбро-долерит с сульфидами, 3 – кварц-полевошпатовая порода с сульфидами; а. п. п. – анализ по площади, ч. т. – черная точка, б. т. – белая точка; “-” – ниже порога чувствительности.

Была предпринята попытка использования рентгенофазового анализа для определения минерального состава ВНФ. Однако на первом этапе исследования полученные результаты крайне скудны. Рентгенограммы представляют собой “гребенку” хорошо проявленных пиков, что говорит о сложном полиминеральном составе проб. В ряде случаев удалось выявить минеральные фазы гипса, галита, сильвина, однако, полной расшифровки рентгенограмм добиться не удалось.

Анализ петрогенных оксидов ВНФ кристаллических пород выполнялся методом рентгеноспектрального микроанализа в отдельных точках, а в случае размера фаз менее размера зонда – по площади 2.5 × 2.5 мм. Результаты анализа приведены в табл. 4. Полученные данные свидетельствуют о широком разнообразии состава проб. В ряде случаев по результатам химического анализа можно определить ангидрит, серу, силикатные фазы.

Элементы-примеси ВНФ кристаллических пород определены методом лазерной абляции на площади 50 × 50 мкм с ICP-MS-окончанием (табл. 5). Эксперимент контролировался анализом алюминиевой фольги, использованной в качестве подложки. В таблице приведены химические элементы, которые в алюминиевой подложке не обнаружены. Анализ показал высокую степень неоднородности в распределении микроэлементов по площади препаратов и выявил различия между пробами. Вероятно, из-за сложного элементного состава ВНФ применение обычных методик рентгенофазового анализа не позволило определить их минеральный состав.

Особенно важно отметить существование зон, обогащенных благородными металлами. Так, в одной из точек содержание золота составило 350 г/т при его содержании в нанофракции 3.16 г/т. Этот факт может косвенно указывать на образование микроагрегатов элементарного золота при кристаллизации ВНФ.

Были проведены многочисленные эксперименты изменения температурного режима выпаривания НФ с целью получения кристаллических фаз различного состава. Во ВНФ горных пород найде-

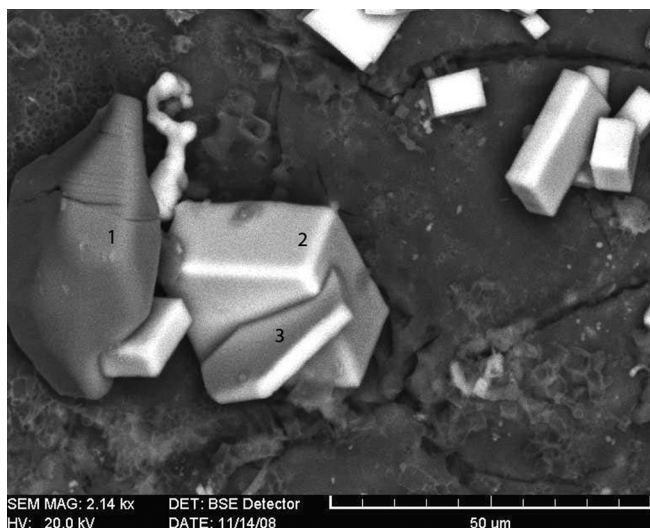


Рис. 2. Электронно-микроскопическая фотография вторичной нанофракции габбро-долерита, полученная при медленном выпаривании, состав – см. табл. 6.

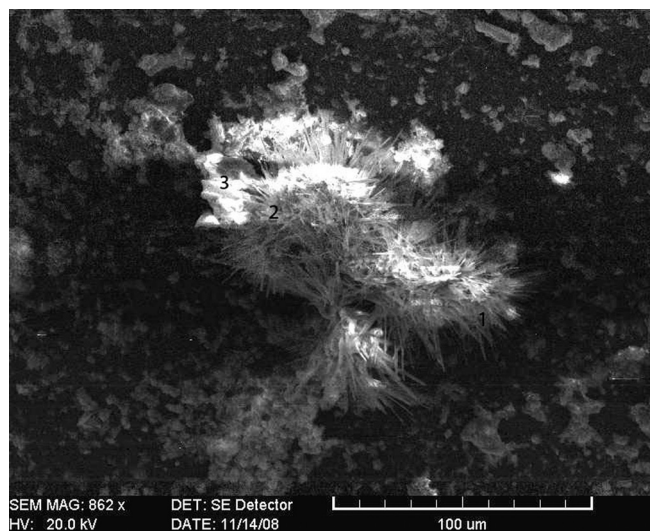
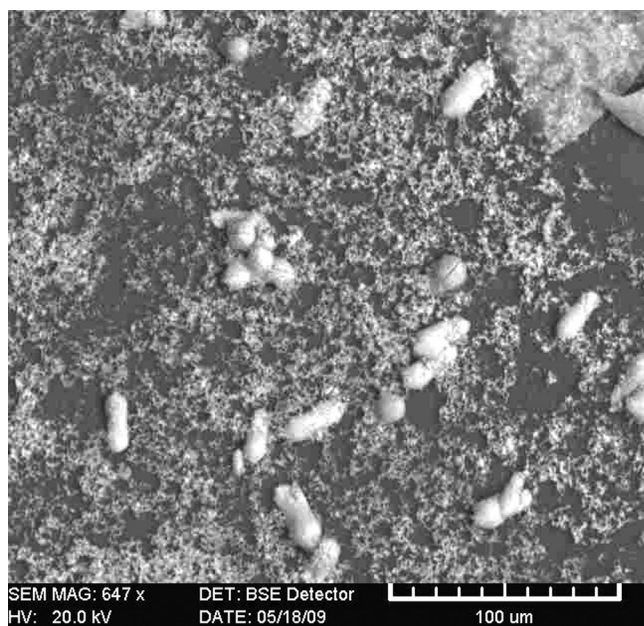


Рис. 3. Электронно-микроскопическая фотография вторичной нанофракции габбро-долерита с сульфидами, полученная при медленном выпаривании, состав см. табл. 6.

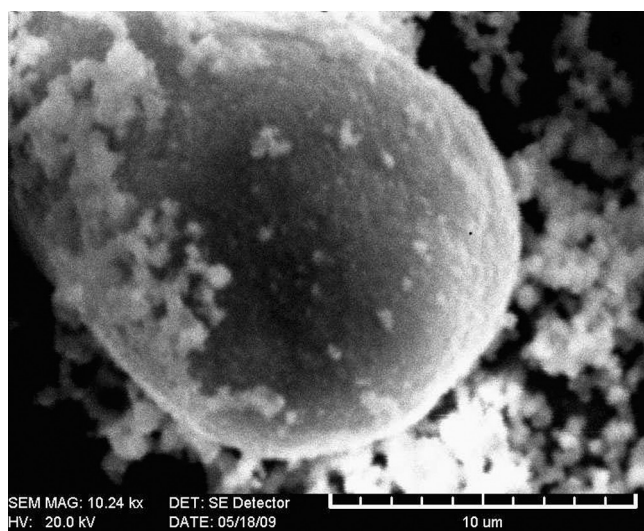
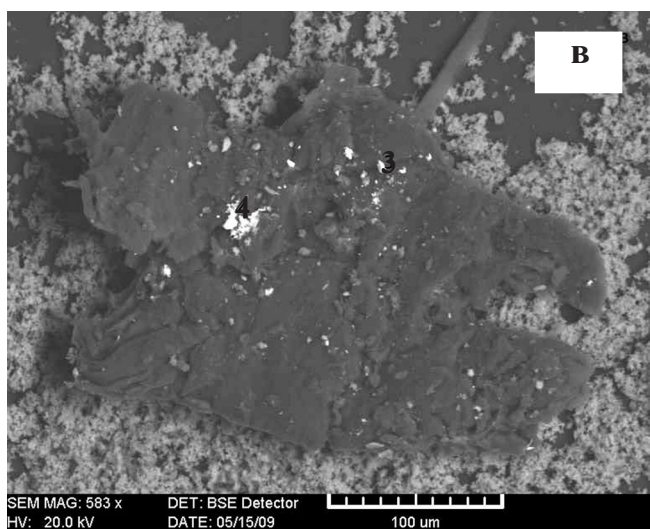
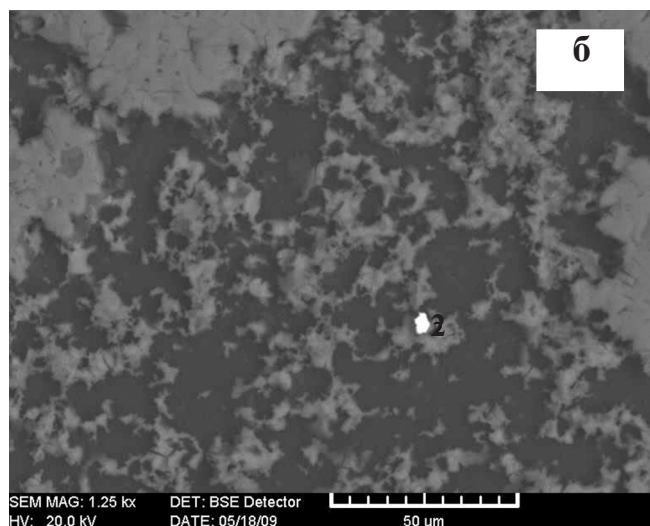
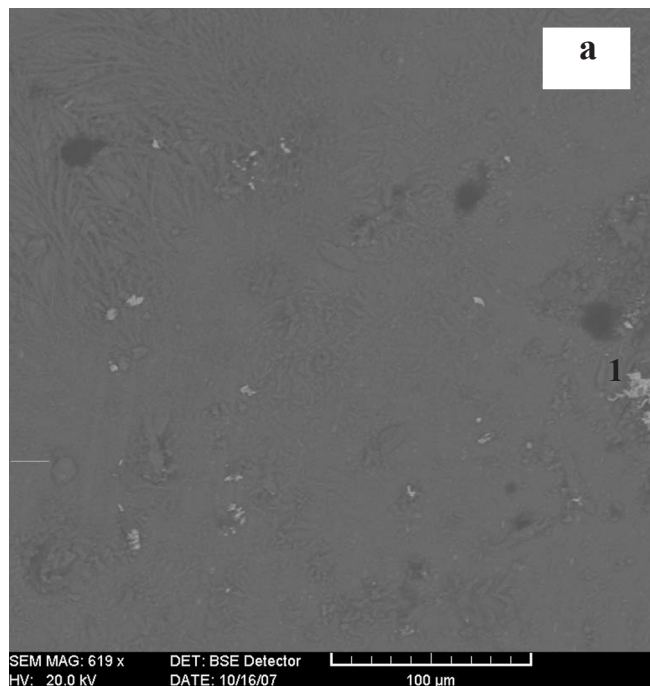


Рис. 4. Электронно-микроскопическая фотография вторичной нанофракции черного сланца. (вверху – общий вид, внизу – увеличено, состав – см. табл. 6).

Таблица 6. Результаты рентгеноспектрального микроанализа ВНФ горных пород, представленных на рис. 2–5

№ рис.	Порода	№ точки	Результаты анализа, %
2	габбро-долерит	1 (слоистый минерал)	O – 11.5, Mg – 16.13, Si – 6.28, Cl – 3.59, S – 8.22, K – 22.98, Ca – 31.30
		2 (“кубик”)	O – 17.60, Mg – 0.54, Cl – 32.93, K – 48.93
		3 (“шестигранник”)	O – 20.71, Mg – 0.56, Si – 0.22, Cl – 30.73, K – 47.18, Ca – 0.38, Mn – 0.23
3	габбро-долерит с халькопиритом	1 (“пластинка”)	Cu – 32.43, Zn – 23.84, Fe – 20.44, Mn – 23.29
		2 (“трубочка”)	Cu – 28.29, Zn – 29.72, Fe – 41.99
		3 (“усы”)	Cu – 37.0, Zn – 32.68, Fe – 14.73, Mn – 11.38, Ca – 4.20
4	углеродистый сланец	“шар”	C – 8.14, O – 52.96, Mg – 4.15, Si – 5.58, S – 1.48, K – 1.16, Ca – 25.71, Cu – 0.81
5	черносланцевая порода	1 (дендриты)	Cu – 100
		2 (интерметаллид)	Mo – 8.61, W – 2.62, Pb – 88.76 в углеродной матрице
		3 (агломерат)	Pb – 100 в углеродной матрице
		4 (агломерат)	Fe – 100 в углеродной матрице



ны кристаллы самородной серы, свинца, железа, интерметаллиды вольфрама, железа, рения. Были получены фазы самородного золота в рубашке флюорита, дендриты меди, а также фрактальные кристаллы, включая соединения необычного состава. На рис. 2 приведена фотография ВНФ габбро-долерита, на которой видны кристаллы солей переменного состава, полученные при медленном выпаривании. Результаты микрозондового анализа состава кристаллов приведены в табл. 6. На рис. 3 представлена ВНФ габбро-долерита с сульфидами, на которой можно видеть интерметаллиды Cu, Zn, Mn, Fe, имеющие морфологию усов, трубочек и пластин. На рис. 4 и 5 представлены фотографии ВНФ черных сланцев, на которых видны гантели и шары (рис. 4), а также отдельные частицы, анализ которых выявил самородную медь, свинец и железо (рис. 5).

ВЫВОДЫ

1. Коллоидно-солевая фракция (нанофракция) с размером частиц менее 1000 нм составляет до 0.1 мас. % проб кристаллических пород и до 0.3 мас. % проб черных сланцев и извлекается водой при специально подобранных условиях. Использование воды вместо химически активных реагентов гарантирует отсутствие растворения минеральной матрицы и наиболее полно отражает коллоидно-солевую составляющую проб. Анализ нанофракции проб в отличие от анализа пробы в целом позволят значительно расширить круг определяемых элементов и получить достоверную информацию на сверхнизких уровнях их концентраций. Коллоидно-солевая фракция по химическому составу представлена широким кругом химических элементов – петрогенных, редких и рассеянных, содержание которых неодинаково для различных типов пород.

2. При удалении из раствора нанофракции воды получается сухой остаток (вторичная нанофракция), при кристаллизации которой образуются фрактальные структуры различного порядка в виде корок, шаров, нитей и пр. Во ВНФ распределение химических элементов по площади препаратов крайне неравномерно. Были найдены самородные металлы, интерметаллиды и соединения необычного состава.

3. Геоинформационный ресурс анализа нанофракций может существенно повысить эффективность геохимических методов поиска полезных ископаемых и открыть новые возможности для решения проблем извлечения низких концентраций химических элементов из природных руд и продуктов их переработки.

Рис. 5. Электронно-микроскопическая фотография вторичной нанофракции черного сланца Забайкалья (а) и Коми (б, в), (состав – см табл. 6).

Исследования выполнены в рамках Госконтракта № П1408.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анофелес С.В. Ледяные узоры холодного мира // Химия и жизнь. 2008. № 12. С. 50–53.
2. Гончаров Г.Н., Калинин А.И., Скоробогатов Г.А. Химия водных вытяжек из шунгита Карелии // Журнал общей химии. 1993. Т. 64, В. 2. С. 203–207.
3. Гречихин Л.М. Физика наночастиц и нанотехнологий. Общие основы, механические, тепловые и эмиссионные свойства. М.: Технопринт, 2004. 399 с.
4. Гусев А.И. Нано-материалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 414 с.
5. Казыцын Ю.В., Рудник В.А. Руководство к расчету баланса вещества и внутренней энергии при формировании пород. М.: Мир, 1978. 213 с.
6. Конев Р.И. Наноминералогия золота. СПб.: Delta, 2006. 220 с.
7. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. М.: Наука, 2004. 677 с.
8. Крюков П.А. Горные, почвенные и иловые растворы. Новосибирск: Наука, 1971. 220 с.
9. Меретуков М.А. Природные наноразмерные частицы золота // Цветные металлы. 2006. № 2. С. 36–38.
10. Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества / Под ред. Н.П. Юшкина и В.И. Ракина. Сыктывкар: Геопринт, 1999. 216 с.
11. Назарова А.Е., Федотов Г.Н., Путляев В.И. Минералы в гелевых пленках // Химия. 2009. Т. 424, № 4. С. 484–488.
12. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества / Под ред. Н.П. Юшкина, А.М. Асхабова, В.И. Ракина. СПб.: Наука, 2005. 581 с.
13. Новгородова М.И. Самородные металлы в гидротермальных рудах. М.: Наука, 1983. 287 с.
14. Олейникова Г.А., Панова Е.Г. Информационный ресурс анализа нанофракций почв // Вестник СПбГУ. 2007. Сер. 7, В. 3. С. 60–66.
15. Путиков О.Ф. Основы теории нелинейных геоэлектрохимических методов поисков и разведки. СПб.: СПбГИ, 2008. 534 с.
16. Соколов С.В., Марченко А.Г., Шевченко С.С. Временные методические указания по проведению геохимических поисков на закрытых и полужакрытых территориях. СПб.: ВСЕГЕИ, 2005. 98 с.
17. Суздальев И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 589 с.
18. Удодов П.А., Назаров А.Д., Коробейникова Е.С. и др. Геохимические особенности поровых растворов горных пород. М.: Недра, 1983. 213 с.
19. Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Добровольский Г.В. и др. Коллоидные структуры в почвах // Химия. 2005. Т. 404, № 3. С. 352–354.
20. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы / Под ред. К.М. Горбуновой и А.А. Чернова. М.: Наука, 1986. 206 с.
21. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 352 с.
22. Ходаков Г.С., Юдкин Ю.П. Седиментационный анализ высокодисперсных систем. М.: Химия, 1981. 192 с.
23. Чарыкова М.В., Бортнякова И.И., Полеховский Ю.С. Особенности микроэлементного состава “шунгитовой воды” // Биокосные взаимодействия: жизнь и камень. СПб.: СПбГУ, 2007. С. 151–153.
24. Шабалин Л.И. Роль зернистости и проницаемости пород в формировании метасоматической зональности // Изв. вузов. Геология и разведка. 1992. № 4. С. 62–65.
25. Cances B., Ponthieu M., Casterc-Rouelle M. Metal ions speciation in a soil and its solution // Geoderma. 2003. № 113. P. 341–355.
26. Michael F. Hochella Jr. Nanogeoscience: From origins to cutting-edge applications // Elements. 2008. V. 3, № 6. P. 373–380.
27. Wilson M.A., Tran N.H., Milev A.S., et al. Nanomaterials in soils // Geoderma. 2008. № 146. P. 291–302.

Рецензент М.И. Новгородова

Geoinformation resource of rock nano-fractions analysis

G. A. Oleynikova*, E. G. Panova**

*All Russian geological institute

** Saint-Petersburg State University

Colloid-salt fraction (nano-fraction) with particle size less than 1000 nm was extracted by water from a rock's sample under special conditions. Then the sample and nano-fraction have been analyzed by ICP-MS method. Geochemical anomalies of nano-fractions discovered by the results of analysis are more pronounced. Information resource of nano-fractions parsing could enhance the possibilities of geochemical methods of research and open new ways for extracting low contents of chemical elements from ores and different products of ore-reworking.

Key words: *geochemistry, nano-particles (<1000 nm), nanofractions of igneous and sedimentary rocks.*