

ЭВОЛЮЦИЯ НАНОЧАСТИЦ В ЛИТОСФЕРЕ

Анализируется физика процессов образования металлических наночастиц из флюидных растворов в гидротермально-магматических рудообразующих системах. Предложена модель образования таких наночастиц под воздействием естественного ионизирующего излучения. Рассмотрены базисные сценарии процессов образования, переноса, отложения и выноса наночастиц, а также роль наночастиц в системе рудообразования золото кварцевой малосульфидной формации.

Ключевые слова: *ионизирующее излучение, квазичастица, наночастица, атомная решетка, магматическое тело, флюид.*

Analyze the physics of the formation of metal nanoparticles in the fluid solution of magmatic-hydrothermal ore-forming systems. We give a model of the emergence of such nanoparticles exposed by natural ionizing radiation. We consider the basic scenario of the synthesis, transport, deposits and removal of nanoparticles. Examined role of nanoparticles in the system of low-sulphide gold-quartz mineralization.

Keywords: *ionizing radiation, the quasi-particle, the nanoparticle, the atomic lattice, the magmatic rock body, fluid.*

Предпосылки. Важным при региональных работах по изучению структурно-вещественного комплекса и поиску месторождений полезных ископаемых является знание условий, при которых они образовались. Для этого необходимо моделирование процессов возникновения, образования и переноса ценных металлов, или шире химических элементов, применительно к вопросам металлогении. До настоящего времени микромир образования компактного вещества в классической геологии рассматривался в основном на ионном и атомно-молекулярном уровнях.

Современное естественнонаучное мировоззрение отводит наночастицам фундаментальную роль перехода от микромира с его атомами и молекулами к макромиру вещества в компактной форме, в частности к образованию геологических объектов.

Особенность мира наночастиц проявляется прежде всего в том, что наночастица очень мала. И потому на поведение наночастицы существенно влияет каждый ее атом, хотя полностью законам квантовой механики она уже не подчиняется, а так сказать, тяготеет к физике макромира. Но физике макромира наночастица подчиняется еще весьма своеобразно.

Сегодня для исследования наночастиц мы вынуждены пользоваться как аппаратом квантовой механики, так и законами классической физики. Конечно, со временем появится другая физика — физика систем, основанных на наночастицах, что, возможно, даст начало новым теоретическим и прикладным исследованиям в геологии.

Пограничное положение квазичастиц и наночастиц — мультиструктурных образований — вынуждает предполагать, что законы их строения должны быть более сложными, переходными между квантово-химическими законами атомного строения и физико-химическими законами фазового строения вещества. Экспериментально обнаруженные уникальные структурные особенности вещества в наном мире указывают на то, что эти качества

не определяются только квантовым строением их слагающих молекул.

Рассмотрение экспериментальных данных и реакций атомов, кластеров и наночастиц различных простых элементов периодической системы Менделеева позволяет утверждать, что размерные эффекты в химии проявляются в качественном изменении физико-химических свойств и реакционной способности вещества в зависимости от количества атомов в частице вещества, становящихся очевидными в интервале менее 100 атомно-молекулярных диаметров.

Имеют место два типа размерных эффектов: собственный, или внутренний, и внешний. Внутренний эффект связан со специфическими изменениями в объемных и поверхностных свойствах как индивидуальных частиц, так и их естественных ассоциаций. Внешний эффект — размерно зависимый ответ на внешнее поле или действие сил, не зависящих от внутреннего эффекта. Таков эффект температуры, при котором кристаллическая структура твердой фазы исчезает и заменяется неупорядоченным состоянием — жидкой фазой, т. е. температуру плавления уже нужно рассматривать как функцию размера частицы и ее геометрии. Наиболее заметные изменения физико-химических свойств наблюдаются в интервале от 1 до 10 нм.

Для металлов появление их металлических свойств зависит от размера частицы. Так, например, для кластеров ртути постепенный переход от состояния изолятора к состоянию металла реализуется в диапазоне N от 20 до 100 атомов.

Важно учитывать, что для реагентов, адсорбированных на поверхности наночастицы, химическая реакция уже не может рассматриваться как абстрактный процесс в бесконечном объеме с постоянной концентрацией молекул. Это связано с тем, что размер поверхности наночастиц мал и сопоставим с размерами реагентов. В подобных системах кинетика бимолекулярной химической

реакции является кинетикой в ограниченном объеме и сильно отличается от классической. Проблематично само представление о химической реакции на поверхности наночастицы.

Геологические образования, равно как и рудные тела, являются объектами компактного характера — даже атомы микрочастиц металла объединены в регулярную кристаллическую решетку.

Воззрения современной геохимии на подобные образования можно свести к следующему: в процессе построения металлического рудного тела оно последовательно слагалось из ионов металла, которые извлекались из восходящих геотермальных растворов. В этих же водных растворах атомы металла оказались благодаря действию поровых вод, либо избирательно растворявших глубинное магматическое тело, либо избирательно поглощавших флюид, несущий атомы металлов.

Несовершенство такой модели состоит прежде всего в том, что металлическая связь между ионами металла в кристаллической решетке не может возникнуть самопроизвольно в водном растворе, начав связывать между собой соседние атомы металла. Самопроизвольно возникновение такой связи энергетически невыгодно просто из принципа стремления системы к минимуму энергии. Невероятно, чтобы облако свободных проводящих электронов, отделившихся от атомов, вдруг стало бы сводить ионы металла в структуру кристаллической решетки и удерживать их в ней. Для возникновения подобной металлической связи между свободно диффундирующими атомами внутри водного раствора требуется какое-то внешнее структурированное начало, организующее атомы в систему кристаллической решетки, и, конечно, дополнительная энергия на осуществление такого объединения.

Подчеркнем, металлическая связь в атомной решетке принципиально отличается от связи ионной. Ионная связь, объединяющая в кристаллическую решетку, например, ионы хлора и натрия, в водном растворе будет возникать сама по себе только лишь вследствие стремления системы к состоянию минимума энергии. Достаточно дать водному раствору испаряться, и кристаллы поваренной соли будут организовываться самопроизвольно.

Металлическая связь существенно отличается и от связи кристаллической, объединяющей атомы неметалла в макрокристалл. Для ее возникновения в системе, состоящей, например, из отдельных атомов углерода, достаточно создать высокие давление и температуру. Ковалентные связи не могут претендовать на создание твердых макротел из металлов по аналогичным соображениям.

Другими словами, исходя из известных физико-химических механизмов, мы должны понимать, что необходимо иметь уже готовую частицу, чтобы из атомов металла создать еще одну. Нам известны лишь способы осаждения атомов металла на поверхность уже имеющейся компактной частицы, обладающей кристаллической решеткой. Создание компактного металлического твердого тела возможно только при осаждении атомов металла из раствора, или из расплава, или из газовой фазы, но на уже существующую компактную частицу-затравку.

Способы кристаллизации веществ из высокотемпературных водных растворов при высоких давлениях пара раствора объединяют общим термином «гидротермальный способ». Он характеризуется наличием водной среды с температурой выше

100 °С и давлением выше атмосферного. В гидротермальных процессах за счет высоких температур и давлений достигаются условия, позволяющие обеспечить необходимое перенасыщение раствора и кристаллизацию соединения. В гидротермальных условиях кристаллы можно выращивать либо путем синтеза, либо путем перекристаллизации. При этом кристаллы вырастают в результате кристаллизации на кристалл-затравку. Когда же говорят о спонтанной кристаллизации, то хотят сказать, что центр кристаллизации уже каким-то образом существовал.

Рост из газовой фазы базируется на физической конденсации кристаллизуемого вещества, вещество поступает к растущему кристаллу в виде собственного пара, состоящего из атомов или их ассоциаций — димеров, тримеров. Известны четыре основных пути доставки вещества в зону кристаллизации: метод молекулярных пучков в вакууме; метод катодного распыления; метод объемной паровой фазы в замкнутой системе; кристаллизация в потоке инертного газа.

Вопрос организации такого физического механизма, который бы массово образовывал твердые рудные тела компактного металла из отдельных атомов гидротермальных растворов, остается открытым.

Наночастицы должны играть ведущую роль в рудообразовании и последующих преобразованиях рудных тел, по крайней мере в гидротермально-магматических системах.

Физика процесса образования наночастиц. Построение компактной частицы металла (т. е. металлического твердого тела), слагаемой отдельными атомами, первоначально извлеченными глубинными водными растворами из геологических пород, есть проблема образования и удержания регулярных устойчивых связей между атомами.

Наличие стабильных связей между атомами в некоторой компактной твердотельной частице означает, что полная внутренняя энергия системы, представляющая собой сумму кинетической и потенциальной энергии составляющих ее атомов и элементарных частиц, меньше полной энергии такого же количества свободных атомов. Разность этих двух полных энергий и характеризует энергию связи в частице.

Специфика металлов состоит в том, что внешние валентные электроны в атомах металла связаны с ядром относительно слабо. Когда компактное твердое тело уже образовалось, атомы металла располагаются настолько близко друг к другу, что валентные электроны приобретают способность покидать свои атомы и свободно перемещаться внутри решетки. Говорят, что они образуют однородный электронный газ.

Связь в решетке металла возникает вследствие взаимодействия положительных ионов в узлах решетки с электронным газом как целостным образованием.

Электроны, находящиеся между ионами, «стягивают» их, стремясь уравновесить силы отталкивания, действующие между ионами. С уменьшением расстояния между ионами увеличивается плотность электронного газа, вследствие чего растет сила, стягивающая ионы в кристаллическую решетку.

По мере сближения ионов металла растут и силы отталкивания между ними. При достижении таких

расстояний между ионами, когда силы, с которыми электронный газ стягивает ионы, уравновешиваются силами отталкивания между соседними ионами, решетка становится устойчивой.

В атомных кристаллических решетках с металлической связью объединяются валентные электроны в пределах всей решетки. Наиболее вероятным становится образование структур типа плотных шаровых упаковок. Атомы металлов собираются в решетках трех структурных типов: кубическая плотная упаковка, гексагональная упаковка, кубическая объемно-центрированная решетка. Но в «рыхлую» структуру простого куба не кристаллизуется ни один металл.

Итак, для упаковки отдельных атомов металла в кристаллическую решетку необходимо обеспечить силы, их эффективно сближающие. Но в процессе такого «насильного» сближения атомы возбуждаются. А при возбуждении атомов в ходе их сближения изменяются волновые функции всех валентных электронов. Возникают новые волновые функции. Эти новые волновые функции гибридные, что соответствует физической гибридизации атомных орбит сближаемых ионов.

Для решеток металлического типа представление о силах связи строится на том, что металлическая связь осуществляется взаимодействием коллективизированных электронов и положительных ионных остатков. Однако такое представление нельзя считать исчерпывающим. Ненаправленное взаимодействие валентных электронов с ионами в металлических решетках должно приводить к плотным кристаллическим упаковкам с координационным числом, равным 12, если предполагать, что ионы металла обладают сферической симметрией внешних электронных оболочек. В некоторых случаях так оно и есть. Но многие металлы имеют структуру объемно-центрированного куба с координационным числом, равным 8. А это свидетельствует о том, что в структуре таких металлов присутствуют и направленные связи, что требует представления о несферической симметрии ионов.

Силы связи в металлах не могут возникать за счет только обменного взаимодействия валентных электронов хотя бы просто по причине их малого количества. Кроме того, предположение об использовании валентных электронов в направленных ковалентных связях противоречит самой идее о свободных электронах в металлах, согласно которой электроны не могут локализоваться в определенных направлениях.

Снятие противоречия заключается в том, чтобы согласиться считать валентные электроны почти свободными, т. е. полностью сохранить модель коллективизированных электронов, не ответственных за кристаллическую решетку металла. *Происхождение и удержание кристаллической структуры металлов следует искать во взаимодействиях внешних оболочек металлических ионов.*

Именно поэтому мы должны предположить наличие и влияние некоего организующего фактора, действующего извне на водный раствор или на флюид как на матрицу, содержащую атомы металла. Таким фактором могут служить внешние радиационные поля.

Стоит упомянуть, что большая роль радиационной химии применительно к проблемам геохимии и геофизики геосфер и их тепловых режимов была подчеркнута учеными еще в прошлом столетии [1, 3].

Однако до сих пор ни в теоретической, ни в прикладной геологии не рассматривались процессы образования наночастиц и их участие в рудообразовании.

Продолжая рассуждать об «организующем начале», необходимо предположить, что такой внешний фактор должен обеспечивать возникновение и саму организацию периодической атомной решетки формирующегося твердотельного металла, равно как и поддержание решетки хотя бы на начальном этапе. Этот фактор должен инициировать взаимодействие внешних электронных оболочек атомов металла, а также само превращение атомов металла в металлические ионы.

В такой модифицированной физической модели металлическая компонента связи в металлах не является изначальной причиной, сближающей ионы до расстояний, обеспечивающих перекрытие электронных оболочек, а лишь работает на удержание уже сблившихся ионов в уже существующей атомной решетке.

Возникшие впоследствии силы обменного взаимодействия между электронными оболочками ионов выполняют упорядочивающую функцию для удержания уже сформированной атомной решетки металла.

В настоящее время получила экспериментальное подтверждение физико-химическая модель, в которой в роли фактора, организующего атомную решетку металла, выступает внешняя ионизирующая радиация.

Роль такого организующего фактора может выполнять фемто- или аттосекундный электромагнитный импульс, несущий достаточную энергию. Ведь ионизирующий γ -квант не действует непосредственно, а порождает аттосекундный электромагнитный импульс, который преобразует внешние электронные оболочки атома.

Электронный механизм формирования первичных наночастиц в веществе предлагает теория квантовой релаксации неравновесных открытых наночастиц в условиях диссипативной среды – водного раствора в конденсированном состоянии [11].

Но в глубинных магматических процессах естественнее предполагать наличие природных источников радиации, чем лазерное излучение или работу ускорителя тяжелых частиц.

Ионизирующая радиация, пронизывающая водный раствор с атомами металла, создаст в нем треки ионизации атомов металла (рис. 1). Такое воздействие на раствор оказывают ускоренные электроны или рентгеновские и γ -кванты, порождающие электромагнитные сверхкороткие импульсы, которые взаимодействуют с системой электронных оболочек атома. Основная отдача энергии ионизирующего кванта (пролетной высокоэнергетичной частицы) – возбуждение системы электронных оболочек атома и его ионизация. Наибольшая часть энергии кванта в такой среде передается вторичными электронами с энергией от 10 до 100 эВ. В результате пролета кванта в растворе образуется трек – коридор, в котором атомы металла ионизируются и происходит линейная передача энергии от атома к атому. Энергия, переданная среде, приходящаяся на единицу длины трека LET для γ -кванта с энергией 1,25 МэВ, составляет $\approx 0,2$ эВ/нм.

Шпоры – ионизированные ответвления от трека – связывают соседние треки между собой, образуя первичные наноструктуры из ионов металла

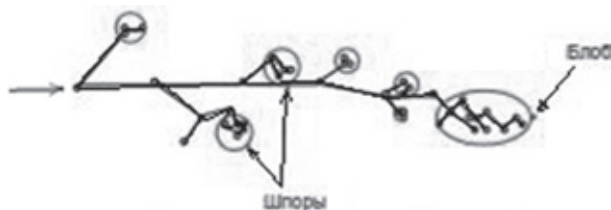


Рис. 1. Трек γ -кванта в водном растворе с атомами металла
Возникающие ионные кластеры: шпору – радиус 1–5 нм, состав 2–5 пар ионов; блоб – радиус 5–20 нм, состав 5–50 пар ионов

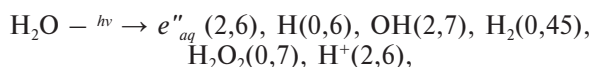
в водном растворе. Размеры шпору (5–10 ионов) от 1 до 5 нм, размеры блоба (10–100 ионов) на вершине трека от 5 до 20 нм [2].

Свойства первичных возникающих наноструктур зависят от LET и атомных характеристик металла. Время жизни наноструктур и склонность к их развитию определяются состоянием водного раствора. Экспериментально доказано, что первично возникающие наноструктуры перерождаются в конце концов в металлическую кристаллическую решетку наночастицы.

Одним из краеугольных камней рассмотренной физической модели является высокоэнергетическая когерентная электрон-дырочная пара. Она формирует в пространстве кинематическую волну зарядовой поляризации плотности электронов, т. е. «электрон-дырочный плазмод», и разрушает на наномасштабном уровне существующую атомно-молекулярную структуру из атомов металла и молекул водного раствора, создавая компактную ядерно-электронную структуру плазмодной наночастицы [5, 12, 13].

В радиационной химии о таких эффектах говорят, что радиационно-химическое восстановление (или окисление) ионов металлов в водных растворах осуществляется ионными и радикальными частицами, которые синтезируются под воздействием ионизирующего излучения. Хотя химический подход затушевывает физику явления, для моделирования и расчетов используют формулы радиационной химии.

В общем виде процесс синтеза активных частиц может быть отображен в следующей схеме радиолитиза воды:

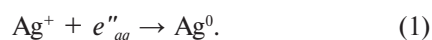


где $h\nu$ – поглощенный γ -квант, порождающий гидратированный электрон e''_{aq} (в скобках приведены значения первичных радиационно-химических выходов продуктов в Ммоль на 100 эВ поглощенной энергии).

Образующиеся гидратированный электрон e''_{aq} и атом водорода H_2 имеют высокие восстановительные потенциалы (–2,9 и –2,3 мВ), а гидроксильный радикал OH , напротив, обладает высокой окислительной способностью (1,9 мВ).

Значения первичных радиационно-химических выходов продуктов оценивают в расчете на 100 эВ поглощенного ионизирующего излучения. Зная мощность поглощенной дозы, исходя из величин радиационно-химических выходов, можно рассчитать концентрацию возникающих радикалов-восстановителей в единицу времени облучения раствора.

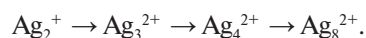
Радиационно-химическое восстановление наночастиц металлов в водных растворах происходит в реакциях одноэлектронного переноса, в частности, для водных растворов серебра:



Атомы и ионы в неустойчивых состояниях окисления, возникающих на начальных этапах радиационного восстановления ионов металлов в водном растворе, являются источником формирования наночастиц на основе трековых наноструктур.

Образование отчетливо выделяемых наночастиц металла предваряется синтезом ряда неустойчивых малых кластеров в отдельном треке или комбинации трековых структур. Затем в процессе последовательного слияния малых кластеров образуются квазиметаллические и далее наноразмерные частицы [14].

В примере с нуклеацией серебра возникающие в реакции (1) атомы Ag^0 в результате дальнейших последовательных превращений дают семейство кластеров с повышенной стабильностью (магические кластеры с числом атомов, обеспечивающих повышенную стабильность кластера):



Магический кластер Ag_8^{2+} оказывается аномально устойчивым, время его жизни составляют десятки минут.

Таким образом, под воздействием ионизирующего излучения в водном растворе атомов металла имеет место последовательная цепочка возникновений: кластер атомов \rightarrow квазиметаллическая частица \rightarrow наночастица. Если ионизирующее излучение исчезает, процесс образования наноструктур и кластеров прекращается. Экспериментально эти процессы синтеза наночастиц отслеживаются достаточно легко. Прозрачный сосуд с дезаэрированным водным раствором атомов металла помещается на источник ионизирующего излучения.

Переходы от кластера к квазиметаллическим частицам, а затем и к наночастицам отчетливо проявляются в фиксируемых оптических спектрах: индивидуальные узкие оптические полосы, свойственные кластерам различной сложности, переходят по мере увеличения размера кластера в широкие оптические полосы, характерные для квазиметаллических частиц, и далее в полосу поглощения плазмонов, уже отвечающую металлическому состоянию.

Последовательность спектров на рис. 2 и 3 отражает переход атомно-молекулярных свойств частицы, составленной из n атомов металла, к макросвойствам компактного металла при увеличении числа атомов n .

Так, частицы Ag_{18} , Ag_{20} и Ag_{55} имеют уже выраженное поглощение поверхностных плазмонов, т. е., обладают признаками компактного металла.

С другой стороны, кластеры с выраженными атомно-молекулярными электронными характеристиками обычно имеют размер от 8 до 12 атомов. Аналогична картина со смещением спектров кластеров натрия.

Из анализа последовательности спектров следует, что квазиметаллические свойства проявляют частицы промежуточных размеров. Видимо, эти частицы служат зародышами металлической фазы. Отличительными признаками зародышей (затравки

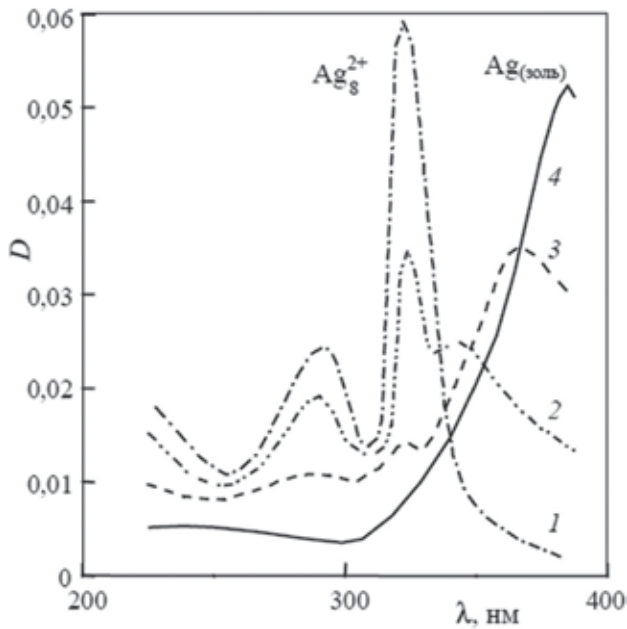


Рис. 2. Смещение полосы спектра в длинноволновую сторону и уширение полосы при превращении кластера в квазиметаллическую частицу и затем в наночастицу

1 – спектр кластеров из нескольких атомов серебра; 2 – спектр квазиметаллических частиц серебра; 3 – спектр массивных квазиметаллических частиц серебра; 4 – спектр компактных наночастиц серебра (золь)

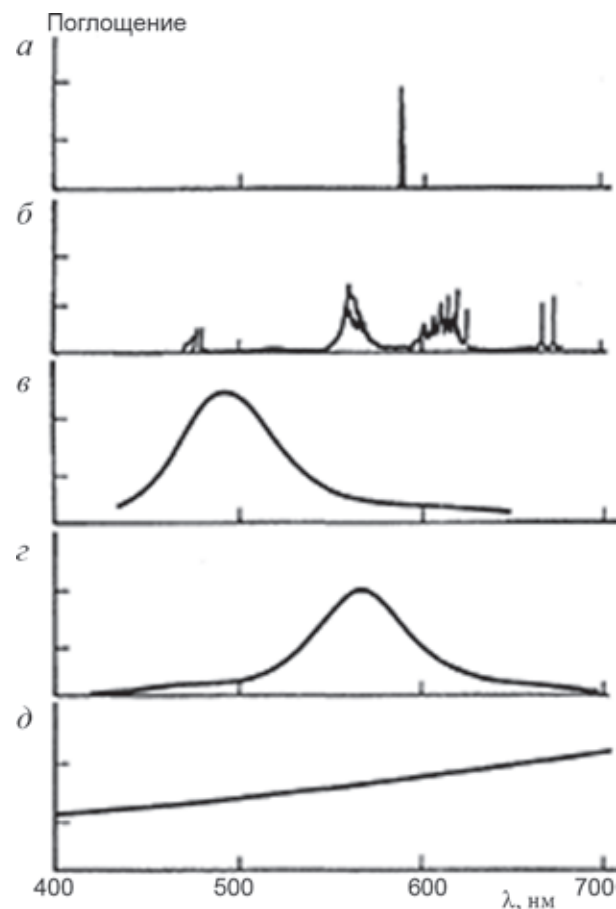


Рис. 3. Полосы спектра для атомов, кластеров и наночастиц натрия

а – D-линия одиночных атомов натрия, б – кластер Na_3 , в – кластер Na_8 , г – наночастица натрия, $2R < 10$ нм, д – тонкая пленка натрия толщиной 10 нм

для роста кристалла из раствора) являются наличие физической поверхности раздела фаз и способность к восстановлению сорбированных на зародыше ионов металла. Последнее и есть способность зародышей к росту кристаллической решетки.

Механизм радиационно-химического восстановления ионов металла в водных растворах приводит к образованию золь металлов.

Эволюция наночастиц в природных геохимических реакторах. Электронные свойства металлических наночастиц изменяются при модификации их поверхности, которая может быть вызвана осаждением на нее слоя того же или других металлов.

Когда мигрирующий совместно с жидкостной или газовой средой-носителем золь металла попадает в зону изменения окислительно-восстановительных свойств среды, в нем начинают накапливаться избыточные электроны, или дырки. Это приводит к анодной или катодной поляризации золя, каждая наночастица золя начинает выполнять роль микроэлектрода в возникающем электрохимическом процессе.

Таким образом, будет включен дополнительный электрохимический механизм осаждения ионов металла на наночастицы золя, что, видимо, и приведет к интенсивному росту макрочастиц компактного металла. В каждой такой зоне поляризации золя (зоне природного геохимического реактора) происходят синтез и рост наночастиц. В роли т. н. геохимического барьера для наночастиц будет выступать зона перепада электрического потенциала, порождаемая изменением окислительно-восстановительных свойств среды.

Первичный синтез наночастиц металла происходит в флюидно-газовой или водной среде, непосредственно прилегающей к магматическому телу. Эта прилегающая к магматическому телу зона и является первичным активным геохимическим реактором. В газовой или водной среде реактора содержатся подвижные свободные атомы растворенного металла, и вся зона пронизывается ионизирующим излучением.

Такое состояние среды реактора приводит к спонтанному возникновению первичных подвижных трековых наноструктур, предшествующих кристаллической решетке наночастиц.

Взаимодействие таких первичных наноструктур ведет к последовательному образованию кластеров ионов металла → квазичастиц → наночастиц металла.

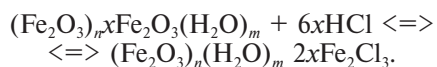
Конечно, часть возникших наночастиц будет дезинтегрирована вновь до состояния отдельных атомов – активная водная или газовая среда реактора должна растворять наночастицы не хуже, чем исходное магматическое тело. Но какая-то часть наночастиц должна сохраниться в целости. Восходящие потоки флюида успеют вынести их вместе с оставшимися атомами и ионами в вышележащие зоны природного реактора.

В следующих зонах природного геохимического реактора эти наночастицы могут служить затравками, на которые будут высаживаться ионы, осуществляя массовую кристаллизацию металла из раствора или из газовой среды. В частности, дисперсные системы наночастиц могут образовываться путем пептизации, – перевода ионов металла из осадков в коллоидный «раствор» наночастиц. Здесь возможны т. н. процессы пептизации за счет промывания

осадка поверхностно-активными веществами; химическая пептизация.

Например, осадок гидроксида железа переходит во взвесь наночастиц красно-бурого цвета при добавлении к осадку небольшого количества раствора FeCl_3 (в этом случае имеет место адсорбционная пептизация).

Механизм образования наночастиц по методу пептизации состоит в следующем – происходит химическое взаимодействие ионов на поверхности уже имеющейся наночастицы по схеме



Далее агрегат $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_n (\text{H}_2\text{O})_m$ адсорбирует ионы FeO^+ . Образуются мицеллы, и ядро мицеллы получает положительный заряд. Формулу такой мицеллы можно записать в виде



либо эти наночастицы могут быть микроэлектродами в электрохимических процессах осаждения ионов металла на наночастицы золя.

Пусть реализуется второй сценарий развития процесса роста компактного металла в верхних зонах природного геохимического реактора.

В этом сценарии наночастицы золота являются микроэлектродами в электрохимическом процессе осаждения ионов золота и могут способствовать образованию такого геологического объекта, как россыпи отдельных золотин, а не сплошного массива рудного тела.

Таким образом, можно обосновать гипотезу о том, что не все россыпи образованы посредством разрушения породной матрицы, вмещающей компактное золото.

Более того, наноэлектрохимизм может оказаться единственным механизмом, обеспечивающим миллионлетнюю жизнеспособность золотых россыпей.

Ионы, наночастицы и другие нанообразования золота перманентно выносятся из нижних зон природного геохимического реактора в область залегания россыпи. Тем самым они обеспечивают восстановление и рост золотин россыпи благодаря электрохимическим процессам осаждения поступающего из глубин материала на золотинах.

Скорее всего эти наноформы золота, как и всегда, поступают по одним и тем же путям выноса – последовательным зонам перетока природного геохимического реактора.

По крайней мере вынос и электрохимизм наноматериала золота – это единственно усматриваемый механизм восстановления целостности золотин россыпи в их традиционных макро- и микро размерах. Иначе золотины россыпи уже давно были бы разрушены миллионлетними процессами механической деструкции, превратившими в песок куда как более прочную кварцевую матрицу. Этой деструкцией золотины были бы приведены к исключительно наноразмерной форме, устойчивой к механическим разрушениям только благодаря большой работе выноса, имеющей место для наночастицы.

Но поскольку в природе мы видим россыпи с золотинами видимых размеров, мы вынуждены допускать обязательное существование некоего универсального механизма восстановления золотин.

Универсальность такого механизма должна выражаться не только в способности восстанавливать россыпи золота любого генезиса и в любых геологических условиях, на всех широтах и на любых глубинах. Он должен быть единым и с механизмами рудообразования, которые тоже должны иметь универсальную физическую природу при всем многообразии условий и субстрата.

Естественно, в россыпи такой восстановительный наноэлектрохимизм не остается только вертикальным (вынос и присоединение наноматериала из глубин к золотинам россыпи), но и горизонтальным (электрохимический перенос наноматериала между золотинами внутри самой россыпи). Применительно к горизонтальному переносу наноматериала в россыпи можно говорить о зонах преимущественного роста и зонах дезинтеграции золотин.

Существовала длительная полемика между сторонниками гипотезы о том, что ультратонкодисперсное золото входит в кристаллическую структуру других минералов, и теми, кто утверждал, что ультратонкодисперсное золото в основной своей массе является золотинками, выделениями самородного золота.

Спор решался в процессе изучения золотых руд, содержащих невидимое золото, с помощью комплекса новейших методов исследования вещества: рентгеноструктурного анализа, рентгеноспектрального, растровой электронной микроскопии, парамагнитного резонанса, нейтронно-активационного и ряда других.

Наиболее определенные результаты были получены при электронно-микроскопических исследованиях с применением микродифракции и избирательного растворения.

А. М. Гаврилову с соавторами удалось установить присутствие в сульфидах ультратонкодисперсных и коллоиднодисперсных (до нескольких десятков нанометров) золотинок.

При рассмотрении сульфидов с высокими содержаниями невидимого золота (при увеличениях более чем в 1100 раз) только в некоторых кристаллах удалось заметить отдельные включения самородного золота в несколько микрон.

Кристаллы сульфидов были расколоты, и на поверхности сколов с помощью микрозондирования выявились скопления золотинок размерами от 10 до 100 нм. Среди нанозолотинок не обнаружено вкраплений сурьмы и теллура, которые наиболее часто образуют природные соединения с золотом. Кроме золота и серебра, присущих выделениям самородного золота, ничего не обнаружено. А. М. Гаврилову удалось показать теоретически, что невидимое золото в форме входящих атомов золота в решетку сульфидов железа и мышьяка (золото в решетке пирита и арсенопирита) крайне маловероятно.

Каковы же геохимические модели возникновения наночастиц золота в кристаллах сульфидов?

В. Н. Сорокин полагал, что нановкрапления золота могли возникать при разрушении серномышьяковых комплексных соединений золота в рудоносных растворах. В соответствии с принципом наименьшего действия природа всегда избирает термодинамически наиболее выгодный метод получения дисперсных систем. Золото в модели Сорокина выпадает в коллоидной форме на поверхность растущих кристаллов пирита и арсенопирита и захватывается ими. Последствием оно перераспределяется внутри кристаллов сульфидов в резуль-

тате диффузии и соединяется в нанокристаллики больших размеров.

Т. е. здесь речь идет о механизме высаживания ионов золота на кристалл-затравку из раствора. Быстрое высаживание ионов золота из простых золото-сернистых и золото-мышьяковистых соединений может происходить при кристаллизации сульфидов. Из растворов сложного состава, содержащих теллур, селен, висмут, сурьму и другие элементы, способствующих появлению устойчивых полимерных соединений, золото выпадает медленно. В этом случае происходит постепенный послойный рост нанозолотин. Но и здесь легко увидеть высаживание ионов золота на кристаллическую решетку затравки.

Наночастицы в гидротермально-магматическом рудообразовании. Создается впечатление, что чрезвычайно сложный минеральный состав руд гидротермальных месторождений и плавные переходы по составу между ними есть следствие работы некоего *универсального механизма насыщения флюидов* максимально возможным числом растворенных соединений и атомов металлов, что согласуется с представлениями о полигенности и полихронности оруденения [8]. И только физическое, термодинамическое и энергетическое состояние систем рудообразования в очагах генерации и разгрузки металлоносных флюидов определяет естественную ассоциацию элементов, которые перейдут в твердую фазу в форме компактных металлов [6]. Надо полагать, что металлогеническая специализация каждой геологической формации — вещественный итог какой-то специфики механизма гидротермального рудообразования.

В основе всех известных моделей рудообразования лежат две базовые идеи: вещественный состав руд, обусловленный геологической обстановкой их образования, и металлогеническая специализация магматических комплексов, что считается особенно важным для типизации гидротермальных месторождений. Авторы всех моделей рудообразования сходятся на том, что для конечного результата одинаково важны как внешние условия его формирования, так и сам субстрат, из которого этот результат формируется.

Считается, что повышенные концентрации Au, Ag, As, Pb и других рудных элементов в зоне гипергенеза связаны с разгрузкой на базовом уровне (на дневной поверхности) глубинных субщелочных хлоридно-натриевых растворов. При этом полагается, что привнесение рудных элементов глубинными растворами происходит исключительно в форме атомов и молекулярных соединений, обеспечиваемых ковалентными связями.

Вынос рудных элементов (например, Au, Ag, As) в зону гипергенеза в форме нано- и микро-частиц известными современными моделями не предусматривался. Однако физика наночастиц вкуче с радиационной химией предлагает готовые, экспериментально подтверждаемые модели механизмов самого широкого участия наночастиц в рудообразовании.

Для анализа возможности регулярного участия наночастиц в рудообразовании можно остановиться на достаточно общей натурной модели гидротермально-магматической системы, находящейся в окрестности палеовулкана. За источник радиоактивности можно принять субвулканическое тело

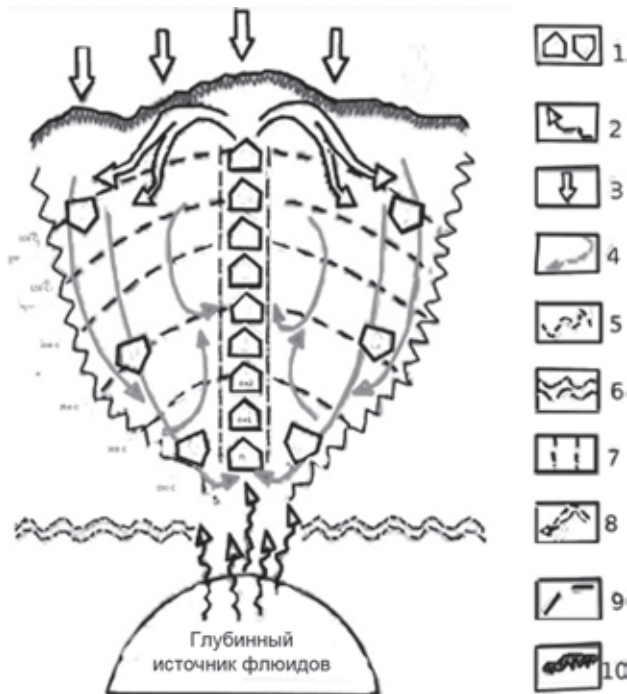


Рис. 4. Многорезервуарная схема выноса и осаждения наночастиц рудных компонентов в гидротермально-магматической рудообразующей системе

1 — резервуары; 2 — восходящий поток глубинного флюида; 3 — метеорные воды; 4 — нисходящие инфильтрационные воды; 5 — границы гидротермальной системы; 6 — раздел между областями гидростатического и литостатического давления; 7 — трещиноватый канал восхождения гидротермальных растворов; 8 — разгрузка гидротермальных растворов; 9 — линии изотерм; 10 — дневная поверхность

(радиоактивность магматических пород оценивается в 50–110 Бк/кг для ^{238}U , 85–480 для ^{232}Th , 95–115 для ^{226}Ra и 1070–1110 для ^{40}K . Некоторые сиениты и граниты содержат до 1250 Бк/кг ^{238}U и до 400 ^{232}Th .

Над таким субвулканическим телом образуется система построенных друг над другом зон перетока глубинных высокотемпературных гидротермальных растворов. Либо это субвулканическое тело само является совокупностью таких зон перетока. Подобную систему зон перетока можно моделировать цепочкой последовательных резервуаров лабораторного проточного реактора. Нижние зоны системы перетока получают питание за счет интенсивной дегазации периферического магматического очага, располагавшегося на глубинах в первые километры [7].

Общая схема подобной гидротермально-магматической системы представлена на рис. 4 [10].

Работа механизма рудообразования. Рассмотрим механизм рудообразования на примере системы золотокварцевой малосульфидной мышьяковистой формации.

Пусть глубинное магматическое тело, возникшее как результат палеовулканической деятельности, подвергается растворению горячим водно-солевым раствором с относительно низкой температурой (200–350 °С) или паро-газовой средой. Пусть раствор состоит из NaCl , CaCl_2 , CO_2 .

Объем, включающий в себя водно-солевой раствор совокупно с растворимым магматическим телом, будем считать первичной зоной природно-

го проточного реактора. В результате растворения магматического тела в первичной зоне оказываются свободные атомы Au. Ну и пусть еще в растворе появляются атомы As. Часть этих свободных атомов золота (равно как и мышьяка) начнет образовывать хлоридные комплексы на основе NaCl, CaCl₂ и CO₂.

Пусть эта первичная зона, содержащая раствор свободных атомов золота, подвергается ионизирующему облучению со стороны некоторого близлежащего естественного источника γ -квантов. Тогда в таком природном реакторе созданы все условия для синтеза наночастиц Au из растворенных атомов Au, наночастицы мышьяка тоже будут синтезироваться.

В процессе синтеза возникшие наночастицы Au выносятся восходящим флюидом в вышележащую зону перетока природного последовательного реактора. Выносимая на этом этапе флюидогенерации золотоносная компонента флюида содержит как отдельные свободные атомы золота, так и уже синтезированные наночастицы золота и хлоридные комплексы золота.

Возможно, что в последующих промежуточных зонах реактора флюид еще обогащается какими-то компонентами, например, флюид приобретает комплекс соединений CH₄, N₂ и KCl.

Пусть стадии глубинной флюидогенерации золота сопутствует изменение пород, составляющих верхние зоны реактора. И эти физико-химические изменения таковы, что в результате верхние зоны перетока (совокупность трещин в сдвиговой системе) начинают заполняться растворами кварца.

Возможно, что растворы кварца будут содержать сульфиды и сульфосоли железа. Тогда свободные атомы золота из вынесенного сюда флюида будут образовывать сульфатные комплексы золота, которые тоже включатся в состав золотоносного флюида.

Жидкие массы кварца, накапливаясь в верхних зонах перетока, должны оставаться проницаемыми для восходящих золотоносных флюидов, выносящих и наночастицы Au. Либо сама масса кварца должна представлять собой такой золотоносный флюид. В любом случае восхождение золотоносного флюида по природному последовательному реактору должно оставаться возможным.

При выполнении этих условий в зоне начнется интенсивное образование жильных пород и точечных вкраплений компактного золота внутри кварцевого раствора, заполняющего систему трещин. Здесь будут протекать процессы массового высаживания атомов золота из раствора или газовой фазы флюида на поверхности золотых наночастиц, выполняющих функцию затравок при кристаллизации.

Если доля мышьяковистых комплексов в составе рудообразующих золотоносных растворов (с невысокой плотностью CO₂) будет небольшой, а процент наночастиц мышьяка низким по сравнению с наночастицами Fe, Co, Ni, то произойдет отложение агрегатов пирита и арсенопирита.

Следует подчеркнуть, что процесс высаживания атомов золота из раствора на поверхность частиц – процесс сугубо физический, а не химический.

Моделирование в рамках термодинамики через соотношения P - V - T без учета сложной внутренней структуры растворов и процессов, протекающих в них, по-видимому, уже исчерпало себя. А классическое моделирование химических реакций в рамках термодинамики осложняется тем, что для реагентов,

адсорбированных на поверхности наночастицы, химическая реакция уже не может рассматриваться в классическом виде как абстрактный процесс в бесконечном объеме с постоянной концентрацией молекул. Это связано прежде всего с тем, что размер поверхности наночастицы уже настолько мал, что сопоставим с размерами молекул-реагентов. В подобных системах кинетика бимолекулярной химической реакции является кинетикой в ограниченном объеме и существенно отличается от классической. Проблематичным становится само представление о химической реакции как о процессе с ковалентными связями на поверхности наночастицы.

Да и сама металлическая связь, увязывающая ионы металла в кристаллической решетке, не может возникнуть самопроизвольно в водном растворе. Самопроизвольное возникновение такой связи энергетически недопустимо исходя из принципа стремления системы к минимуму энергии.

Невероятно, чтобы облако свободных проводящих электронов, отделившихся от атомов металла, вдруг стало сводить ионы металла в структуру кристаллической решетки и удерживать их в ней.

Электронные свойства металлических наночастиц изменяются при модификации их поверхности, которая может быть вызвана осаждением на ней слоя того же или других металлов.

Когда мигрирующий совместно с жидкостным или газовым флюидом-носителем золь металла попадает в зону изменения окислительно-восстановительных свойств среды, то в нем начинают накапливаться избыточные электроны, или «дырки». Это приводит к анодной или катодной поляризации золя – каждая наночастица золотого золя начинает выполнять роль микроэлектрода в возникающем электрохимическом процессе.

Таким образом, в зону образования массового компактного золота будет включен дополнительный электрохимический механизм осаждения ионов золота на наночастицы золя, что, видимо, и даст интенсивный рост включений в кварце компактного золота. В такой зоне поляризации золя (зоне природного геохимического реактора) происходят синтез и рост наночастиц. В роли накопительного геохимического барьера для наночастиц золота будет выступать зона перепада электрического потенциала, порождаемая изменением окислительно-восстановительных свойств среды.

По сделанным ранее допущениям, золотоносный флюид несет в себе не только наночастицы Au и свободные атомы Au, в нем также будут присутствовать хлоридные и сульфатные комплексы золота. И если кварцевые зоны реактора будут расположены близко к дневной поверхности, то они будут достижимы для нисходящих потоков метеорных вод, представляющих собой в основном хлоридные растворы.

Смешение хлоридных экзогенных рассолов с глубинными (ювенильными) мышьяковистыми флюидами, насыщенными метаном, азотом и углекислотой, будет способствовать разрушению хлоридных и сульфатных комплексов золота. Образовавшиеся вновь свободные атомы золота тоже будут высаживаться на поверхности наночастиц-затравок, что интенсифицирует выпадение компактного золота в виде включений его в кварц в самородной форме. Именно процесс смешения ювенильных флюидов и экзогенных рассолов обу-

словят резкое изменение P - T - V параметров формирующихся гидротермальных растворов и их химизм. Но это вызовет не самопроизвольное «выпадение» золота из атомной формы в компактную самородную форму, а лишь запустит интенсивный процесс осаждения атомов золота из раствора на золотых наночастицах-затравках.

Естественно, что интенсивность поступления в зоны перетока и рудоотложения образовавшегося металлоносного флюида, как и изменчивость его состава по наночастицам определяются химической и радиационной спецификой глубинной флюидно-магматической системы. Тогда как само отложение компактного золота в верхних зонах природного реактора будет задаваться фазами открытия-закрытия трещиноватых проводящих систем перетока флюида и состояния их кварцевого наполнения.

Базисные сценарии развития процессов образования, переноса, отложения и выноса наночастиц рудного компонента. Восходящее движение наночастиц будущего рудного компонента может развиваться по нескольким базисным сценариям, комбинации которых исчерпывают все возможные этапы процессов образования, а также переноса и отложения наночастиц в зоне гипергенеза.

1. Восхождение наночастиц с глубинным флюидом, синтезированных в результате термодинамического равновесного растворения «магматической породы» в «воде» в условиях ионизирующей радиации. Ионизирующее излучение индуцирует в химически активной среде наноструктуры, характеризующиеся параметрами трекков. Радионуклеарный синтез наночастиц на границе магматического тела лежит, по нашему мнению, в начале процесса рудообразования.

2. Дегазация глубинного флюида, выносящего как ионы, так и наночастицы из корневой зоны стягивания гидротерм по стволу трещиноватой зоне в проточном режиме по геобаротерме без взаимодействия наночастиц с вмещающими породами. Здесь возможен синтез новых наночастиц, если резервуары «вмещающей породы» обладают ионизирующей радиацией, и выполняются остальные условия радиационно-химического восстановления,

3. Эндегенный флюид восходит вверх по геобаротерме, дополнительно происходит его смешивание с метеорными водами, насыщенными кислородом. Здесь возможен синтез новых наночастиц, если резервуары «вмещающей породы» обладают ионизирующей радиацией и выполняются остальные условия радиационно-химического восстановления или восхождение наночастиц до характерного для них нанохимического (электрохимического) барьера: образования рудного тела осаждением атомов из раствора на поверхность наночастиц.

4. Взаимодействие наночастиц глубинного флюида с вмещающими породами. Такое взаимодействие реализуется в процессе прохождения флюида или водного раствора через резервуары природного проточного реактора, образованного этими породами. Возможен синтез новых наночастиц, если резервуары реактора обладают источником ионизирующей радиации, а также работают остальные факторы радиационно-химического восстановления. Иначе будет продолжаться восхождение наночастиц к характерному для них нанохимическому/электрохимическому барьеру, где образуется рудное тело при осаждении атомов металла на поверхность

наночастиц, т. е. в зонах нанохимических барьеров на наноуровне, где протекают электрохимические процессы электролиза.

5. Инфильтрация метеорных вод в нижние горизонты и их участие в процессе рудообразования за счет вторичного обогащения гидротермальных растворов рудными компонентами. Возможен синтез новых наночастиц, если резервуары реактора обладают источником ионизирующей радиации, а также работают остальные факторы радиационно-химического восстановления. Заканчивается строительство рудного тела посредством осаждения атомов металла на поверхность наночастиц-затравок.

6. Вторичное образование наночастиц из компактных рудных макротел. Наночастицы образуются механическим способом в вершинах микротрещин, которые возникают в результате геомеханических процессов разрушения горных пород в процессах современной геодинамики.

При макронагрузках в больших горных массивах разрушение породы концентрируется в исключительно малых областях. Такое развитие разрушения на самых малых структурных уровнях породы и является природным источником субмикронных частиц и наночастиц. Массовая доля частиц при полной дезинтеграции 1 м^3 породы: из кубометра породы кубик со стороной $3,6 \text{ мм}$ полностью идет на образование $\sim 3 \cdot 10^{13}$ наночастиц размером $< 100 \text{ нм}$. Вообще разрушение затрагивает сразу многие иерархические уровни структурной организации породы, вплоть до атомарных, и динамически развивается в толще породы.

Иллюстрацией может служить эффект фрактоэмиссии — испускание электронов и других заряженных частиц, а также отрыв молекул, осуществляющееся «на острие» макротрещины.

Именно развитие разрушения на самых малых структурных уровнях породы и является природным источником наночастиц.

При сжатии (растяжении) горной породы она сначала деформируется устойчиво и пропорционально — малым нагрузкам отвечают малые деформации.

Затем наступает критическое состояние, и порода либо разделяется на части с образованием магистральных трещин отрыва, либо в породе образуются магистральные линии скольжения (когда деформация породы стеснена). В обоих случаях максимальные деформационные изменения произойдут в приповерхностных областях.

Внутри породы образуется «наведенная структура поверхностной локализации деформаций», или «структура разрушения». Она может быть блочной, полигональной или системой параллельных поверхностей. Индуцируется определенная регулярная и периодическая «структура разрушения». Процесс дальнейшего разрушения связан с поверхностями нарушений в этой «наведенной структуре».

Если происходит сдвиговое деформирование породы, по этим поверхностям нарушений будет происходить скольжение. При таком скольжении материал на поверхностях скольжения разупрочняется и дезинтегрируется. Интенсивное развитие деформаций сдвига и скольжение поверхностей приводят к истиранию материала и делению блоков породы, а затем и зерен на мелкие фрагменты. Поверхность сдвига представляет собой зону мелкозернистого дробления (гауч-зона), в которой материал доводится до состояния порошка.

Микротрещины сдвига образуются прямо между минеральными зернами породы. Исходя из современных представлений о фрактальности на всех уровнях), фрактальность «изрезанности» и «шероховатости» трещин влечет к образованию свободных частиц породы любых размеров, в том числе и субмикронных [9].

7. Вынос первичных магматогенных и вторичных механообразованных наночастиц в верхние слои рыхлых отложений при инфильтрации грунтовых вод за счет градиента парциального давления.

8. Вынос наночастиц, адгезированных на воднокапельном диспергенте в приземные слои атмосферы.

9. Концентрация вынесенных в приповерхностную атмосферу наночастиц и аэровоздушная миграция нанопылевых аномалий в ограничениях приповерхностного геомагнитного и электрического барьера, структурирующего приповерхностный атмосферный нанопылевой слой.

Изучение нанопылевых образований в приземной атмосфере несомненно приобретает определенное практическое значение в геологии и может стать основой новых технических методов прикладной геохимии при обнаружении месторождений полезных ископаемых, а также в региональных работах по металлогении [4].

Дальнейшая миграция наночастиц в атмосфере выходит за рамки статьи. Однако на современном уровне знаний усматриваются и другие сценарии движения наночастиц.

10. Вынос и рассеяние наночастиц из приземных аэровоздушных нанопылевых аномалий. Некоторая их часть включается в высотные аэрозольно-пылевые атмосферные потоки, другая входит в нанопылевые образования, захватываемые естественными природными пылеуловителями, и/или осаждаются на дневную поверхность с метеорными осадками; незначительная часть наночастиц выносится атмосферными вихрями в тропосферные слои.

11. В тропосферных слоях наночастицы захватываются ионосферным электромагнитным барьером и тем самым включаются в состав ионосферной нанопылевой плазмы, где они вновь образуют нанопылевые ассоциации и составляют ионосферный нанопылевой слой.

12. При аномальных солнечных вспышках некоторые наночастицы из ионосферного слоя, соударяемые с энергетичными частицами солнечного ветра, приобретают скорости, достаточные для выхода в околоземное пространство. Возможно, что при радиоспектральном зондировании ближнего космоса в получаемом множественном отклике на спектральных полосах наночастиц участвуют и наночастицы, происшедшие из глубинного магматического флюида Земли.

Первые девять базисных сценариев непосредственно относятся к эволюции наночастиц в литосфере. Следующие 10–12 станут актуальными, когда будут рассматриваться проникновение литосферных процессов в атмосферу и их влияние на нее. Сегодня наночастицы в атмосфере – это всего лишь предмет для моделей переноса многокомпонентных атмосферных аэрозолей в физике атмосферы.

1. Вернадский В.И. О значении радиогеологии для современной геологии // Труды XVII сессии Международного геологического конгресса. Т. 1. – М.: Гостоптехиздат, 1939. – 215 с.

2. Ершов Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства // Российский хим. журнал. 2001. Т. XLV. № 3. – С. 20–30.

3. Капустинский А.Ф. К теории Земли. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1956. – С. 37–72.

4. Морозов А.Ф., Приходько Е.Ф., Володько С.А. Поиск месторождений полезных ископаемых на основе выявления нанопылевых аномалий // Регион. геология и металлогения. 2011. № 48. – С. 70–78.

5. Мулдахметов М.М., Минаев Б.Ф., Безносюк С.А. Теория электронного строения молекул (Новые аспекты). – Алма-Ата: Наука, 1988. – 216 с.

6. Рудяк В.Я., Белкин А.А., Краснолуцкий С.Л. К статистической теории процессов переноса наночастиц в газах и жидкостях (обзор) // Теплофизика и аэромеханика. 2005. Т. 12. № 4. – С. 1–19.

7. Рычагов С.Н., Белоусова В.Н., Главатских С.Ф. Северо-Парамуширская гидротермально-магматическая система: характеристика глубокого геологического разреза и модель современного минерало-рудообразования в ее недрах // Вулканология и сейсмология. 2002. № 4. – С. 3–21.

8. Смирнов В.И. Геология месторождений полезных ископаемых. – М.: Недра, 1982. – 669 с.

9. Чантурия В.А., Трубецкой К.Н., Викторов С.Д., Бунин И.Ж. Наночастицы в процессах разрушения и вскрытия геоматериалов. – М.: ИПКОН РАН, 2006. – 216 с.

10. Чудненко К.В., Авченко О.В., Александров И.А. Оценка условий образования минеральных метасистем методом термодинамического моделирования // Докл. РАН. – 2007. – Т. 416. № 4. – С. 538–542.

11. Умэдзава Х., Мацумото Х., Татики М. Термополевая динамика и конденсированные состояния. – М.: Физматлит, 1985. – 463 с.

12. Beznosjuk S.A., Minaev B.F., Dajanov R.D., Muldakhmetov Z.M. Approximating Quasi-particle Density Functional Calculations of Small Active Clusters: Strong Electron Correlation Effects // Int. J. Quant. Chem. – 1990. – Vol. 38. – N. 6. – P. 779–797.

13. Beznosjuk S.A., Minaev B.F., Muldakhmetov Z.M. Informative Energetic Structure and Electronic Multistability of Condensed State // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1991. – Vol. 227. – P. 125–129.

14. Ershov B.G., Sukhov N.L., Gordeev A.V. Radiation Stability of Colloidal Metals in Aqueous Solution // Res. Chem. Intermed. 1999. Vol. 25. N 3. – P. 299–312.

Приходько Евгений Филиппович – гл. специалист ГИС, концерн «Наноиндустрия». <gantimureu@gmail.com>.

Морозов Андрей Федорович – канд. геол.-минер. наук, зам. руководителя, Роснедра. <amorozov@rosnedra.com>.

Володько Сергей Алексеевич – ген. директор, ЗАО «Регион». <volodko1947@yandex.ru>.