

Федеральное агентство научных организаций

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ им. А.П.ВИНОГРАДОВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

УДК 549.01.08:[53+54]  
№ госрегистрации 01201351652



В.С.Шацкий

23 декабря 2016 г.

ОТЧЕТ  
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме:

Экспериментальное воспроизведение и физико-химическое моделирование процессов образования многофазных ассоциаций минеральных кристаллов, их реальной структуры, состава поверхности, распределения элементов-примесей

№ 0350-2014-0002  
(заключительный)

Приоритетное направление VIII.67 "Фундаментальные проблемы развития литогенетических, магматических, метаморфических и минералообразующих систем"

Программа ФНИ СО РАН VIII.67.3 "Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов"

Протокол Ученого совета ИГХ СО РАН  
№ 7 от « 21 » декабря 2016 г.

Руководитель проекта  
доктор химических наук


  
(подпись, дата)

В.Л.Таусон

Иркутск, 2016

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ


Научный руководитель  
темы, д-р химических  
наук

  
21.12.2016г.

В.Л. Таусон

Ответственные исполнители темы:

кандидат химических  
наук

  
21.12.2016г.


Н.В. Смагунов (раздел 2)

д-р химических наук

  
21.12.2016г.

В.В.Акимов (раздел 4)

кандидат химических  
наук

  
21.12.2016г.


С.В. Липко (раздел 1)

д-р химических наук

  
21.12.2016г.

В.Л. Таусон (раздел 3)

кандидат геолого-  
минералогических  
наук

  
21.12.2016г.

А.Н. Сапожников  
(раздел 5)

УДК 549.01.08:[53+54

## Реферат

Отчет включает 26 стр., 14 илл., 22 лит. ист., 1 прил.

Ключевые слова: наночастицы, микрочастицы, агрегация, сегрегация, эксперимент, микроэлементы, распределение, формы нахождения, благородные металлы, поверхность, минералы, неавтономные фазы, сульфиды, оксиды, силикаты.

Основная цель исследования состоит в выявлении фундаментальных закономерностей процессов кристаллизации и распределения элементов в многофазных системах, представленных реальными кристаллами и моделирующими природные минеральные парагенезисы.

Разработана модель, согласно которой нанофазы в поверхностных слоях, растущих в многофазных системах кристаллов, регулируют взаимоотношения кристалла и среды. Поверхностные неавтономные фазы участвуют в процессе роста. Предложен новый механизм сегрегации элементов-примесей в минералах флюидно-минеральных систем. Сегрегация элементов (включая благородные металлы) определяется неклассическим механизмом распада внутреннего слоя неавтономной фазы и вывода примеси на поверхность по облегченным путям диффузии.

Экспериментально подтверждена роль поверхности как носителя нового механизма концентрирования благородных металлов в эндогенных системах. Возникающая за счет поверхностного концентрирования микроэлемента двойственность его коэффициента распределения вызывает необходимость пересмотра представлений о совместимых и несовместимых элементах в геохимии. Впервые показано присутствие в основных рудных минералах золоторудных месторождений (пирит, арсенопирит) не только Au, но и платиноидов (Pt, Pd, Ru) в двух равномерно распределенных формах – структурной и поверхностно-связанной, с преобладанием последней. Обоснована роль поверхностных неавтономных фаз в распределении благородных металлов.

Показана возможность и условия переноса наночастиц Au в термоградиентной системе, что проливает свет на механизмы формирования золотого оруденения в черных сланцах. Исследована структура наночастиц в системе Pd-P, перспективной в катализе гидрирования.

Изучена структура нового клатрасила - разновидности быстрита из группы канкринита с необычным крупным анионом серы  $S_5^{2-}$ .

## Содержание

<b>Введение</b>	6
<b>Основная часть</b>	7
Раздел 1. Новые представления в области роста кристаллов минералов в многофазных гидротермальных системах: рост посредством неавтономной фазы, механизм сегрегации микропримесей	
Раздел 2. Межфазное распределение элементов в гидротермальных многофазных минеральных системах: значение поверхностно-связанных форм микроэлементов для понимания их геохимического поведения	10
Раздел 3. Формы нахождения благородных металлов и сопутствующих им элементов на рудных месторождениях: типоморфизм и генетические аспекты	13
Раздел 4. Наночастицы: их образование, изучение, применение	14
Раздел 5. Кристаллохимия и геохимия силикатных систем: новые и необычные кристаллические структуры силикатов и алюмосиликатов; синтез, структура и свойства кристаллов	17
<b>Заключение</b>	22
Список использованной литературы	24
Приложение 1. Перечень статей, опубликованных по тематике проекта в 2016 г. в соответствии с государственным заданием	

## Определения, обозначения, сокращения

БМ – благородные металлы

РЗЭ – редкоземельные элементы

ЭПВ – элементы переменной валентности

ЭДС – энерго-дисперсионная спектрометрия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия (ВР-высокого разрешения)

СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия (АСМ – атомно-силовая микроскопия)

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РСА – рентгеноструктурный анализ

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

ЛА-ИСП МС – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией

XANES – X-ray Absorption Near-Edge Structure – спектроскопия рентгеновского поглощения вблизи края поглощения – метод с использованием синхротронного излучения, позволяющий получить информацию об электронной подсистеме и локальной атомной структуре в окрестностях исследуемого типа атомов.

НФ – неавтономная фаза

НЧ – наночастицы

КПШ – калиевый полевой шпат

СВАДМ – статистические выборки аналитических данных для монокристаллов (метод)

НТМ – несоразмерная трехмерная модуляция

ВОПГ – высоко ориентированный пирографит

T – температура

P – давление

D – коэффициент сокристаллизации

$K_p$  – коэффициент распределения

## ВВЕДЕНИЕ

Настоящий отчет является заключительным по теме «Экспериментальное воспроизведение и физико-химическое моделирование процессов образования многофазных ассоциаций минеральных кристаллов, их реальной структуры, состава поверхности, распределения элементов-примесей», по которой были представлены отдельные отчеты по этапам 2013, 2014 и 2015 гг.

Основная цель исследования состоит в выявлении фундаментальных закономерностей процессов кристаллизации и распределения элементов в многофазных системах, представленных реальными кристаллами и моделирующими природные минеральные парагенезисы.

На последнем этапе исследований (2016 г.) основная задача состояла в обобщении полученных ранее результатов в форме реалистичной модели формирования минеральных нано и микрочастиц в процессе эволюции неавтономных фаз, сопряженной с их поверхностной агрегацией и фазовой сегрегацией элементов-примесей, выработка модели концентрирования элементов с учетом состояния поверхности минералов. Значительная работа состояла в завершении цикла экспериментов и тонких аналитических исследований в области межфазного распределения микроэлементов, включая благородные металлы (Au, Ag, Pd, Pt), между сосуществующими минералами и между минералами и растворами во флюидно-минеральных системах, обоснованию использования микроэлементов как прямых индикаторов металлоносности флюидов. Полученные данные полностью подтвердили концепцию значительного влияния поверхности на распределение микроэлементов в эндогенных флюидно-минеральных системах, во многих случаях напрямую не связанного с классической адсорбцией (включая восстановительную адсорбцию благородных металлов на сульфидах). Это принципиально важные для практики результаты, поскольку параметр размера почти не учитывается в настоящее время в работах по рудной геохимии; крайне редко указывается распределение зерен по размеру, удельная поверхность образца, морфологические характеристики поверхности кристаллов. Это приводит к многочисленным несостоятельным выводам, даже в работах с высоким аналитическим уровнем, особенно в отношении распределения некогерентных элементов, таких как БМ.

Получены новые данные по химическим составам и особенностям кристаллической структур фаз, образующихся при взаимодействии щелочных РЗЭ-содержащих флюидов с силикатами.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

### **Раздел 1. Новые представления в области роста кристаллов минералов в многофазных гидротермальных системах: рост посредством неавтономной фазы, механизм сегрегации микропримесей**

**1.1.** Методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии с ЭДС, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучены поверхности кристаллов минеральной ассоциации “пирит-пирротин-магнетит-гринокит” и ряда других сложных сульфидных и сульфидно-оксидных ассоциаций, синтезированных в термоградиентных гидротермальных условиях в присутствии ряда примесных элементов. Предложена модель, согласно которой существующие в поверхностных слоях растущих кристаллов нанофазы регулируют взаимоотношения кристалла и среды, избирательно взаимодействуя с переносимыми вещество комплексами и снижая вероятность их “неправильной” разгрузки. Поглощая несовместимые элементы, они действуют как фильтры для примесей, отравляющих ростовую поверхность. Непрерывно переходя в объем кристалла путем твердофазного превращения, нанофазы сбрасывают эти элементы на дефектные участки сопряжения с матрицей, где они образуют собственные фазы микронных размеров (Таусон и др., 2014; 2016а). Рассмотренный механизм роста кардинально отличается от всех, предлагавшихся ранее, в том числе тех, которые рассматривают агрегацию наноразмерных прекурсоров (Иванов и др., 2014; Vekilov, 2010). Хотя роль адсорбционного слоя признавалась всегда (BPS-model, Burton et al., 1953), он не рассматривался в качестве неавтономной фазы со всеми вытекающими отсюда последствиями. Таковую роль выполняют реконструированные в неавтономные фазы поверхностные слои самих растущих кристаллов. Они поглощают чуждые данному кристаллу элементы с высокими коэффициентами захвата ( $>10^3$ ), а затем сбрасывают их в виде микровключений автономных фаз при своей трансформации в объем кристалла. Установленный механизм имеет далеко идущие последствия, принципиально важные для понимания распределения элементов и морфологии граней кристаллов минеральных систем. Рисунок 1 (А, Б) показывает агрегацию наноразмерных частиц сложной формы с образованием в конечном счете пирамидальных кристаллитов. Новую интерпретацию получает пиритовая штриховка (рис.1, В, Г). Наноразмерная неавтономная фаза (НФ) способна к сохранению и дальнейшей агрегации, особенно в местах выхода дефектов. Штриховка на кристаллах пирита связана с такими несовершенствами в виде дефектов упаковки (Таусон, 2015). Это также приводит к образованию промежуточных фаз (мезо-кристаллов), наследующих, в определенной мере, примесный состав НФ.

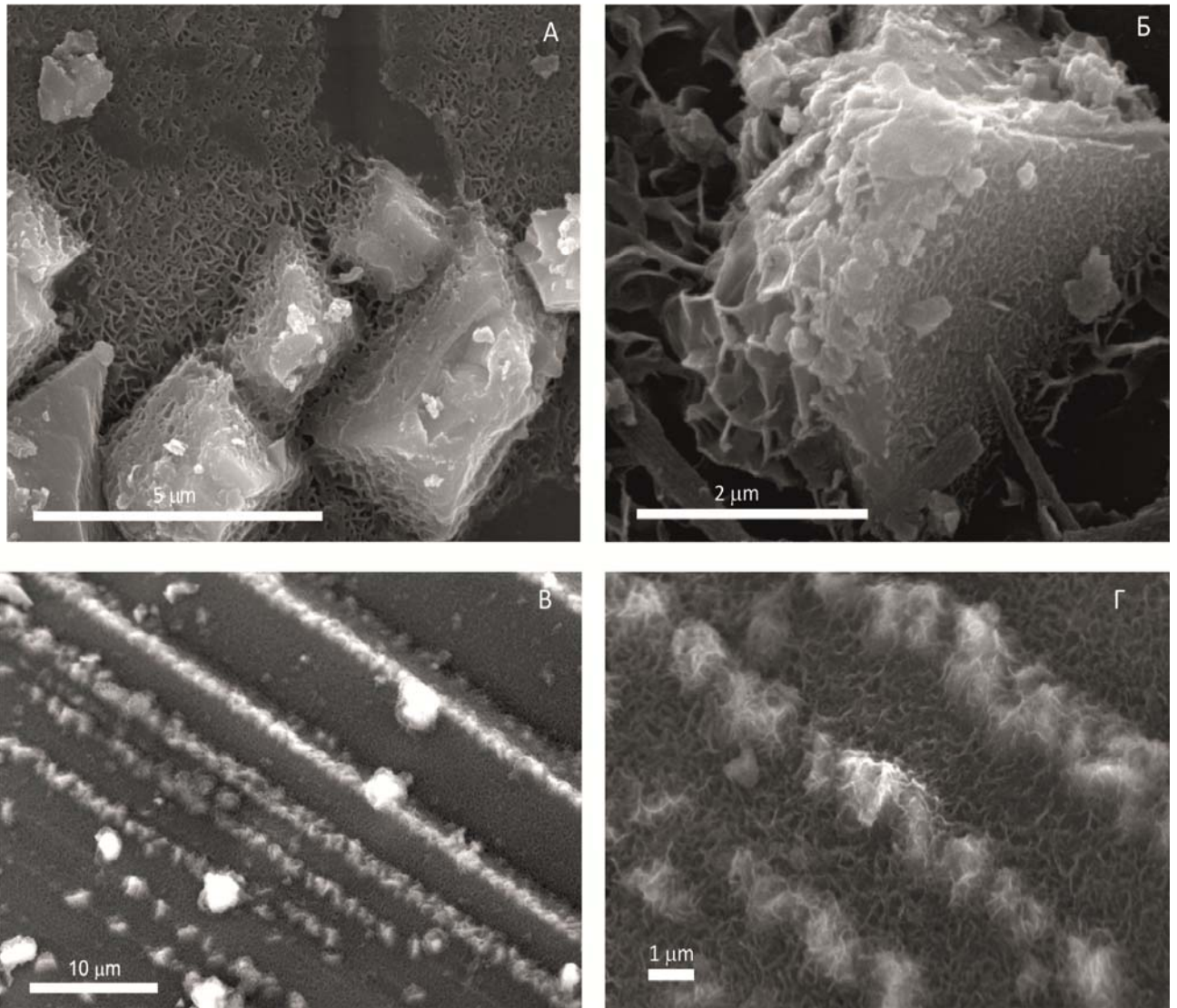


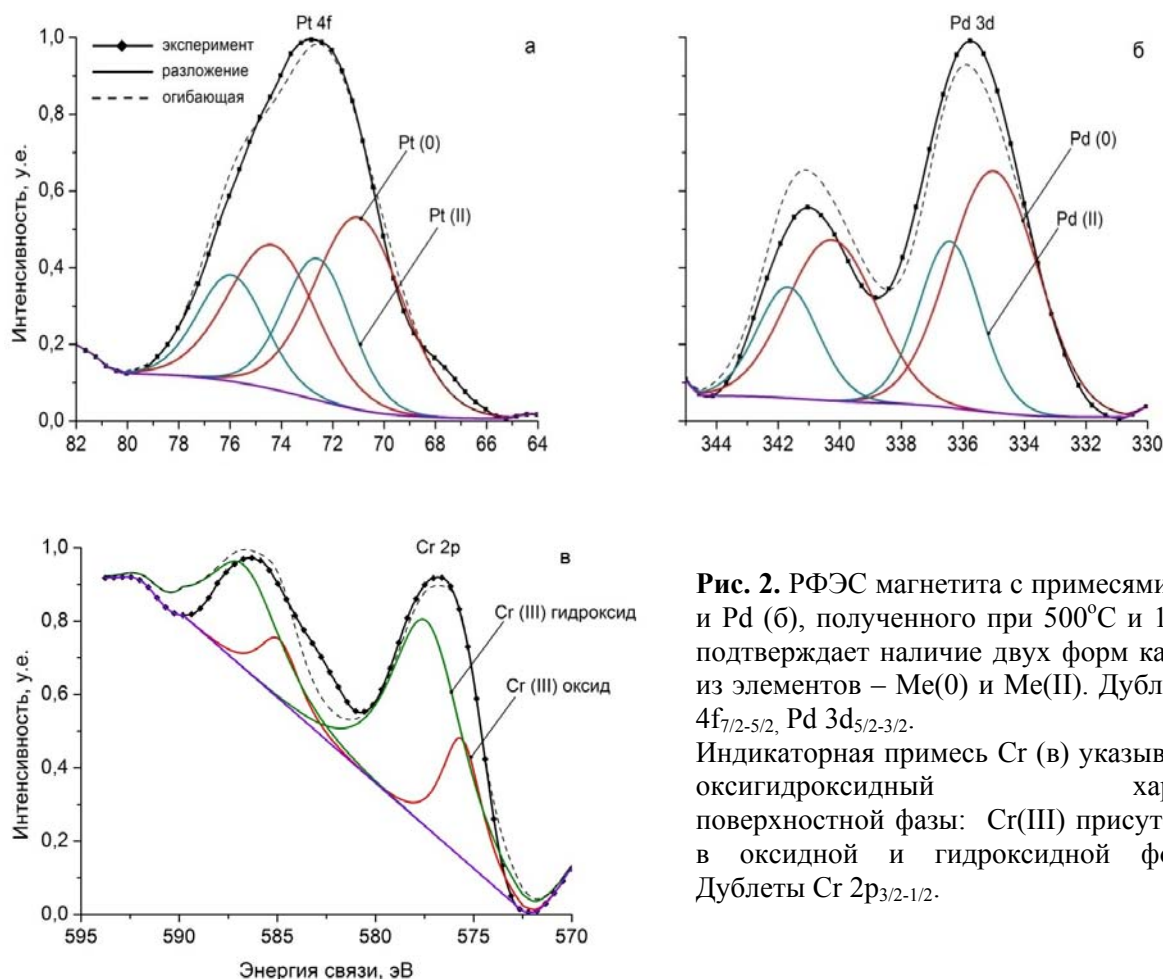
Рис. 1. Агрегация нанофаз на поверхности грани  $\{100\}$  пирита.

Микрокристаллы пирамидальной формы образуются из наноразмерных прекурсоров (А,Б), близки по составу к моносulfиду, но содержат элементы-примеси, практически отсутствующий в среде роста. Штриховка на грани (В,Г) маркируется микрочастицами, в свою очередь сформированными путем агрегации наноразмерной поверхностной фазы.

Результаты исследований 2016 г. показали, что *поверхностные неавтономные фазы участвуют в процессе роста, обнаруживая механизмы, сходные с таковыми при росте наночастиц (Оствальдово созревание, ориентированная агрегация)*. Эти процессы происходят как на наноуровне, так и на мезоуровне (микрон). Данные спектроскопии поверхности показывают, что благородные металлы (БМ = Au, Ag, Pt, Pd) при этом частично сбрасываются в элементной форме, а частично сохраняются в химически связанном состоянии в составе НФ. Спектры РФЭС подтверждают наличие двух форм БМ – элементной (0) и окисленной (вероятно, II) на поверхности кристаллов



магнетита (рис. 2). Полученные данные свидетельствуют о том, что *восстановительная адсорбция на минеральных поверхностях – не единственный механизм концентрирования БМ рудными минералами, как традиционно считают (Vancroft, 1982): при повышенных T и P, БМ частично поглощаются НФ в химически связанной (валентной) форме.*



**Рис. 2.** РФЭС магнетита с примесями Pt (а) и Pd (б), полученного при 500°C и 1 кбар, подтверждает наличие двух форм каждого из элементов – Me(0) и Me(II). Дублеты Pt 4f<sub>7/2-5/2</sub>, Pd 3d<sub>5/2-3/2</sub>. Индикаторная примесь Cr (в) указывает на оксигидроксидный характер поверхностной фазы: Cr(III) присутствует в оксидной и гидроксидной формах. Дублеты Cr 2p<sub>3/2-1/2</sub>.

**1.2.** На этапе 2016 г. при изучении эволюции малоразмерных фаз на поверхности кристаллов пирита в системе FeS<sub>2</sub>-Ag-As-Pt (Arsent'ev et al, 2016) использовали комплекс методов СЭМ-ЭДС, РСМА, СЗМ, ЛА-ИСП-МС, РФЭС. При сокристаллизации с FeS<sub>2</sub>, прустит (Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub>), вблизи его точки плавления, образует смеси с дервиллитом (Ag<sub>2</sub>AsS<sub>2</sub>), в которых дефицит Ag компенсируется избытком As в двухвалентной форме. Расчет химических формул позволил выявить три типа поверхностных фаз. Фазы I типа имеют стехиометрию пирротина (Me<sub>0.76</sub>S–MeS) и нередко четко различимые гексагональные или моноклинные кристаллические формы. В их состав, кроме Fe и S, входят Al, As, Pt, редко Ag. Фазы типа II являются практически двумерными, фиксируются на относительно

гладких кристаллических поверхностях и отличаются от пирита наличием в составе моносulfидной серы и повышенными содержаниями примесных элементов. Фазы типа III имеют в своей основе сульфид серебра (рис. 3), состав этих промежуточных фаз варьирует от  $Me_{1.7}S$  до  $Me_{2.76}S$ . Полученные данные позволяют предложить новый механизм сегрегации БМ в гидротермальных термоградиентных системах с участием НФ. **Сегрегация определяется неклассическим механизмом распада внутреннего слоя НФ и вывода примеси на поверхность по облегченным путям диффузии** (рис.3). Как следствие, микровключения твердых фаз не всегда адекватно отражают состав среды роста из-за более высоких коэффициентов распределения элементов для НФ. Также существует опасность спутать продукты эволюции НФ с новыми микроминеральными видами, что важно для современной минералогии, все больше выходящей на микро- и наноуровень организации кристаллического вещества.

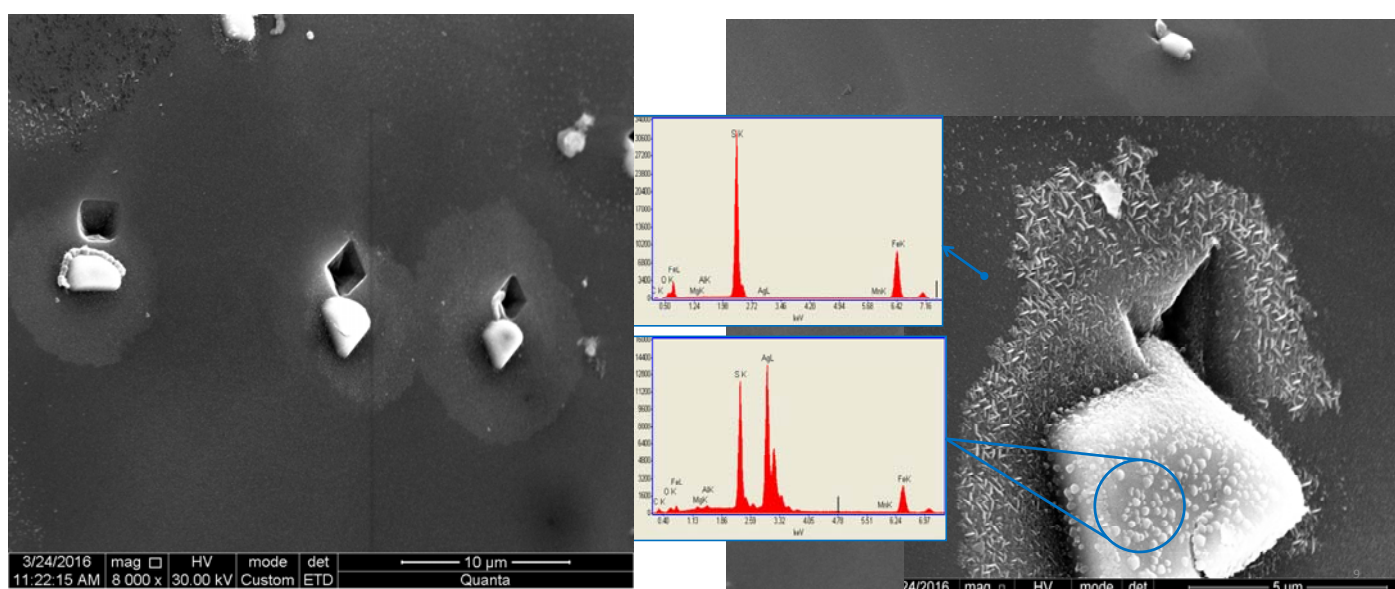


Рис. 3. Система пирит ( $FeS_2$ )- серебро (Ag). Микровключения фазы на основе сульфида серебра (I) образуются вблизи кристаллографических ямок травления в соответствии с их симметрией. Снимки в сканирующем электронном микроскопе FEI Company Quanta 200.

## Раздел 2. Межфазное распределение элементов в гидротермальных многофазных минеральных системах: значение поверхностно-связанных форм микроэлементов для понимания их геохимического поведения

**2.1.** В 2016 г. было завершено исследование явления двойственности коэффициента распределения БМ между минералом и гидротермальным раствором. Двойственное распределение БМ изучено методом гидротермального термоградиентного синтеза кристаллов при температурах 450 и 500°C и давлении 1 кбар в растворах на основе

хлорида аммония с использованием внутреннего пробоотбора. С помощью оригинальной аналитической технологии СВАДМ и ЛА-ИСП МС (с контролем глубины прожига методами сканирующей электронной и зондовой микроскопии) получены концентрации БМ в структурной и поверхностно-связанной формах в системах магнетит (манганомагнетит) – Au, Pd и пирит – Pt, Ag (Таусон и др., 2016<sub>б</sub>, Arsent'ev et al, 2016). Палладий и золото являются совместимыми элементами в магнетите и его марганцовистой разновидности:  $D^{СТР} \approx 3$  (Pd) и  $\approx 1$  (Au), хотя при 500°C Au проявляет слабую тенденцию к преимущественному накоплению во флюиде ( $D^{СТР} \approx 0.5-0.8$ ). Двойственность коэффициентов распределения дает основание рассматривать оба элемента как когерентные, особенно, если учитывать не только структурные, но и поверхностные формы их нахождения ( $D^{ПОВ} \approx 17$  и  $\approx 50$  для Au и Pd соответственно). Максимальные содержания структурных форм элементов составляют 5.3 (Au) и 5.1 г/т (Pd) и установлены в смешанных кристаллах с мольными долями яковситового минала 0.82 и 0.49 соответственно. На рис.4 представлены результаты изучения полученных кристаллов пирита методом СВАДМ. Содержание структурной формы Pt в пирите достигает 11 ppm и мало зависит от присутствия As. Двойственный коэффициент распределения Pt между пиритом и гидротермальным раствором характеризуется величинами  $21 \pm 7$  для структурной и  $210 \pm 80$  для поверхностно-связанной форм элемента.

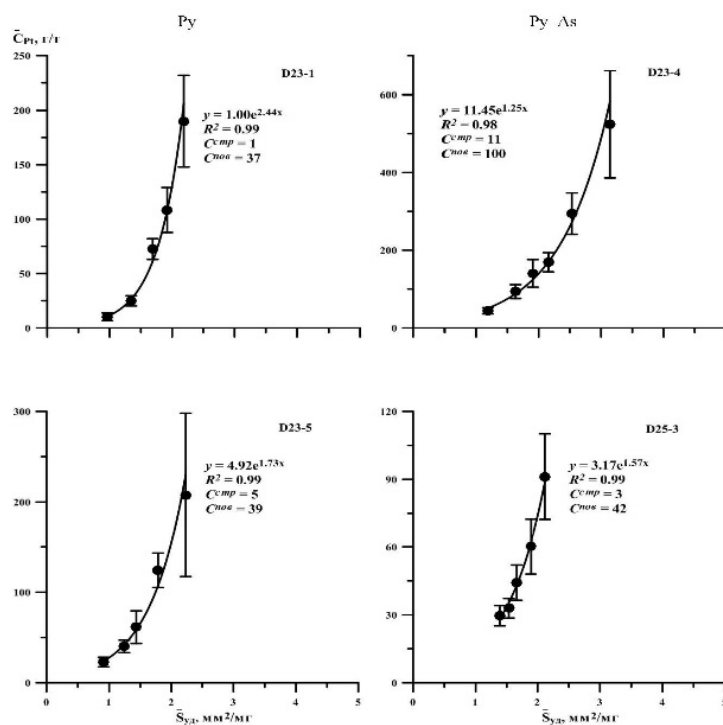


Рис. 4. Зависимости среднего содержания равномерно распределенной Pt в пирите и As-пирите от удельной поверхности среднего кристалла в размерной фракции. Показано содержание структурной и поверхностно-связанной платины.

Pt является высоко когерентным элементом в гидротермальном пирите (особенно если учесть поверхностную составляющую  $D$ ), чем отличается от золота, для которого структурный  $D$  значительно меньше единицы и составляет 0.05 и 0.14 в системах с мышьяком и без него. Пирит, по-видимому, недооценивался как потенциальный носитель ЭПГ, на что указывали в работе (Pirā et al., 2013). Таким образом, **подтверждено значение фактора поверхности как носителя нового механизма концентрирования БМ в эндогенных системах.** Эффект четко проявлен как в экспериментальных, так и в природных рудных системах. **Двойственность  $D$  - одно из наиболее важных его следствий. Она заставляет пересмотреть существующие представления о совместимых и несовместимых элементах, поскольку различие в  $D$  для структурной и поверхностно-связанной форм примесного элемента достигает порядка величины и более.** Ее значение критически возрастает для дисперсных рудных систем, широко проявленных в природе, в которых размеры кристаллов менее 0.1 мм (Таусон и др., 2015).

**2.2.** При температурах 450 и 500°C и давлении 100 МПа (1 кбар) определен коэффициент сокристаллизации Mn и Fe в магнетите в растворах на основе хлорида аммония. Он сохраняет постоянство в широкой области отношений Mn/Fe (~4 порядка, рис.5) и заметно не меняется в системах с сульфидами. Поэтому **состав магнетита можно использовать для оценки соотношения Mn и Fe во флюидных фазах (aq), равновесных с магнетитом (mt):  $(Mn/Fe)_{aq} \cong 100 (Mn/Fe)_{mt}$ .** В области низких содержаний Mn ( $\leq 0.0n\%$ ) для мелких кристаллов ( $\leq 0.1-0.2$  мм) необходимо учитывать явление фракционирования Mn в поверхностную неавтономную фазу. Это особенно важно для анализа дисперсных объектов – индикаторов геохимической эволюции океана (железомарганцевых конкреций и корок).

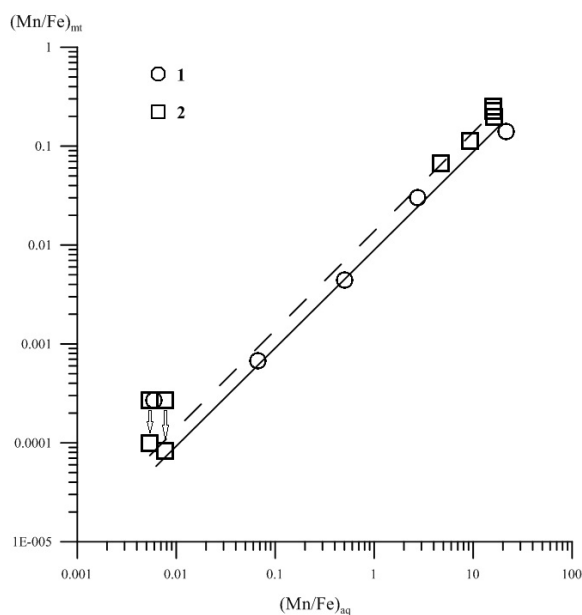


Рис. 5. Зависимости между атомными отношениями Mn/Fe в магнетите и гидротермальном растворе при 450 (1) и 500°C (2). Стрелки показывают смещение состава магнетита при использовании ЛА-ИСП-МС для получения «объемных» концентраций.

2.3. На этапе 2016 г. при 450°C и давлении 1 кбар *определены коэффициенты сокристаллизации Cr, V и Fe ( $D_{Me/Fe}$ ) в магнетите и сульфидных минералах (пирите, халькопирите, железосодержащем сфалерите) в полифазных ассоциациях.* Магнетит и пирит характеризуются наибольшими  $D_{Me/Fe}$  как Cr, так и V. Они составляют 1.2 и 2 для Cr и 6.6 и 1.1 для V в магнетите и пирите соответственно. Для них же отмечаются наибольшие коэффициенты распределения минерал/раствор. Наиболее низкие  $D_{Me/Fe}$  установлены для V и Cr в халькопирите (0.03 и 0.04 соответственно), которые, тем не менее, немного выше, чем для Mn в магнетите (0.01). *Реконструкции состава флюидов по опубликованным данным анализов гидротермального магнетита (Huang et al., 2013) показывают, что он может содержать миллионные доли V и Cr относительно Fe, при этом содержание в нем марганца имеет тот же порядок величины, что и железа.*

### **Раздел 3. Формы нахождения благородных металлов и сопутствующих им**

#### **элементов на рудных месторождениях: типоморфизм и генетические аспекты**

3.1. На примере месторождений Дегдекан и Наталка (Северо-Восток РФ) *впервые показано присутствие в основных рудных минералах (пирите и арсенопирите) не только Au, но и платиноидов (Pt, Ru, Pd) в двух равномерно распределенных формах – структурной и поверхностно-связанной.* Высоко детерминированные экспоненциальные зависимости содержаний благородных металлов (БМ) от удельной поверхности кристалла (рис.6) согласуются с экспериментальными данными и *обосновывают геохимическую роль поверхностных неавтономных фаз в распределении микроэлементов. Размерная зависимость их содержаний должна учитываться как при анализе образцов руд, так и при разработке технологии извлечения полезных компонентов.* В количественном отношении поверхностно-связанная форма более чем на порядок превосходит структурную, и в основном, именно она определяет валовые содержания равномерно распределенного элемента. Поверхностное обогащение арсенопирита Au, Pt и Pd подтверждено прямым методом (ЛА-ИСП МС). Полученные данные говорят о том, что возможны значительные потери БМ с мелкой фракцией арсенопирита в хвостах при переработке и обогащении руд.

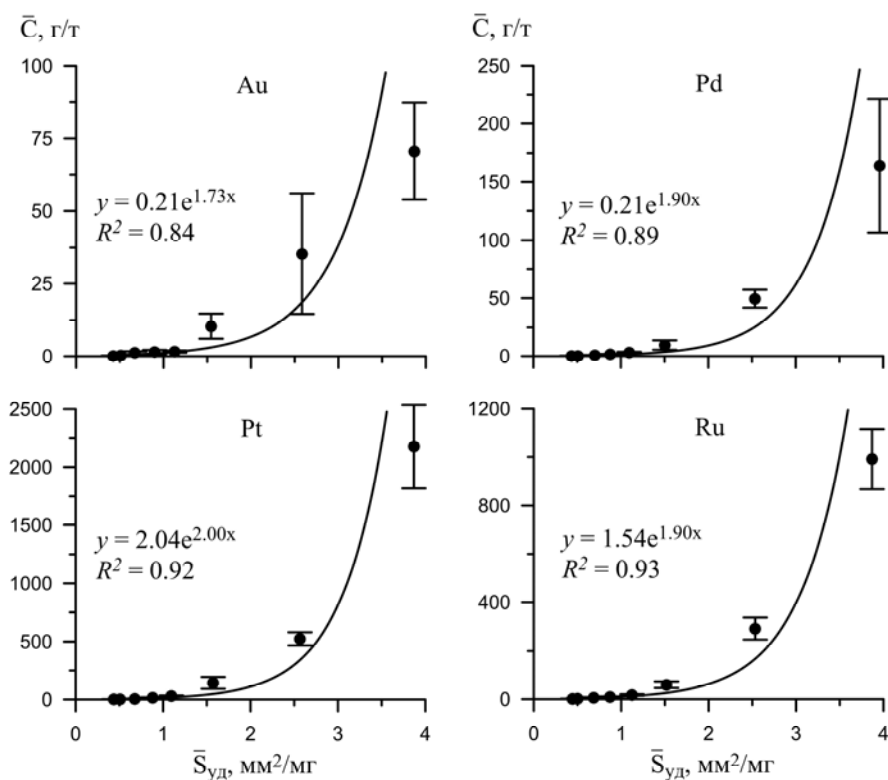


Рис. 6. Зависимость среднего содержания равномерно распределенных БМ в пирите от удельной поверхности среднего кристалла в размерной выборке. Образец М-163/10. Месторождение Дегдекан, Северо-Восток России.

#### Раздел 4. Наночастицы: их образование, изучение, применение

**4.1.** На примере магнетронного распыления металлических мишеней (Au-Ag, Au-Cu) показана возможность синтеза наночастиц БМ заданного химического состава (пробности). Подобраны условия напыления, при которых химический состав НЧ БМ близок к составу металлических мишеней. В качестве подложек использовали гидротермально синтезированный альфа-кварц с ростовой шероховатостью граней, ВОПГ и стекло. Изучено влияние температуры отжига в вакууме ( $0.5 - 10^{-3}$  торр, газовая смесь –  $N_2+O_2$ ) на агрегативную устойчивость НЧ и их степень окисления.

**4.2.** В 2016 г. на примере синтетической породы, содержащей пирит, кварцит и графит с нанесенными на его поверхность наночастицами Au, проведено изучение перераспределения НЧ в термоградиентных гидротермальных условиях. НЧ Au наносились на поверхность графитового порошка методом магнетронного распыления золотой мишени. Синтетическая порода состояла из слоев графита, между которыми располагались слои пирита и кварцита. Перепад температуры составлял  $20^\circ C$  на 12 см при  $T=450^\circ C$  и  $P=1$  кбар, в течение 6 сут. Изучение продуктов методами СЭМ, ПЭМ, РСА показывает, что НЧ Au не устойчивы на графите и образуют микронные частицы по

механизму «блочного» роста. *В термоградиентных условиях золото переносится в виде нано- и микрочастиц самого Au и на поверхности субмикронных частиц графита, пирита и кварцита, при этом микрочастицы Au концентрируются в пирите и кварците, но не в графите* (Akimov, Arsent'ev, 2016). Полученные данные представляют интерес для установления механизма формирования золотого оруденения в черносланцевых породах.

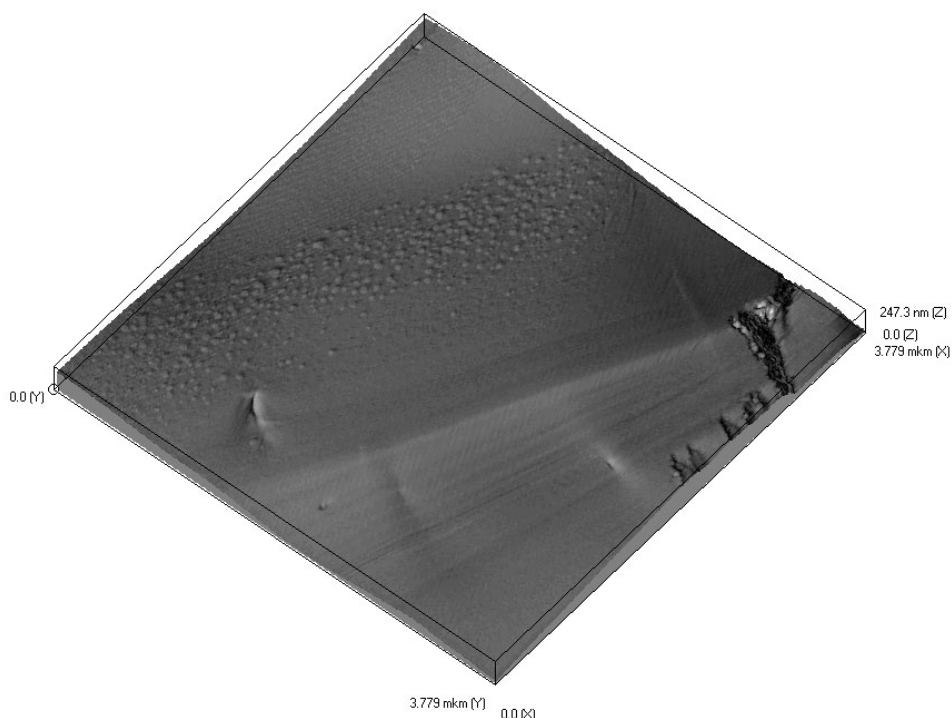
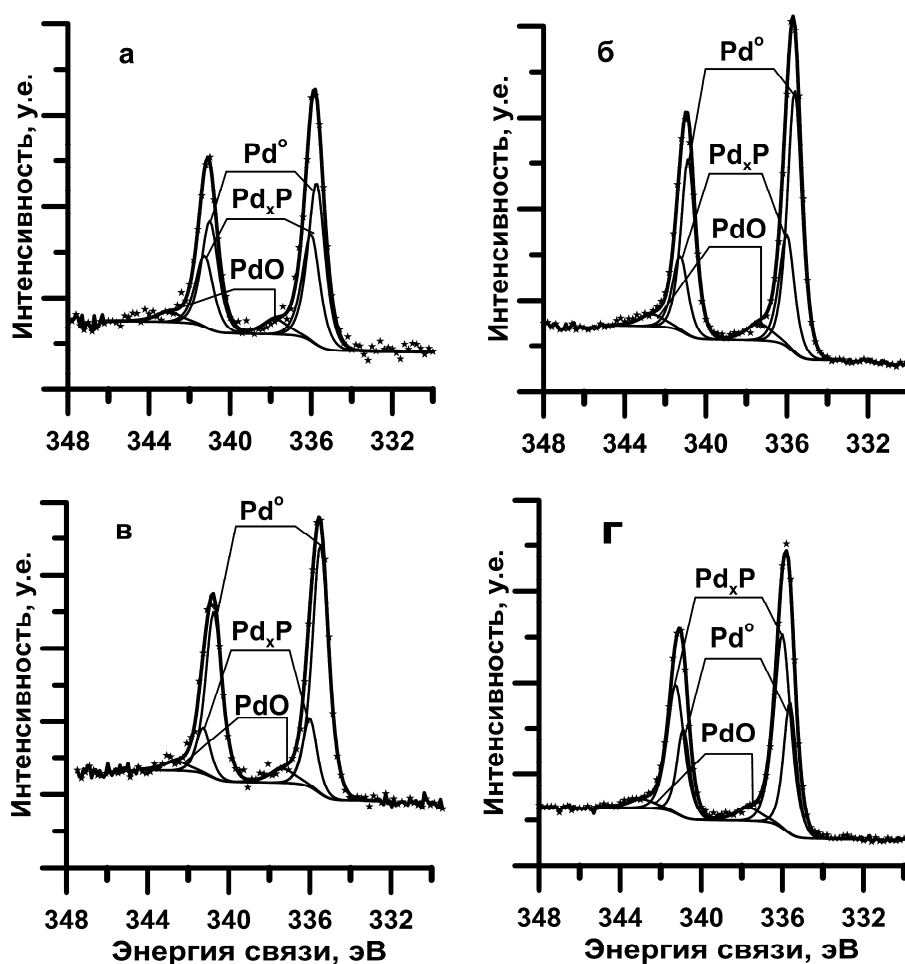


Рис.7. 3D-изображение в атомно-силовом микроскопе участка скола кристалла пирита в системе FeS<sub>2</sub>-Ag.

Присутствует скопление наночастиц размером от 40 до 110 нм в виде полосы. Размер изображения ~3.8x3.8x0.25 мкм.

**4.3.** На этапе 2016 г. также получены данные, которые с высокой вероятностью говорят о незакаливаемости твердого раствора Ag в пирите, что объясняет широкие вариации содержания серебра и неоднородность его распределения различного масштаба (от нано- до макроуровня) как в синтетическом, так и в природном пирите (Abraitis et al., 2004). Наночастицы на основе сульфида серебра были зафиксированы в приповерхностной зоне и на сколе кристалла методами СЭМ-ЭДС и АСМ (рис.7). Предел вхождения Ag в FeS<sub>2</sub> при 500°C оценен по методу СВАДМ как  $0.09 \pm 0.06$  мас. %.

4.4. При совместных исследованиях с Иркутским гос. Университетом в 2016 г. *установлены фазовый состав и состояние поверхностного слоя катализатора гидрирования в системе Pd-P. На поверхности катализатора Pd находится преимущественно в двух химических формах – в виде кластеров Pd(0) и фосфидов палладия* (рис. 8). Фазы диагностированы методом прямого разрешения решетки на ПЭМ ВР. С возрастанием отношения P/Pd уменьшаются доля и размер кластеров Pd, изменяется фазовый состав образующихся фосфидов: Pd<sub>3</sub>P<sub>0.8</sub> - Pd<sub>5</sub>P<sub>2</sub> - PdP<sub>2</sub> (Belykh et al., 2015; Белых и др., 2016). Фосфиды рассматриваются в качестве нового класса *потенциальных катализаторов гидрирования, в частности, гидродесульфидирования и гидродеазотирования.*



**Рис. 8.** Спектры РФЭС Pd 3d<sub>5/2-3/2</sub> образцов, полученных при Pd/P=1 (а,б) и Pd/P=0.7 (в,г) (б и г – после ионного травления). Сглаженные экспериментальные линии (показаны точками) аппроксимированы тремя дублетами, отвечающими формам Pd<sup>0</sup>, Pd<sub>x</sub>P и PdO.



**Раздел 5. Кристаллохимия и геохимия силикатных систем: новые и необычные кристаллические структуры силикатов и алюмосиликатов; синтез, структура и свойства кристаллов**

**5.1. Синтезирован новый силикат европия и калия  $\text{HK}_6\text{Eu}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]$  (рис.9), относящийся к новому структурному типу, в основе которого – наноразмерные трубки из 8-членных колец  $\text{Si}_8\text{O}_{24}$  с внутренними диаметрами 0.17 и 0.34 нм, связанные дополнительными Si-тетраэдрами (рис. 10) (Aksenov et al., 2013). Синтезированы новые калиевые силикаты и алюмосиликаты РЗЭ (*Sm, Tb, Gd, Yb*), определены их кристаллические структуры (Taroev et al., 2015). Новый структурный тип определен для силиката К и Yb состава  $\text{K}_4\text{Yb}_2\text{Si}_8\text{O}_{21}$ . Структура представляет собой смешанный каркас, состоящий из трубок, образованных Si-O-тетраэдрами, которые связаны парами Yb-октаэдров с поделенными ребрами (рисунок 11). Структурные данные депонированы в Международный банк структурных данных ICSD.**

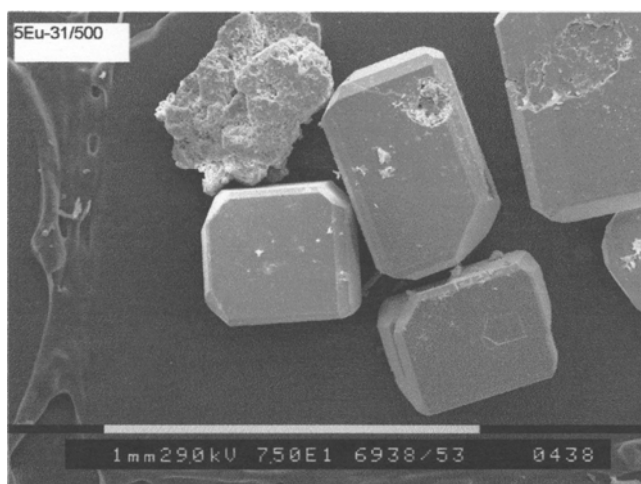


Рис. 9. Кристаллы нового соединения  $\text{HK}_6\text{Eu}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]$  моноклинной сингонии, полученные в лаборатории экспериментальной геохимии ИГХ СО РАН.

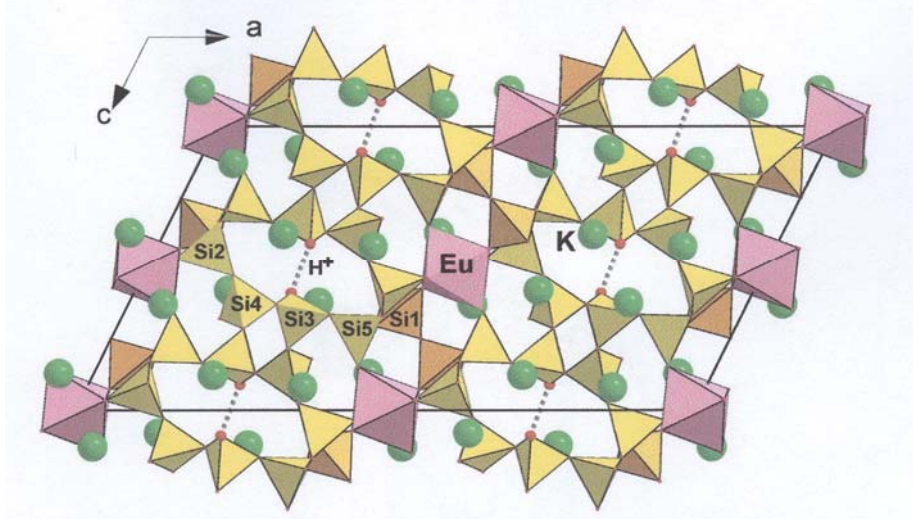


Рис. 10. Кристаллическая структура в проекции на плоскость (010). Прерывистые линии обозначают положения протона.

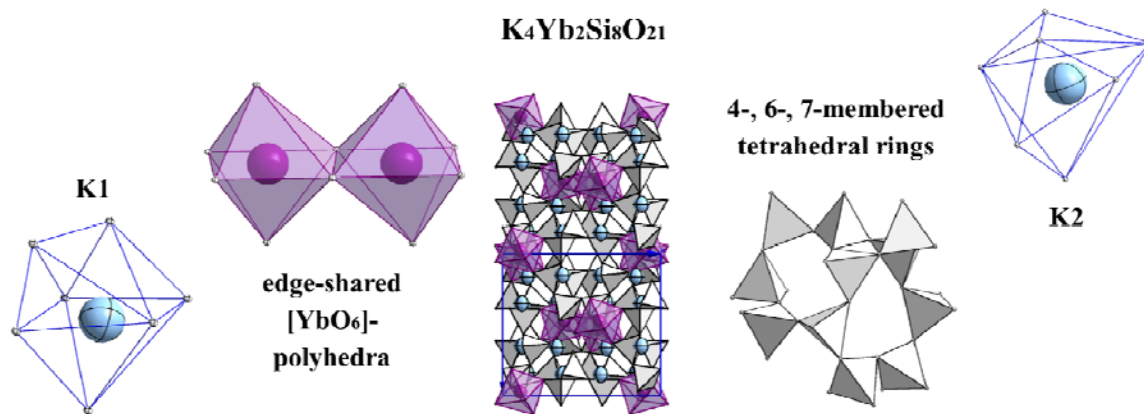


Рис 11. Структура нового силиката калия и иттербия, синтезированного в лаборатории экспериментальной геохимии ИГХ СО РАН.

На этапе 2016 г. было проведено изучение гидротермально синтезированных в Cu- и Ni-контейнерах новых лантаноидных силикатов методом XANES (PAC) – рентгеновской абсорбционной спектроскопии вблизи края поглощения (Kravtsova et al., 2016). Исследовали следующие синтетические соединения:  $K_3Eu[Si_6O_{15}] \cdot 2H_2O$ ,  $HK_6Eu[Si_{10}O_{25}]$ ,  $K_7Sm_3[Si_{12}O_{32}]$ ,  $K_2Sm[AlSi_4O_{12}] \cdot 0.375H_2O$ ,  $K_4Yb_2[Si_8O_{21}]$ ,  $K_4Ce_2[Al_2Si_8O_{24}]$ . Состояние окисления РЗЭ в большинстве изученных силикатов +3. Исключение представляет собой Се-содержащий силикат, синтезированный в медном контейнере, для которого фиксируется также состояние 4+. Наиболее вероятно, что это связано с примесью непрореагировавшего  $SeO_2$  или окислением  $Se_2O_3$ . Кроме того, в двух опытах был диагностирован Се или КСе-силикат со структурой апатита (рис.12). Это представляет интерес, поскольку данный силикат присутствует совместно с КПШ и может иметь природный аналог в подобной ассоциации. Полученные данные показывают, что в Се- (или КСе) силикатном апатите Се присутствует только в форме 3+.

**5.2.** Методами высокотемпературной рентгенографии и РФЭС изучены структурные и химические изменения лазурита из Прибайкалья с НТМ - несоразмерно трехмерно модулированной структурой. Показано, что независимо от степени развития или сохранения модуляции преобладающими полостными анионами при различных условиях температуры и времени отжига кристаллов на воздухе (600-800°C, 0.3-30 ч) являются сульфат и сульфит-ионы, в подчиненном количестве (~7-17 ат.%) присутствуют полисульфид ( $S_x^{2-}$ ,  $x > 2$ ) и моносульфид-ионы. Отсюда предположили, что *кластеры, ответственные за восстановление НТМ, это серосодержащие катионы с различными отношениями Ca/Na, а само восстановление НТМ представляет собой уникальный пример обратимого вынужденного равновесия* (Tauson et al., 2014). Система самопроизвольно возвращается в термодинамически неустойчивое (в

традиционном смысле) состояние благодаря реализации запасенной энергии структуры упорядоченных кластеров. Регенерация состояния вынужденного равновесия связана с действием полностью воспроизводимого вынуждающего фактора, обеспечивающего компромиссное состояние с фиксированным внутренним параметром (длиной волны модуляции).

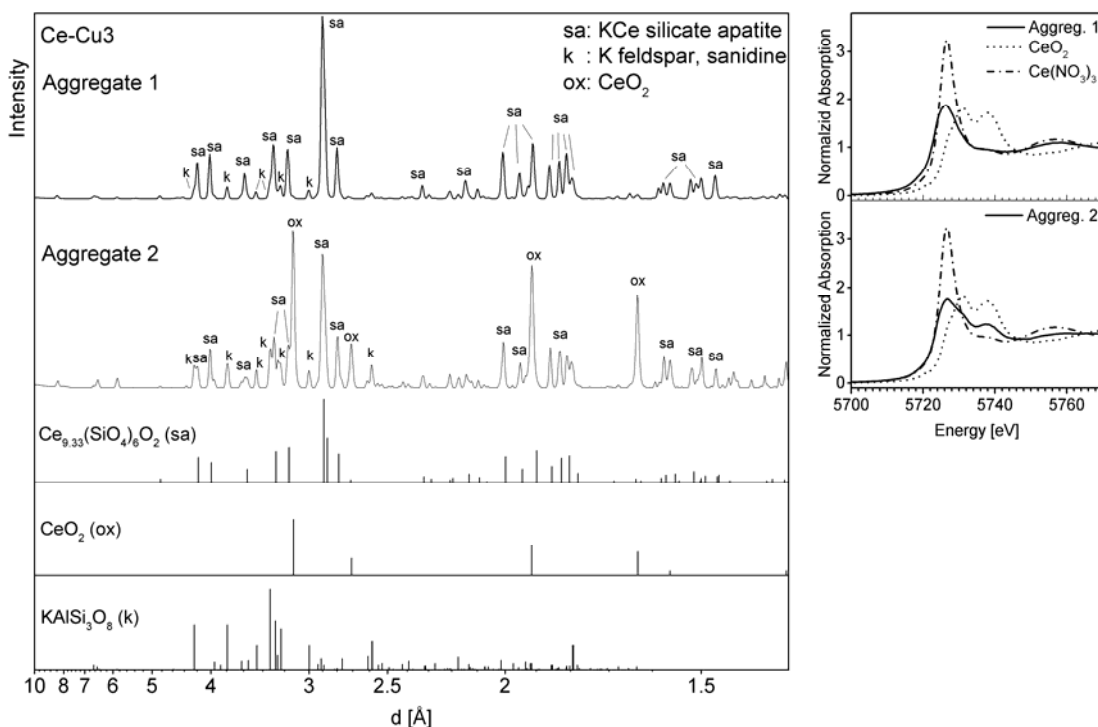


Рис. 12. Синхротронные порошковые дифрактограммы и Ce L<sub>3</sub>-XANES спектры продуктов синтеза Ce-силиката в медном контейнере.

В поликристаллическом агрегате 1 присутствует только Ce(III) и фазы КПШ и (К)Ce-апатит, в агрегате 2 – дополнительно к этим фазам присутствует CeO<sub>2</sub> и Ce находится в двух формах – Ce(III) и Ce(IV).

**5.3.** В результате исследований 2016 г. вновь определен химический состав канкринитоподобного минерала быстрига, обнаруженного ранее на Малобыстринском лазуритовом месторождении (Ю. Прибайкалье). Низкотемпературный по отношению к лазуриту, быстриг развивается за счет лазурита – замещает его. Микронзондовое исследование образцов быстрига выявило существование двух близких по составу минеральных фаз этого минерала, различающихся содержанием добавочных анионов. Одна из фаз содержит серу и хлор, другая – практически бесхлорная, содержит большее количество серы. Бесхлорная фаза представлена в Комиссию по новым минералам и утверждена в 2015 г. в качестве нового минерала с названием «сульфгидрилбыстриг» (Sulphydrylbystrite, IMA 2015-010. CNMNC Newsletter No. 25, June 2015, page 534; Mineralogical Magazine, 79, 529-535). Другую фазу, обогащенную хлором, предлагается

рассматривать как собственно быстрит. Сульфгидрилбыстрит,  $Na_5K_2Ca(Al_6Si_6O_{24})(S_5)(SH)$ , содержит крупный полимерный анион серы  $S_5^{2-}$  (Kaneva, Sapozhnikov, 2016). Как и лазурит и его «полиморфные» формы (владимировановит и др.), минерал можно отнести к семейству клатрасилов, то есть, клатратных соединений кремния - силикатных минералов с крупными структурными полостями закрытого типа, способными вмещать большие по размеру молекулы, комплексные или кластерные ионы. Кристаллическую структуру SH-быстрита можно описать, как сформированную уложенными по типу АВАС шестичленными кольцами из Si,Al-О тетраэдров и внекаркасными катионами и анионами, расположенными внутри структурных полостей. В кристаллической структуре минерала содержатся два типа полостей: канкринитовая и быстритовая (лосодовая), выстроенные в цепи по  $(0, 0, z)$  и  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z)$ , соответственно. Канкринитовая полость содержит катионы Ca и группы  $(SH)^-$ , тогда как полианион  $(S_5)^{2-}$ , связанный с катионами Na и K, находится в быстритовой полости (рис. 13). Для позиций Na-K обнаружено позиционное расщепление, связанное с поведением полисульфид-иона. Анионы  $(SH)^-$  и  $(S_5)^{2-}$  в структуре минерала канкринитовой группы обнаружены впервые.

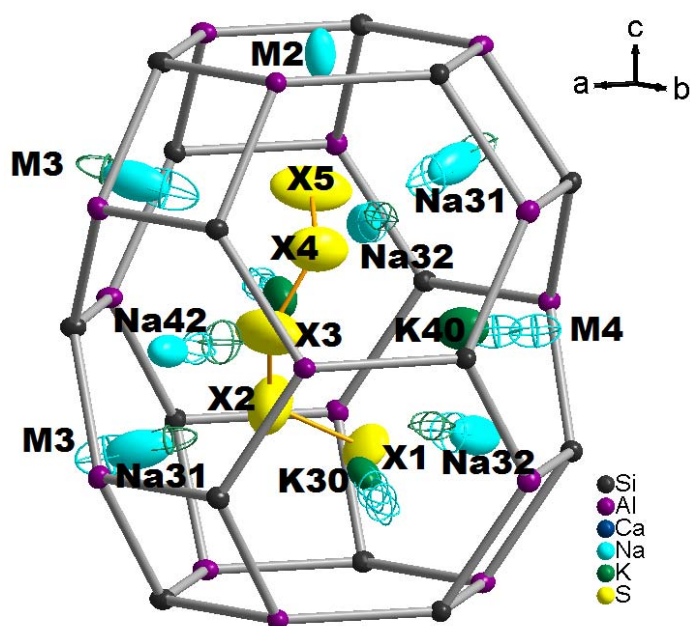


Рис. 13. Схематическое изображение быстритовой полости сульфгидрилбыстрита. На рисунке показана одна из возможных конфигураций полисульфид-иона  $(S_5)^{2-}$ . Вакантные катионные позиции обозначены пустыми эллипсами.

**5.4.** В 2016 г. завершены расчеты методом минимизации свободной энергии Гиббса фазовых равновесий в системе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO-MgO-CaO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-N}_2$  для того чтобы проиллюстрировать фазовые отношения в амфиболитовой фации метаосадков в широком интервале условий  $X[\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-N}_2]$  при  $600^\circ\text{C}$  и 4.4 кб (Artimenko, 2016). Расчеты показали, что типичная ассоциация плагиоклаз-кварц-биотит-ильменит-гранат-апатит ограничивается породами, насыщенными  $\text{CO}_2$  и  $\text{XH}_2\text{O}$  выше 60% во флюиде. Значительное уменьшение  $X\text{CO}_2$  благоприятствует стабильности мусковита по сравнению с гранатом, тогда как снижение  $\text{XH}_2\text{O}$  ведет к устойчивости микроклина во всем интервале  $X\text{CO}_2$ . Установлены состав и параметры (pH, Eh) флюида, равновесного с минеральной ассоциацией. Показано, что присутствие в низких концентрациях  $\text{N}_2$  вызывает существование двухфазного флюида, когда сверхкритический водный раствор (СВР) сосуществует со сверхкритическим флюидом с газоподобными свойствами (СФГ). При высокой концентрации  $\text{N}_2$  флюид состоит только из СФГ, при отсутствии азота флюид состоит только из СВР. Растворимость мономера  $\text{SiO}_2^0$  и димера  $\text{Si}_2\text{O}_4^0$  снижается с увеличением  $\text{CO}_2$  и после насыщения  $\text{CO}_2$  остается постоянной. Величина растворимости кремнезема при насыщении  $\text{CO}_2$  зависит от содержания воды в СВР (рис. 14). Показано, что влияние азота на растворимость кварца пренебрежимо мало.

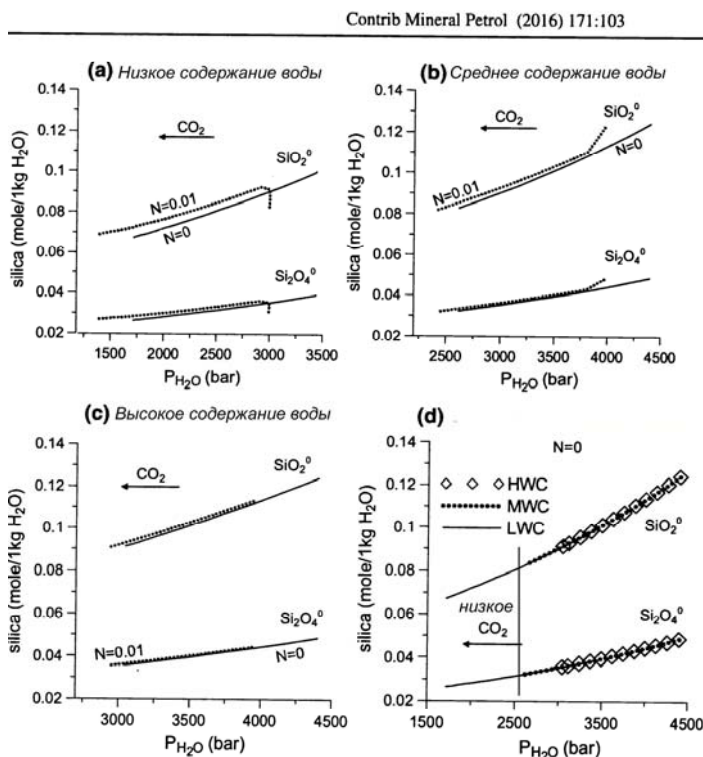


Рис.14. Данные физико-химического моделирования по растворимости кварца в форме нейтральных частиц моно- и димера в зависимости от парциального давления воды при  $600^\circ\text{C}$  и общем давлении 4.4 кбар. Система  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO-MgO-CaO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-N}_2$ . Содержание азота 0 или 0.01 мол. Стрелками показано возрастание  $\text{PCO}_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Геохимическое значение минеральных поверхностей не вполне адекватно оценивается современной геологической наукой. Выполненный нами цикл исследований доказывает важность фактора поверхности как носителя нового механизма концентрирования благородных металлов в эндогенных системах. Эффект четко проявлен как в экспериментальных, так и в природных рудных системах. Одно из важных следствий его проявления – двойственность коэффициента распределения ( $D$ ) элементов-примесей, которая заставляет пересмотреть существующие представления о совместимых и несовместимых элементах. Различие в  $D$  для структурной и поверхностно-связанной форм примесного элемента достигает порядка величины и более. Оно критически возрастает для дисперсных рудных систем, широко проявленных в природе. Параметр размера почти не учитывается в настоящее время в работах по рудной геохимии, что приводит к многочисленным несостоятельным выводам. В практическом смысле, размерная зависимость содержаний микроэлементов должна учитываться как при анализе образцов руд, так и при разработке технологии извлечения полезных компонентов. Полученные данные говорят о возможности значительных потерь золота и платиноидов с мелкой фракцией пирита и арсенопирита при переработке и обогащении руд.

Настоящая работа выводит на первый план еще одно важное следствие двойственности  $D$  и механизма роста кристалла, предусматривающего участие неавтономной поверхностной фазы. Агрегация практически двумерных НФ происходит одновременно с их переходом в объем матричного кристалла и сбросом при этом «мешающих» такому переходу (несовместимых с матрицей) примесей на все возможные окружающие примесь несовершенства (дислокационные скопления, дефекты упаковки, трещины, поры и др.). Важно подчеркнуть, что поскольку этим примесям невозможно аккомодироваться в структуре кристалла, они в значительной мере остаются в составе кристаллических промежуточных фаз субмикронного и микронного размера. Эффект обогащения поверхности многими несовместимыми элементами обязан в значительной мере этим фазам. С другой стороны, это означает, что микровключения в минералах и, особенно, на их поверхности, могут не отражать адекватно состав маточного раствора из-за более высоких  $D$  для НФ. К тому же имеется реальная опасность спутать их с новыми микроминеральными видами. Эти обстоятельства недооцениваются мировой наукой и являются приоритетом дальнейших исследований в данном направлении. Их значение возрастает в связи с установлением новых микроминеральных видов, что важно для

современной минералогии, все больше выходящей на микро- и наноразмерный уровень организации кристаллического вещества.

Наноразмерные объекты природной среды и современных технологий в последнее время привлекают повышенное внимание мирового научного сообщества. Роль наночастиц в процессах рудообразования все еще неясна, и полученные в настоящей работе результаты указывают на сложность проблемы. Перенос золота в термоградиентных условиях в виде нано- и микрочастиц происходит как «самостоятельно», так и на поверхности субмикронных частиц субстрата, однако микрочастицы Au при этом концентрируются в пирите и кварците, но не в графите. Это важно для установления механизма формирования золотого оруденения в черносланцевых породах.

Наносистемы широко используются в химической технологии, в частности, в катализе. В настоящей работе с помощью таких информативных методов как РФЭС и ПЭМ ВР изучены фазы системы Pd-P в состоянии наночастиц и показано, что Pd присутствует преимущественно в двух формах - кластеров Pd(0) и фосфидов палладия ряда Pd<sub>3</sub>P<sub>0.8</sub> - Pd<sub>5</sub>P<sub>2</sub> - PdP<sub>2</sub>. Данная система перспективна для получения новых катализаторов гидрирования.

Получены новые данные по химическим составам и особенностям кристаллической структуры фаз в силикатных и алюмосиликатных системах с редкоземельными элементами. Синтезированы новые калиевые силикаты и алюмосиликаты Sm, Tb, Gd, Yb, определены их кристаллические структуры. Новый структурный тип определен для силиката K и Yb состава K<sub>4</sub>Yb<sub>2</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub>. Эти результаты важны для интерпретации геохимического распределения индикаторных примесей лантаноидов в горных породах и в связи с полезными свойствами РЗЭ-силикатов (люминесцентными, лазерными и т.д.).

Обнаружен новый природный клатрасил - сульфгидрилбыстрит, Na<sub>5</sub>K<sub>2</sub>Ca(Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>)(S<sub>5</sub>)(SH), содержащий крупный полимерный анион серы S<sub>5</sub><sup>2-</sup>. Анионы (SH)<sup>-</sup> и (S<sub>5</sub>)<sup>2-</sup> в структуре минерала канкринитовой группы обнаружены впервые.

## Список использованной литературы

Белых Л.Б. Влияние концентрации фосфора на состояние поверхностного слоя катализаторов гидрирования Pd-P / Л.Б.Белых, Н.И.Скрипов, Т.П.Стеренчук, В.В.Акимов, В.Л.Таусон, Ф.К. Шмидт // Ж. общей химии. - 2016. - Т. 86. - № 9. - С.1454-1465.

Иванов В.К. Ориентированное сращивание частиц: 100 лет исследований неклассического механизма роста кристаллов / В.К.Иванов, П.П.Федоров, А.Е.Баранчиков, В.В.Осико // Успехи химии. - 2014. - Т. 83. - № 12. - С. 1204-1222.

Таусон В.Л. Влияние поверхностных нанофаз на процессы образования кристаллов в многофазных минеральных системах /В.Л.Таусон, С.В.Липко, Н.В.Смагунов, К.Ю.Арсентьев, Б.А.Логинов // Доклады Академии наук. - 2014. - Т. 455. - № 2. - С. 210-215.

Таусон В.Л. Об использовании коэффициентов сокристаллизации изоморфных примесей для определения концентраций элементов в рудоносных растворах (на примере Mn/Fe-отношения в магнетите) / В.Л.Таусон, Н.В.Смагунов, С.В.Липко // Геология и геофизика. - 2015. - Т.56. - № 8. - С. 1441-1447.

Таусон В.Л. К механизму образования штриховки на гранях кристаллов пирита / В.Л.Таусон // Записки Российского минералогического общества.- 2015.- № 4. - С. 92-101.

Таусон В.Л. Рост кристалла посредством неавтономной фазы: следствия для распределения элементов в рудных системах / В.Л.Таусон, С.В.Липко, К.Ю.Арсентьев, Н.В.Смагунов // Сборник тезисов I Российского кристаллографического конгресса. М., 21-26 ноября 2016 г. СПб.: НП-Принт, 2016а. - С. 47-48.

Таусон В.Л. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал-гидротермальный раствор». III. Благородные металлы (Au, Pd) в магнетите и манганомангнетите / В.Л.Таусон, Д.Н.Бабкин, Т.М.Пастушкова, Н.В.Смагунов, С.В.Липко, И.Ю.Воронова, В.И.Меньшиков, Н.В.Брянский, К.Ю.Арсентьев // Геохимия. - 2016б. - № 2. - С. 165-181.

Abraitis P.K. Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review / P.K. Abraitis, R.A.D. Patric, D.J. Vaughan // Int. J. Miner. Process. - 2004.- V.74. - P. 41-59.

Akimov V.V. Behavior of gold nanoparticles in synthetic rock under thermo-gradient hydrothermal conditions / V.V.Akimov, K.Yu. Arsent'ev // Experiment in Geosciences. - 2016. - V. 22. - № 1. - P. 66-67.



Aksenov S.M. Synthesis, crystal structure and luminescence properties of novel microporous europium silicate  $\text{HK}_6\text{Eu}^{3+}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]$  with a framework formed of nano-scale tubes / S.M.Aksenov, R.K. Rastsvetaeva, V.A. Rassylov, N.B. Bolotina, V.K.Taroev, V.L.Tauson // *Micropor. Mesopor. Mater.* - 2013. - V. 182.- P. 95-101.

Arsent'ev K.Yu. Evolution of small-size phases on the surface of pyrite crystals in the system FeS<sub>2</sub>-Ag-Pt / K.Yu.Arsent'ev, I.Yu.Voronova, S.V.Lipko, V.L.Tauson // *Experiment in Geosciences.* - 2016. - V. 22. - № 1. - P. 68-69.

Artimenko M.V. The effect of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on phase relations, fluid composition, and quartz solubility in amphibolite facies metamorphic rocks / M.V.Artimenko // *Contrib. Mineral. Petrol.* - 2016. - V. 171. - № 12. - art.103.

Bancroft G. Gold deposition at low temperature on sulfide minerals / G. Bancroft, G. Jean // *Nature.* - 1982. - V. 298. - № 5876. - P. 730-731.

Belykh L.B. The catalytic properties of Pd nanoparticles modified by phosphorus in liquid-phase hydrogenation of o-chloronitrobenzene / L.B. Belykh, N.I. Skripov, T.P. Stepanova, V.V. Akimov, V.L. Tauson, F.K.Schmidt // *Current Nanoscience.* - 2015. - V. 11. - № 2.- P. 175-185.

Burton J.A. The distribution of solute in crystals grown from the melt. Part I. Theoretical / J.A.Burton, R.C.Prim, W.P.Slichter // *J. Chem. Phys.* - 1953. - V. 21. - P. 1987-1991.

Huang X.-W. Re-Os isotopic ages of pyrite and chemical composition of magnetite from the Cihai magmatic-hydrothermal Fe deposit, NW China / X.-W.Huang, M.F.Zhou, J.-F.Gao, Y.-W. Wang // *Miner. Deposita* - 2013. - V. 48. -P. 925-946.

Kaneva E. Low temperature single crystal X-ray diffraction study of bystrite and sulfhydrylbystrite / E.Kaneva, A.Sapozhnikov // *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Siberian early career Geoscientists conference.* - Novosibirsk, 2016. - P. 146 - 147.

Kravtsova A.N. Valence determination of rare elements in lanthanide silicates by L<sub>3</sub>-XANES spectroscopy /A.N.Kravtsova, A.A.Guda, J.Goettlicher, A.V.Soldatov, V.K.Taroev, A.A.Kashaev, L.F.Suvorova, V.L.Tauson // *J. of Physics: Conference Series.* - 2016. - V. 712. - 012096.

Piña R. Platinum-group elements-bearing pyrite from the Aguablanca Ni-Cu sulphide deposit (SW Spain): a LA-ICP-MS study / R. Piña, F. Gervilla, S.-J. Barnes, L. Ortega, R. Lunar // *Eur. J. Mineral.* - 2013.- V. 25. - № 2. - P. 241-252.

Taroev V.K. Crystal structures of new potassium silicates and aluminosilicates of Sm, Tb, Gd, and Yb and their relation to the armstrongite (CaZr(Si<sub>6</sub>O<sub>15</sub>) 3H<sub>2</sub>O) structure / V.K. Taroev, A.A. Kashaev, T. Malcherek, J. Goettlicher, E.V. Kaneva, A.D. Vasiljev, L.F. Suvorova, D.S. Suvorova, V.L. Tauson // *J. Solid State Chem.* - 2015.- V. 227. - P. 196-203.

Tauson V.L. Reversion of incommensurate modulation in cubic lazurite: Example of reversible forced equilibrium? / V.L.Tauson, A.N.Sapozhnikov, E.V.Kaneva, S.V.Lipko // Natural Resources. - 2014. - V. 5. - № 12.- P.761-771.

Vekilov P.G. Nucleation / P.G.Vekilov // Crystal Growth & Design. – 2010. – V. 10. № 12. – P. 5007-5019.

Приложение 1

Перечень статей, опубликованных по тематике проекта в 2016 гг.  
соответствии с государственным заданием

1. Белых Л.Б. Влияние концентрации фосфора на состояние поверхностного слоя катализаторов гидрирования Pd-P / Л.Б.Белых, Н.И.Скрипов, Т.П.Стеренчук, В.В.Акимов, В.Л.Таусон, Ф.К. Шмидт // Ж. общей химии. - 2016. - Т. 86. - № 9. - С.1454-1465.
2. Меньшиков В.И. Определение элементов платиновой группы в горных породах методом ИСП-МС с внешней градуировкой после отделения матричных элементов на катионите КУ-2-8 / В.И.Меньшиков, В.Н. Власова, В.И. Ложкин, Ю.В.Сокольникова // Аналитика и контроль. - 2016. - Т.20. - № 3. - С. 190-201.
3. Таусон В.Л. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал-гидротермальный раствор». III. Благородные металлы (Au, Pd) в магнетите и манганомagnetите / В.Л.Таусон, Д.Н.Бабкин, Т.М.Пастушкова, Н.В.Смагунов, С.В.Липко, И.Ю.Воронова, В.И.Меньшиков, Н.В.Брянский, К.Ю.Арсентьев // Геохимия. - 2016. - № 2. - С. 165-181.
4. Akimov V.V. Behavior of gold nanoparticles in synthetic rock under thermo-gradient hydrothermal conditions / V.V.Akimov, K.Yu. Arsent'ev // Experiment in Geosciences. - 2016. - V. 22. - № 1. - P. 66-67.
5. Artimenko M.V. The effect of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on phase relations, fluid composition, and quartz solubility in amphibolite facies metamorphic rocks / M.V.Artimenko // Contrib. Mineral. Petrol.- 2016. - V. 171. - № 12. - art.103.
6. Kravtsova A.N. Valence determination of rare elements in lanthanide silicates by L<sub>3</sub>-XANES spectroscopy /A.N.Kravtsova, A.A.Guda, J.Goettlicher, A.V.Soldatov, V.K.Taroev, A.A.Kashaev, L.F.Suvorova, V.L.Tauson // J. of Physics: Conference Series. - 2016. - V. 712. - 012096.

индикатор	Ед. измерения	Всего за 2013-2016 гг.	2013	2014	2015	2016
Количество публикаций в ведущих российских и международных журналах по результатам исследований, полученных в процессе реализации проекта	единиц	25	4	7	7	6
Количество публикаций в мировых научных журналах, индексируемых в базе данных «Сеть науки» (WEB of Science)	единиц	18	4	6	5	3
Число тезисов в конференциях	единиц	23	3	2	9	9
Число охраняемых объектов интеллектуальной собственности : зарегистрированных патентов в России зарегистрированных патентов за рубежом	единиц единиц	0	0	0	0	0