

Федеральное агентство научных организаций

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ им. А.П.ВИНОГРАДОВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИГХ СО РАН)

УДК 549.01.08:[53+54]

№ госрегистрации АААА-А17-
117041910035-2

Инв. № _____

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИГХ СО РАН,
д. г.-м.н.

_____ А.Б.Перепелов

« ____ » _____ 2018 г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ
Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов
по теме:

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ТИПОМОРФИЗМА И ТИПОХИМИЗМА МИНЕРАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ,
ИХ ПОВЕРХНОСТИ, ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ, НАНО- И
МИКРОНЕОДНОРОДНОСТИ
(промежуточный)

Приоритетное направление IX.125. Фундаментальные проблемы развития литогенетических, магматических, метаморфических и минералообразующих систем

Шифр программы: IX.125.3

Шифр темы: 0350-2016-0025

Протокол Ученого совета _____
№ 1 от «16» января 2018 г.

Руководитель темы
Доктор химических наук

_____ В.Л.Таусон
(подпись, дата)

Иркутск, 2018

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель
темы, д-р химических наук

В.Л. Таусон

Ответственные исполнители темы:

кандидат химических наук

Н.В. Смагунов (раздел 1)

кандидат химических наук

С.В. Липко (разделы 1,3,4)

д-р химических наук

В.Л. Таусон (разделы 2,3,4)

кандидат геолого-
минералогических наук

А.Н. Сапожников (раздел 3)

УДК 549.01.08:[53+54

Реферат

Отчет включает 23 стр., 5 илл., 15 лит. ист., 2 прил.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТИПОМОРФИЗМА И ТИПОХИМИЗМА МИНЕРАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ, ИХ ПОВЕРХНОСТИ, ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ, НАНО- И МИКРОНЕОДНОРОДНОСТИ

Ключевые слова: эксперимент, микроэлементы, распределение, формы нахождения, благородные металлы, редкоземельные элементы, поверхность, минералы, сокристаллизация, сульфиды, силикаты, самородное золото.

Основная цель исследования: объяснить наблюдаемое в природных минералах соотношение химических элементов, характер их распределения, учитывая при этом такие «неклассические» факторы, как поверхность, дефекты структуры, нано- и микрогазмерные неоднородности кристаллов, выявить фундаментальные закономерности процессов кристаллизации и распределения элементов в многофазных системах, представленных реальными кристаллами и моделирующими природные минеральные парагенезисы.

Задачи на 2017 г.:

Выполнить комплекс экспериментальных и теоретических исследований по определению коэффициентов сокристаллизации благородных металлов и элементов переменной валентности I переходного периода в системах “рудный минерал – гидротермальный раствор”, разработать методику оценки состава рудообразующего флюида по концентрациям структурных примесей в рудных минералах переменного состава – сфалерит, магнетит, пирит. Обосновать применение клатрасилов (лазурит, содалит) как индикаторов присутствия в среде минералообразования различных химических форм элементов – сложных анионов, ион-радикалов.

Показано, что в пирите, магнетите и гематите БМ (Au, Pt, Pd) являются совместимыми элементами (за исключением золота в пирите), даже если рассматривать только структурную форму их нахождения. Коэффициент распределения поверхностно-связанной формы БМ превосходит таковой для структурной формы примерно на порядок величины. Использование полученных коэффициентов и определение содержаний структурных форм БМ в природных минералах дает возможность оценить содержания БМ в рудообразующих растворах. Установлено, что в отсутствие серы, образование оксидов железа и шпинелей в гидротермальных системах является мощным фактором разделения Ni и Cu, в отличие от их совместной геохимической истории на сульфидных медно-никелевых месторождениях. Содержания микроэлементов группы Fe на естественных поверхностях (гранях) кристаллов

магнетита и гематита значительно превышают объемные, что дает существенный вклад в среднее значение концентрации микроэлемента. В составе поглощающей примеси поверхностной фазы присутствуют двух- и трехвалентное железо, а также гидроксил-ион. Определены коэффициенты распределения лантаноидов в системе Fe-слюда – КПШ – кальсилит. Коэффициенты распределения большинства лантаноидов свидетельствуют об их фракционировании в Fe-слюду. Эта тенденция слабо проявлена для средних, но вполне четко в случае тяжелых РЗЭ. Методом минимизации потенциала Гиббса промоделированы флюидно-минеральные взаимодействия в 13-компонентной системе для условий амфиболитовой фации метаморфизма. Установлены свойства двухфазного флюида, вызванного присутствием азота. Присутствие такого инертного компонента, как азот, способно влиять на флюид, вызывая небольшое, в количественном отношении, различное для минералов парагенезиса, перераспределение масс минеральных фаз. Проведено исследование модификаций лазурита из Прибайкалья и Памира методами РФЭС и термического анализа. Установлены значительные различия в характере выделения воды, а также восстановление форм серы при ионном травлении Ag^+ . Показано, что наиболее устойчив к восстановлению серы до полисульфид-иона кубический лазурит с несоразмерной трехмерной модуляцией структуры; именно эта модификация может сохранять информацию о присутствовавших во флюидной фазе формах серы. Определены особенности типоморфизма и типохимизма поверхности самородного золота. Образцы из месторождения, относящегося к эпитеpmальной золото-серебряной формации руд, содержат окисленное золото со степенью окисления Au(I). Тонкий слой (~15 нм) с повышенными содержаниями Ag и S и находящийся под ним SiO_2 – содержащий слой толщиной ~30-60 нм играют защитную роль, обеспечивая сохранность сульфидов серебра и золота в поверхностных частях зерен AuAg в окислительных условиях. Богатые серой краевые участки частиц самородного золота имеют переменный состав, что говорит о существовании твердых растворов $Ag_{2-x}Au_xS$ либо (при недостатке серы) - агломератов кластеров Ag_nAu_mS .

Содержание

Введение	7
Раздел 1. Коэффициенты распределения и коэффициенты сокристаллизации элементов в минерально-гидротермальных системах	9
1.1 Благородные металлы	9
1.2 Элементы I переходного периода и Al в магнетите, Ni-шпинели, гематите.	10
1.3 Элементы группы Fe и группы Zn в сфалерите.	11
1.4 Распределение РЗЭ между КПШ и слюдой в гидротермальных условиях	12
Раздел 2. Флюидно-минеральные взаимодействия в условиях амфиболитовой фации метаморфических пород	13
Раздел 3. Клатрасилы как индикаторы химических форм серы в среде минералообразования	15
Раздел 4. Типоморфизм и типохимизм поверхности самородного золота	16
Заключение	17
Список использованной литературы	19
Приложение А. Перечень статей, опубликованных по тематике проекта в 2017 г. в соответствии с государственным заданием	21
Приложение Б. Копия плана НИР по данной теме-проекту	23

Определения, обозначения, сокращения

В настоящем отчете о НИР применяют следующие термины с соответствующими определениями, обозначения и сокращения.

Поверхностная неавтономная фаза (ПНФ) - вещественный объект, расположенный на поверхности кристалла и являющийся продуктом химической модификации и структурной реконструкции его поверхностных слоев. Термин введен по аналогии с понятием, используемым в концепции трехмерного переходного слоя, подчеркивающим невозможность его самостоятельного (отдельного) существования.

Несовместимые элементы - элементы, практически мало входящие в структуру минерала (например, некоторые благородные и редкие металлы) и накапливающиеся в растворе (расплаве).

БМ – благородные металлы

РЗЭ – редкоземельные элементы

ЭДС – энергодисперсионная спектрометрия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

АСМ - атомно-силовая микроскопия

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

РСА – рентгеноструктурный анализ

ААС- атомно-абсорбционная спектрометрия

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

НФ – неавтономная фаза

КПШ – калиевый полевой шпат

СВАДМ – статистические выборки аналитических данных для монокристаллов (метод)

$D_{Э1/Э2}$ - коэффициент сокристаллизации элементов 1 и 2.

D^{cmp} – коэффициент распределения для структурной формы нахождения элемента

D^{nos} – то же, для поверхностной формы элемента

Mt – магнетит, Fe_3O_4

Hm – гематит, Fe_2O_3

Ni-Sp – никелевая шпинель, $Ni [Fe_2O_4]$

Введение

В соответствии с планом на 2017 г., предпринято изучение причин и механизмов фракционирования элементов в геохимических процессах. Количественной основой решения этой задачи являются неизвестные в настоящее время или вызывающие сомнения по предыдущим работам коэффициенты сокристаллизации элементов в минералах систем, важных для понимания процессов рудообразования. Именно на основе таких данных возможна разработка метода оценки состава рудообразующих флюидов, как проблемы типохимизма минералов переменного состава. Другой актуальной задачей является разработка индикаторов присутствия в среде минералообразования сложных анионов и ион-радикалов. Данные последнего времени, достаточно неожиданные с точки зрения бытующих представлений о стабильности определенных химических частиц - лигандов в высокотемпературных гидротермальных системах, заставляют искать пути выявления и доказательства участия в переносе и отложении рудного вещества таких необычных частиц. Речь, в частности, идет о “вездесущем” ион-радикале $[S_3]^-$ [1], с которым связывают возможность вхождения Au в химически связанной форме в состав пирита, образующегося в гидротермальных системах, и предположительно способного образовывать стабильные комплексы с элементами платиновой группы (ЭПГ) при повышенных температурах и давлениях [2]. Идея использования лазурита и его модификаций (минералов группы содалита) для получения информации о физико-химических условиях минералообразования развивалась нами ранее [3]. Лазурит как клатрасил, то есть силикат с изолированными структурными полостями, содержащими клатратные группы, в принципе, может хранить такого рода информацию, однако неясно, в каких случаях и при каких условиях. Важной проблемой является подтверждение на природном материале мобилизующей способности таких частиц серы в отношении других благородных и редких металлов. Корреляция их содержаний в сульфидах (возможно, на уровне поверхностных форм) с теми или иными формами серы в полостях структуры сосуществующего с сульфидами лазурита или содалита будет серьезным аргументом в пользу геохимической роли этих необычных и пока не учитываемых форм серы в процессах рудообразования. Эксперименты по распределению элементов также проводили в рудно-силикатных системах с редкоземельными элементами (РЗЭ). Редкоземельные элементы (РЗЭ) рассматриваются в геохимии как индикаторы генезиса пород и минералов [4,5], однако, коэффициенты их распределения между минералами природных и имитирующих их экспериментальных систем, в частности, гаплогранитной системы, остаются неизвестными. Это снижает индикаторные возможности лантаноидов в определении условий и факторов их накопления в субсолидусных фазах,

природы Ce и Eu аномалий, распределении легких и тяжелых РЗЭ, тетрад-эффекте. Нами получены первые данные по распределению РЗЭ между фазами Fe-слюды, КПШ и кальсилита в системе $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-Ln}_2\text{O}_3$ в гидротермальных условиях. С помощью метода минимизации свободной энергии Гиббса и программного комплекса Селектор выполнено моделирование взаимодействия минерального парагенезиса в сложной 13-компонентной системе с флюидами различной природы (существенно водным, газоподобным, двухфазным). Вопрос мало исследован, хотя ранее выполненные расчеты показали, что минеральная ассоциация может находиться в равновесии либо с богатым водой, либо с богатым газом (азотом) флюидом, в зависимости от условий метаморфизма [6]. Важной проблемой, непосредственно относящейся к тематике проекта, является типоморфизм и особенности химического состава (типохимизм) поверхности самородного золота. Именно поверхность определяет флотуемость, растворение золотин, но также имеет отношение к такой недавно открывшейся проблеме, как причина устойчивости двойных сульфидов золота и серебра, особенно в окислительных условиях [7]. Использование комплекса современных методов (РФЭС, ОЭС, СЭМ-ЭДС, РСМА) дает возможность более подробно охарактеризовать состав и структуру поверхностных слоев Au, чем это было сделано ранее в известных работах В.И.Нефедова [8].

Раздел 1. Коэффициенты распределения и коэффициенты сокристаллизации элементов в минерально-гидротермальных системах

1.1 Благородные металлы

Выполнены эксперименты по определению двойственных коэффициентов распределения Au (гематит) и Pt (магнетит) в системах «минерал – гидротермальный раствор». Эти данные использованы для обобщения результатов, полученных в последние годы по коэффициентам распределения благородных металлов (БМ) в гидротермальных системах (таблица 1).

Таблица 1. Двойственные (структурные D^{cmp} и поверхностные $D^{пов}$) коэффициенты распределения благородных металлов в системе «минерал-гидротермальный раствор», установленные в термоградиентных гидротермальных экспериментах при 450 и 500°C и давлении 1 кбар.

Металл	Минерал	Условия эксперимента			D^{cmp}	$D^{пов}$
		T (°C)	Исход. шихта	Раствор*		
Золото	Магнетит	450	Fe ₂ O ₃ +Fe(FeO)	а.с., а.с.+HCl	1.0 ± 0.3	9.5 ± 5.5
		500	Fe ₂ O ₃ +FeO	а.с.	0.5	10
	Mn-магнетит	450	Fe ₂ O ₃ +Mn ₂ O ₃ ± FeO	а.с.+HCl	1.6	9.4
		500	FeO+Mn ₂ O ₃	а.с.	0.8 ± 0.5	17 ± 9
	Пирит	450	Fe+S	а.с., а.с.+Na ₂ S, а.с.+HCl	0.14 ± 0.04	0.3 ± 0.2
	As-пирит	450	Fe+S+As	то же	0.05 ± 0.03	0.4 ± 0.5
Гематит	450	Fe ₂ O ₃ +FeO+Cr ₂ O ₃	а.с.	4.3	63	
Платина	Магнетит	500	Fe ₂ O ₃ +FeO	то же	46	350
	Mn-магнетит	500	FeO+Mn ₂ O ₃	то же	27	394
	Пирит	500	Fe+S ± As	а.с., а.с.+Na ₂ S, а.с.+HCl	21 ± 7	210 ± 80
Палладий	Магнетит	450	Fe ₂ O ₃ +FeO+Mn ₂ O ₃	а.с.+HCl	2.6	53
		500	Fe ₂ O ₃ +FeO	а.с.	3.4	84
	Mn-магнетит	450	Fe ₂ O ₃ +FeO+Mn ₂ O ₃	а.с.+HCl	3.0	71
		500	FeO+Mn ₂ O ₃	а.с.	2.9 ± 0.7	52 ± 3
	Гематит	450	Fe ₂ O ₃ +FeO+Cr ₂ O ₃	а.с.	10.9	174

*а.с. – ammonium chloride (8-10 мас.%).

Показано, что в пирите, магнетите и гематите БМ (Au, Pt, Pd) являются совместимыми элементами (за исключением золота в пирите), даже если рассматривать только структурную форму их нахождения. Коэффициент распределения поверхностно-связанной формы БМ превосходит таковой для структурной формы примерно на порядок величины. Использование полученных D^{cmp} и определение содержаний структурных форм БМ в природных минералах методом СВАДМ или ЛА-ИСП-МС (с обработкой результатов по технологии СВАДМ) дает возможность оценить содержания БМ в рудообразующих растворах [9].

1.2 Элементы I переходного периода и Al в магнетите, Ni-шпинели, гематите

Эксперименты по определению коэффициентов сокристаллизации выполнены при 450°C и 100 МПа (1 кбар) с использованием внутреннего пробоотбора для определения состава флюида. Результаты носят предварительный характер. Наиболее высокие коэффициенты сокристаллизации $D_{Me/Fe}$ установлены для Ni (1.3-3.3 в Mt, около 4 в Ni - Sp). Заметно ниже эти величины для Co – первые десятые в Mt и сотые в Ni-Sp. На том же уровне данные для Al. Ti и Zn обнаруживают близкое поведение при распределении кристалл-раствор, их $D_{Me/Fe}$ находятся на уровне тысячных и десятитысячных единиц. Cu оказывается наиболее несовместимым элементом во всех изученных фазах, для нее содержания в кристаллах по данным ЛА-ИСП-МС находятся на уровне первых ppm, а $D_{Cu/Fe} - n \cdot 10^{-5} - 10^{-6}$. ААС-анализ кристаллов “as grown” обнаруживает довольно высокие концентрации меди (сотни и даже тысячи ppm). Это говорит о значительном концентрировании Cu в поверхностных слоях кристаллов, что не принималось во внимание предыдущими исследователями [10]. Таким образом, в отсутствие серы образование оксидов железа и шпинелей в гидротермальных системах является мощным фактором разделения Ni и Cu, в отличие от их совместной геохимической истории на сульфидных медно-никелевых месторождениях. При переходе в двухфазную область Mt+Hm наблюдается повышение D некоторых элементов, связанное с присутствием гематитовой фазы, тесно срастающейся с магнетитом. При изучении поверхности кристаллов магнетита и гематита установлено, что содержания микроэлементов на естественных поверхностях (гранях) кристаллов значительно превышают объемные, что дает существенный вклад в среднее значение концентрации микроэлемента, даже если толщина обогащенной примесями поверхностной фазы мала (по данным АСМ – порядка 300 нм). В составе поверхностной фазы присутствуют двух- и трехвалентное железо (рис.1), а также гидроксил-ион. Состав фазы на магнетите и гематите различается только количественно, соотношением форм Fe и кислорода. Полученные данные убедительно показывают, что необходимо очень осторожно относиться к результатам, при

получении которых использовались валовые методы анализа, а размер кристаллов был достаточно мал и не контролировался.

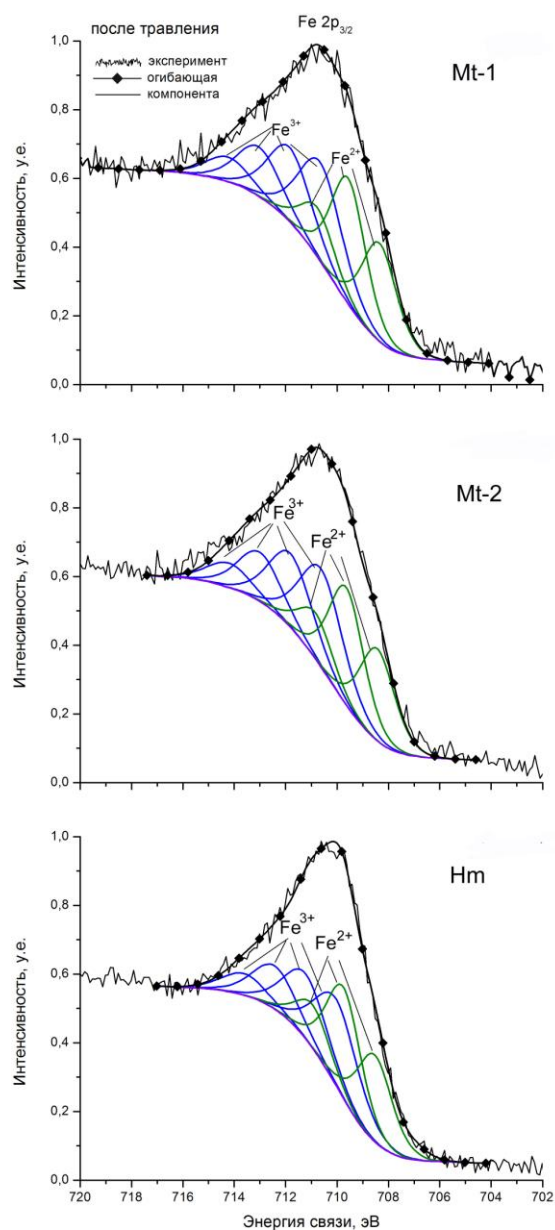


Рисунок 1. РФЭС спектры Fe2p_{3/2} двух образцов магнетита и одного – гематита, синтезированных с добавками переходных металлов группы Fe. Мультиплетное разложение спектра. Присутствуют две валентные формы железа.

1.3 Элементы группы Fe и группы Zn в сфалерите

При температуре 450°C и давлении 100 МПа синтезированы кристаллы сфалерита, содержащие изоморфные с цинком элементы (Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni). Методом внутреннего пробоотбора получены концентрации этих элементов во флюидной фазе, которые варьировали в довольно широких интервалах и составили 60-228 (Co), 33-257 (Ni), 196-682

(Cd), 5-37 (Hg) ppm. Размер кристаллов до 2.5 мм – достаточен для проведения исследований комплексом применяемых нами методов. В настоящее время получены только первые результаты, которые еще требуют проверки. В частности, существуют некоторые расхождения с ранее полученными данными по сокристаллизации Cd и Hg с Zn в сфалерите, которые, вероятно, объясняются различием в экспериментальных методиках [11].

1.4 Распределение РЗЭ между КПШ и слюдой в гидротермальных условиях

Опыты продолжительностью 40 и 50 сут. выполнены при $500 \pm 5^\circ\text{C}$ и давлении 1 кбар в контейнерах из низкоуглеродистой стали, герметизированных аргонодуговой сваркой. Методом РДА слюда диагностирована как тетраферрианнит ($\text{KFe}_3^{2+}[(\text{Fe},\text{Al})^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$), КПШ как ортоклаз, в опытах дополнительно присутствует кальсилит. РСМА подтвердил наличие этих фаз и показал суммы, в основном, от 99 до 100%, что говорит о достаточно высокой однородности кристаллов. КПШ содержит в среднем 1.4 мас. % Fe_2O_3 , что далеко не исчерпывает возможности его изоморфного вхождения в ортоклаз при данной температуре, в кальсилите присутствует 0.6 мас.% Fe_2O_3 , а в слюде – в среднем 5.5 мас.% Al_2O_3 .

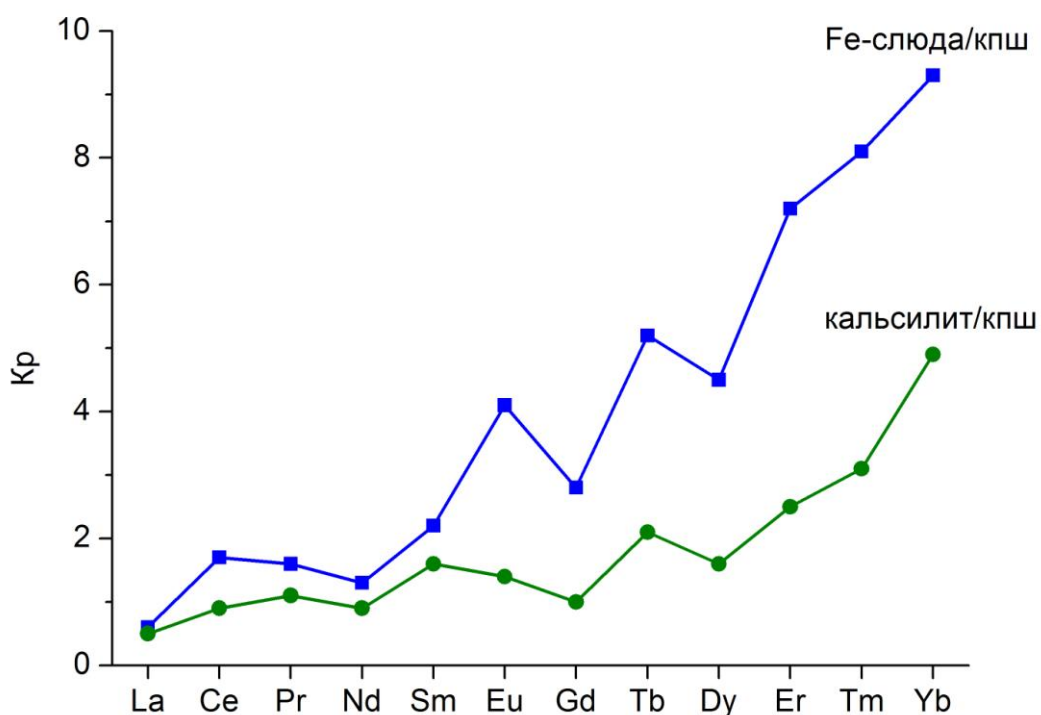


Рисунок 2. Коэффициенты распределения РЗЭ между слюдой (феррианнит), КПШ и кальсилитом при 500°C и 1 кбар

Коэффициенты распределения большинства лантаноидов (рис.2) свидетельствуют об их фракционировании в Fe-слюду. Эта тенденция слабо проявлена для легких и средних, но вполне четко в случае тяжелых РЗЭ. Она является следствием возрастания содержаний тяжелых РЗЭ в слюде при их относительном постоянстве в калишпате и кальсилите. Повышение содержаний тяжелых РЗЭ в слюде по сравнению с легкими несколько неожиданно, поскольку считается, что последние более подвижны в гидротермальных флюидах, что обуславливает их превосходство над тяжелыми лантаноидами в породах и минералах. Однако такие данные получены для хлоридных систем и связаны с большей устойчивостью хлораквакомплексов легких РЗЭ^{3+} [12]. Возможно, при обмене ионами РЗЭ между каркасными силикатами и слюдами преимущество в виде более низкой энергии обмена получают тяжелые РЗЭ, взаимодействующие с ОН^- в межслоевом промежутке. Соотношение РЗЭ в сосуществующих минералах является эффективным инструментом анализа равновесности процессов и последовательности воздействия рудообразующих флюидов. Данные по фракционированию лантаноидов в парах КПШ-слюда и кальсилит-слюда могут помочь ответить на вопрос, на каком этапе существования породы произошло ее обогащение теми или иными элементами редкоземельного ряда [13].

Раздел 2. Флюидно-минеральные взаимодействия в условиях амфиболитовой фации метаморфических пород

Методом минимизации потенциала Гиббса промоделированы флюидно-минеральные взаимодействия в 13-компонентной системе для условий амфиболитовой фации метаморфизма. Установлены свойства двухфазного флюида, вызванного присутствием азота. Присутствие такого инертного компонента как азот способно влиять на флюид, вызывая небольшое, в количественном отношении, перераспределение минеральных фаз. При этом отдельные минералы парагенезиса ведут себя неодинаково (рис.3). Количество кварца, графита и ильменита несколько возрастает до точки перегиба, после чего снижается, гранат ведет себя противоположным образом, а биотит, плагиоклаз и апатит практически не меняются. Таким образом, флюидная несмесимость может влиять на потоки массы вещества в данной системе [14].

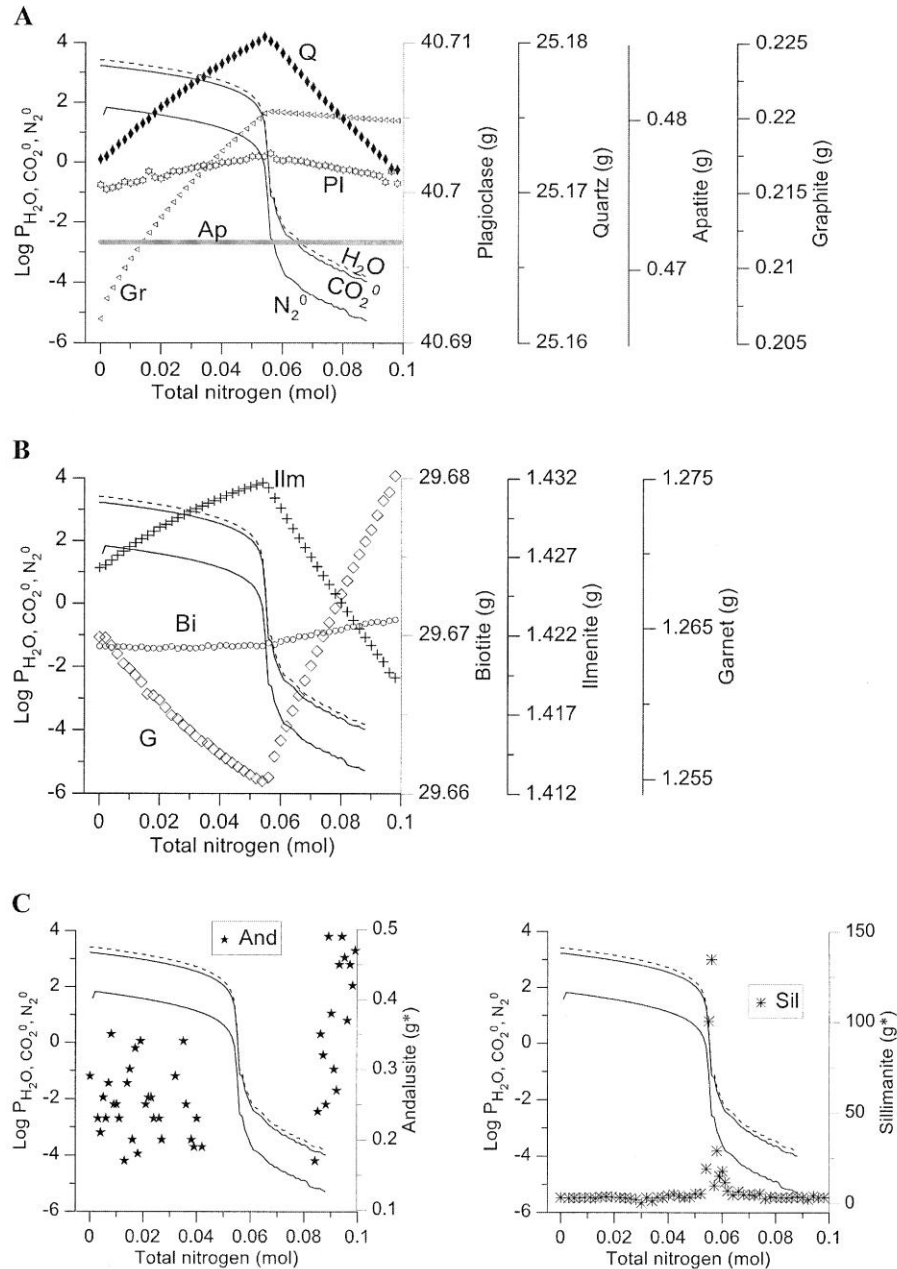


Рисунок 3. Изменение массы минералов в зависимости от состава флюида в парагенезисе плагиоклаз (Pl) – биотит (Bi) – ильменит (Ilm) – гранат (G) – апатит (Ap) – графит (Gr) – силлиманит (Sil) – андалузит (And) при 600°C и 4.4 кбар. Флюид в равновесии с минеральной ассоциацией в образце массой 100 г.

Сплошные и тонкие пунктирные линии показывают парциальные давления H_2O , CO_2 и N_2 в водной фазе. g^* - $\text{г} \cdot 10^{-6}$.

Раздел 3. Клатрасилы как индикаторы химических форм серы в среде минералообразования

Проведено исследование модификаций лазурита из Прибайкалья и Памира методами РФЭС и термического анализа. Установлены значительные различия в характере выделения воды, а также восстановление форм серы при ионном травлении Ag^+ . Показано, что наиболее устойчив при этом кубический лазурит с несоразмерной трехмерной модуляцией структуры (рис. 4). Сделано предположение, что именно эта модификация может сохранять информацию о присутствовавших во флюидной фазе формах серы (сложных анионов, ион-радикалов).

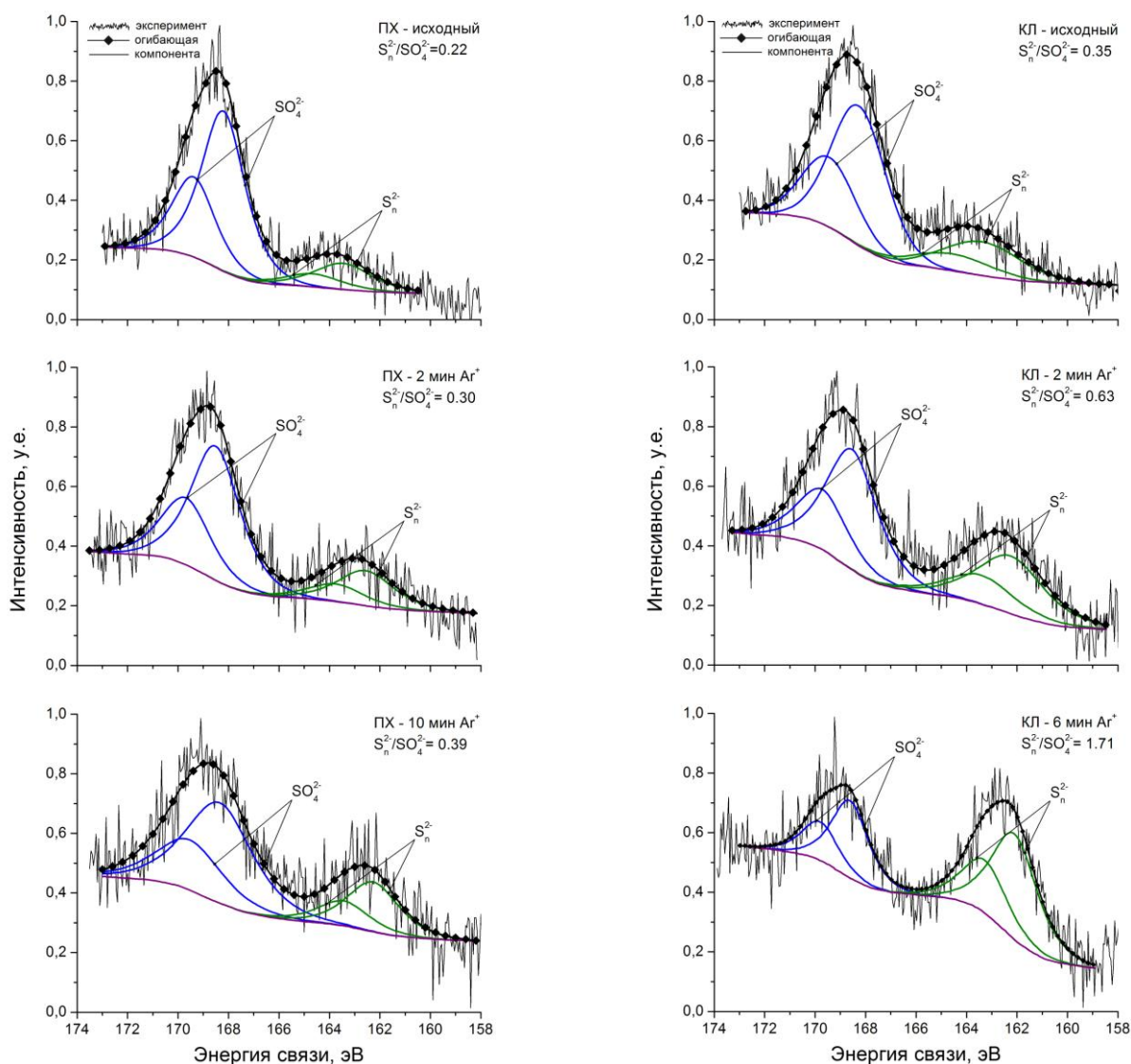


Рисунок 4. Рентгеновские фотоэлектронные спектры S 2p Прибайкальского лазурита (ПХ) и Памирского лазурита (КЛ).

Ионное травление вызывает небольшое восстановление S сульфат-иона до полисульфид-иона в ПХ и значительное – в КЛ.

Раздел 4. Типоморфизм и типохимизм поверхности самородного золота

Методами РФЭС, ОЭС, РСМА и СЭМ-ЭДС установлено, что самородное золото месторождения, относящегося к эпитермальной золото-серебряной формации руд, содержит окисленное золото со степенью окисления Au(I). Тонкий слой (~15 нм) с повышенными содержаниями Ag и S и находящийся под ним SiO₂ – содержащий слой толщиной ~30-60 нм играют защитную роль, обеспечивая сохранность сульфидов серебра и золота в поверхностных частях зерен AuAg в окислительных условиях. Богатые серой краевые участки частиц самородного золота (рис.5) имеют переменный состав, что говорит о существовании твердых растворов Ag_{2-x}Au_xS либо (при недостатке серы) - агломератов кластеров Ag_nAu_mS [15].

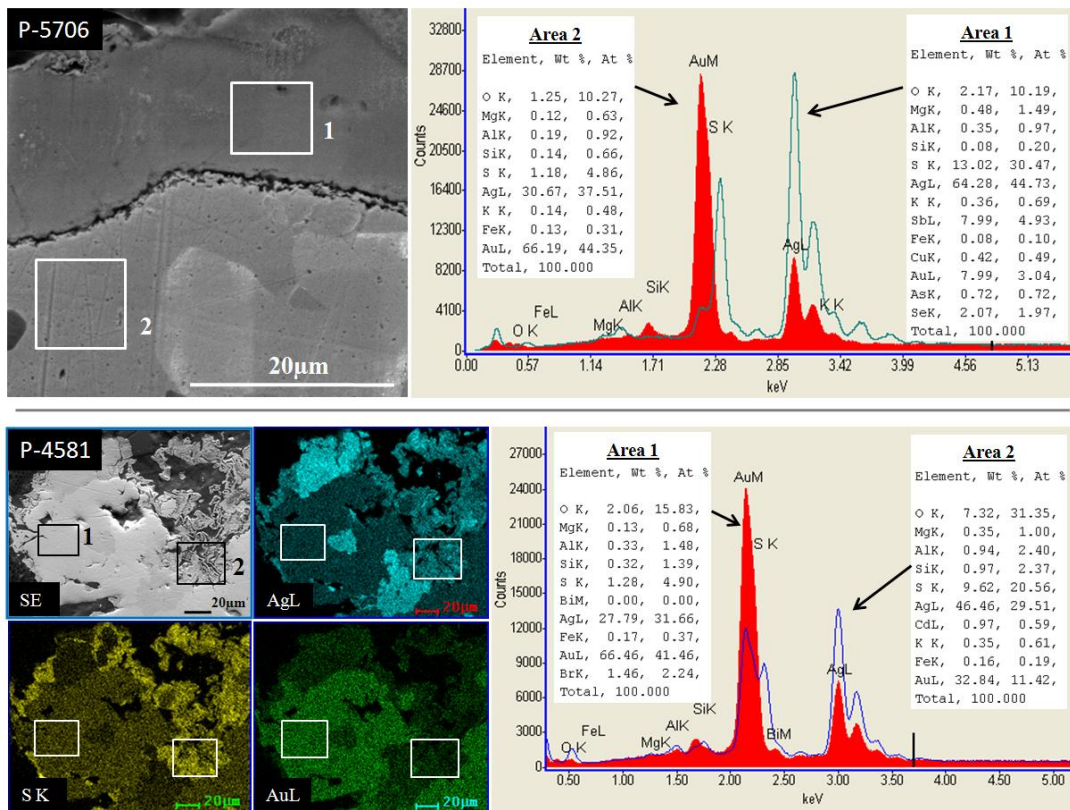


Рисунок 5. Строение зерен самородного золота в образцах из месторождения Кварцевая Сопка (Северо-Восток РФ) с повышенными содержаниями серы.

Изображения во вторичных электронах, в рентгеновских лучах элементов (образец P-4581), рентгеновские энергетические спектры элементов, составы выделенных участков.

Заключение

Основная цель исследований по проекту состоит в том, чтобы объяснить наблюдаемое в природных минералах соотношение химических элементов, характер их распределения, учитывая при этом такие «неклассические» факторы как поверхность, дефекты структуры, нано- и микроразмерные неоднородности кристаллов, выявить фундаментальные закономерности процессов кристаллизации и распределения элементов в многофазных системах, представленных реальными кристаллами и моделирующими природные минеральные парагенезисы. В рамках выполнения задач, поставленных на 2017 г., были завершены исследования двойственности коэффициентов распределения благородных металлов (БМ) во флюидно-минеральных системах. Природа явления связана с выявленным нами особым механизмом роста кристалла в высокотемпературных гидротермальных растворах – роста посредством неавтономной поверхностной фазы (Таусон и др. – Кристаллография, в печати). Выполнены опыты по распределению Au в гематите и Pt в магнетите и пирите, результаты которых позволили создать достаточно полную картину этого явления и количественно охарактеризовать оба коэффициента, относящихся к структурной и поверхностно-связанной формам БМ. Использование полученных D^{cmp} и определение содержаний структурных форм БМ в природных минералах дает возможность оценить содержания БМ в рудообразующих растворах. Установлено, что в отсутствие серы, образование оксидов железа и шпинелей в гидротермальных системах является мощным фактором разделения Ni и Cu, в отличие от их совместной геохимической истории на сульфидных медно-никелевых месторождениях. Содержания микроэлементов группы Fe на естественных поверхностях (гранях) кристаллов магнетита и гематита значительно превышают объемные, что дает существенный вклад в среднее значение концентрации микроэлемента, даже если толщина обогащенной примесями поверхностной фазы мала (порядка 300 нм). В составе концентрирующей примеси поверхностной фазы присутствуют двух- и трехвалентное железо, а также гидроксил-ион. Определены коэффициенты распределения лантаноидов в системе Fe-слюда – КПШ – кальсилит. Коэффициенты распределения большинства лантаноидов свидетельствуют об их фракционировании в Fe-слюдю. Эта тенденция слабо проявлена для средних, но вполне четко в случае тяжелых РЗЭ. Она является следствием возрастания содержаний тяжелых РЗЭ в слюде при их относительном постоянстве в калишпате и кальсилите. Методом минимизации потенциала Гиббса промоделированы флюидно-минеральные взаимодействия в 13-компонентной системе для условий амфиболитовой фации метаморфизма. Установлены свойства двухфазного флюида, вызванного присутствием азота. Присутствие такого инертного

компонента, как азот, способно влиять на флюид, вызывая небольшое, в количественном отношении, перераспределение минеральных фаз. Проведено исследование модификаций лазурита из Прибайкалья и Памира методами РФЭС и термического анализа. Установлены значительные различия в характере выделения воды, а также восстановление форм серы при ионном травлении Ag^+ . Показано, что наиболее устойчив при этом кубический лазурит с несоразмерной трехмерной модуляцией структуры; именно эта модификация может сохранять информацию о присутствовавших во флюидной фазе формах серы (сложных анионов, ион-радикалов). Определены особенности типоморфизма и типохимизма поверхности самородного золота. Самородное золото месторождения, относящегося к эпиптермальной золото-серебряной формации руд, содержит окисленное золото со степенью окисления Au (I). Тонкий слой (~15 нм) с повышенными содержаниями Ag и S и находящийся под ним SiO_2 – содержащий слой толщиной ~30-60 нм играют защитную роль, обеспечивая сохранность сульфидов серебра и золота в поверхностных частях зерен AuAg в окислительных условиях. Богатые серой краевые участки частиц самородного золота имеют переменный состав, что говорит о существовании твердых растворов $Ag_{2-x}Au_xS$ либо (при недостатке серы) - агломератов кластеров Ag_nAu_mS .

Список использованной литературы

1. Chivers T., Elder P.J.W. Ubiquitous trisulfur radical anion: fundamentals and applications in material science, electrochemistry, analytical chemistry and geochemistry / T. Chivers, P.J.W. Elder // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. - № 14. – P. 5996-6005.
2. Pokrovski G.S., Kokh M.A., Guillaume D., Borisova A.Y., Gisquet P., Hazemann J.-L., Lahera E., Net W.D., Proux O., Testemale D., Haigis V., Jonchiere R., Seitsonen A.P., Ferlat G., Vuilleumier R., Saitta A.M., Boiron M.-Ch., Dubessy J. Sulfur radical species form gold deposits on Earth / G.S. Pokrovski, M.A. Kokh, D. Guillaume, A.Y. Borisova, P. Gisquet, J.-L. Hazemann, E. Lahera, W.D.Net, O. Proux, D. Testemale, V. Haigis, R. Jonchiere, A.P. Seitsonen, G. Ferlat, R. Vuilleumier, A.M. Saitta, M.-Ch. Boiron, J. Dubessy // *PNAS.* – 2015. – V. 112. - № 44. – P. 13484-13489.
3. Таусон В.Л., Сапожников А.Н., Шинкарева С.Н., Лустенберг Э.Е. Индикаторные свойства лазурита как представителя семейства клатрасилов /В.Л.Таусон, А.Н.Сапожников, С.Н.Шинкарева, Э.Е.Лустенберг // *Доклады АН.* – 2011. – Т. 441. - № 6. – С. 800-805.
4. Larsen R.B. The distribution of rare-earth elements in K-feldspar as an indicator of petrogenetic processes in granitic pegmatites: examples from two pegmatite fields in Southern Norway / R.B. Larsen // *Can. Mineral.* - 2002. - V. 40. - P. 137-151.
5. Hulsbosch N., Hertogen J., Dewaele S., Andre L., Muchez P. Alkali metal and rare earth element evolution of rock-forming minerals from the Gatumba area pegmatites (Rwanda): Quantitative assessment of crystal-melt fractionation in the regional zonation of pegmatite groups / N. Hulsbosch, J. Hertogen, S. Dewaele, L. Andre, P. Muchez // *Geochim. Cosmochim. Acta.* - 2014.- V. 132. - P. 349-374.
6. Bottrell S.H., Carr L.P., Dubessy J. A nitrogen-rich metamorphic fluid and co-existing minerals in slates from North Wales / S.H. Bottrell, L.P. Carr, J. Dubessy // *Mineral. Mag.* – 1988. – V.52. – P. 451-457.
7. Palyanova G., Karmanov N., Savva N. Sulfidation of native gold / G. Palyanova, N.Karmanov, N.Savva // *Am. Mineral.* – 2014. – V. 99. – P.1095-1103.
8. Nefedov V.I., Salyn Ya.V., Makeev V.A., Zelenov V.I. Surface composition of native gold and Ag/Au alloys / V.I. Nefedov, Ya.V. Salyn, V.A. Makeev, V.I. Zelenov // *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* – 1981. – V. 24. – P. 11-17.
9. Таусон В.Л., Липко С.В., Арсентьев К.Ю., Михлин Ю.Л., Бабкин Д.Н., Смагунов Н.В., Пастушкова Т.М., Воронова И.Ю., Белозерова О.Ю. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал-гидротермальный раствор». IV. Платина и серебро в пирите / В.Л.Таусон, С.В.Липко, К.Ю.Арсентьев, Ю.Л.Михлин, Д.Н.Бабкин,

Н.В.Смагунов, Т.М.Пастушкова, И.Ю.Воронова, О.Ю.Белозерова // Геохимия. - 2017. - № 9. - С. 759-781.

10. Iton E.S., Eugster H.P. Base metal exchange between magnetite and a chloride-rich hydrothermal fluid / E.S. Iton, H.P. Eugster // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1989. – V.53. – P. 291-301.

11. Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Липко С.В., Лустенберг Э.Е., Пархоменко И.Ю., Пастушкова Т.М., Логинов П.Б., Логинов Б.А. Распределение тяжелых металлов (Hg, Cd, Pb) между сфалеритом и гидротермальным раствором и типохимизм поверхности сфалерита (данные РФЭС, ОЭС, АСМ) / В.Л.Таусон, Д.Н. Бабкин, С.В.Липко, Э.Е.Лустенберг, И.Ю.Пархоменко, Т.М.Пастушкова, П.Б.Логинов, Б.А.Логинов // *Геохимия.* - 2010.- № 1. - С. 101-112.

12. Mayanovic R.A., Anderson A.J., Bassett W.A., Chou I.-M. Steric hindrance and the enhanced stability of light rare-earth elements in hydrothermal fluids / R.A. Mayanovic, A.J. Anderson, W.A. Bassett, I.-M. Chou // *Am. Mineral.* - 2009. - V. 94. - P. 1487-1490.

13. Suvorova L.F., Kaneva E.V., Lipko S.V., Tauson V.L., Taroev V.K., Kashaev A.A. REE distribution between ferrous mica, K-feldspar and kalsilite at 500°C and 1 kb in KOH solution / L.F. Suvorova, E.V. Kaneva, S.V. Lipko, V.L. Tauson, V.K. Taroev, A.A. Kashaev // *Experiment in Geosciences.* - 2017. - V. 23. - № 1. - P. 104-107.

14. Artimenko M.V. Two-phase fluid induced by N₂ in metamorphic rocks / M.V. Artimenko // *Chemical Geology.* - 2017. - V. 475. - P. 40-51.

15. Tauson V.L., Kravtsova R.G., Makshakov A.S., Lipko S.V., Arsent'ev K.Yu. Contrasting surficial composition of native gold from two types of gold ore deposits / V.L. Tauson, R.G. Kravtsova, A.S. Makshakov, S.V. Lipko, K.Yu. Arsent'ev // *Minerals.* 2017. - V. 7. - № 8. - Art.142. - P.[1-16].

Приложение А

Перечень статей, опубликованных по тематике проекта в 2017 г. в соответствии с государственным заданием

1. Артименко М.В. Субсолидусная сегрегация кварца при метаморфической дифференциации в метаосадочных породах / М.В.Артименко // Доклады АН. – 2017. - Т. 475 - № 5 - С. 551-553.
2. Кравцова Р.Г., Таусон В.Л., Пальянова Г.А., Макшаков А.С., Павлова Л.А. Особенности состава самородного серебра золото-серебряного месторождения Роговик (Северо-Восток России) / Р.Г. Кравцова, В.Л. Таусон, Г.А. Пальянова, А.С. Макшаков, Л.А. Павлова // Геол. руд. месторожд. - 2017. - Т. 59. - № 5. - С. 385-400.
3. Таусон В.Л., Липко С.В., Арсентьев К.Ю., Михлин Ю.Л., Бабкин Д.Н., Смагунов Н.В., Пастушкова Т.М., Воронова И.Ю., Белозерова О.Ю. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал-гидротермальный раствор». IV. Платина и серебро в пирите / В.Л.Таусон, С.В.Липко, К.Ю.Арсентьев, Ю.Л.Михлин, Д.Н.Бабкин, Н.В.Смагунов, Т.М.Пастушкова, И.Ю.Воронова, О.Ю.Белозерова // Геохимия. - 2017. - № 9. - С. 759-781.
4. Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Липко С.В. Коэффициенты сокристаллизации Cr, V и Fe в рудных гидротермальных системах по экспериментальным данным / В.Л. Таусон, Н.В. Смагунов, С.В. Липко // Геология и геофизика. - 2017. - Т. 58. - № 8. - С.1191-1199.
5. Artimenko M.V. Two-phase fluid induced by N₂ in metamorphic rocks / M.V.Artimenko // Chemical Geology. - 2017. - V. 475. - P. 40-51.
6. Lipko S.V., Tauson V.L., Balakleyskiy N.S., Shermetova M.A., Loginov B.A. Surficial non-autonomous phase formation conditions and their effect on distribution of Pt and Pd in multi-component hydrothermal systems / S.V. Lipko, V.L. Tauson, N.S. Balakleyskiy, M.A. Shermetova, B.A. Loginov // Experiment in Geosciences. 2017. V. 23. № 1. P. 171-174.
7. Sapozhnikov A.N., Kaneva E.V., Suvorova L.F., Levitsky V.I., Ivanova L.A. Sulfhydrylbystrite, Na₅K₂Ca(Al₆Si₆O₂₄)(S₅)(SH), a new mineral with the LOS framework, and re-interpretation of bystrite: Cancrinite-group minerals with novel extra-framework anions / A.N. Sapozhnikov, E.V. Kaneva, L.F. Suvorova, V.I. Levitsky, L.A. Ivanova // Mineral. Mag. – 2017. - V. 81. - № 2. - P. 383-402.
8. Suvorova L.F., Kaneva E.V., Lipko S.V., Tauson V.L., Taroev V.K., Kashaev A.A. REE distribution between ferrous mica, K-feldspar and kalsilite at 500°C and 1 kb in KOH solution / L.F. Suvorova, E.V. Kaneva, S.V. Lipko, V.L. Tauson, V.K. Taroev, A.A. Kashaev // Experiment in Geosciences. - 2017. - V. 23. - № 1. - P. 104-107.

9. Tauson V.L., Kravtsova R.G., Makshakov A.S., Lipko S.V., Arsent'ev K.Yu. Contrasting surficial composition of native gold from two types of gold ore deposits / V.L. Tauson, R.G. Kravtsova, A.S. Makshakov, S.V. Lipko, K.Yu. Arsent'ev // Minerals. 2017. - V. 7. - № 8. - Art.142. - P.[1-16].

Приложение Б

Копия плана НИР по данной теме-проекту

2017 г. Изучение причин и механизмов фракционирования элементов в геохимических процессах. Получение коэффициентов сокристаллизации элементов в минералах систем, важных для понимания процессов рудообразования, и на этой основе разработка метода оценки состава рудообразующих флюидов. Разработка индикаторов присутствия в среде минералообразования сложных анионов и ион-радикалов.