

Министерство науки и высшего образования РФ  
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  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 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, этап 2)

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

Шифр программы: IX.125.3  
Шифр темы: 0350-2016-0025

Руководитель темы г.н.с.,  
доктор химических наук \_\_\_\_\_

В.Л.Таусон

Иркутск 2019

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель  
темы, д-р химических наук

В.Л. Таусон

\_\_\_\_\_

Ответственные исполнители темы:

кандидат химических наук

Н.В. Смагунов (раздел 1, п.  
1.2)

\_\_\_\_\_

кандидат химических наук

С.В. Липко (раздел 2, п.  
2.2)

\_\_\_\_\_

доктор химических наук

В.Л. Таусон (раздел 1,  
п.1.1, раздел 2, п.2.1,  
введение, заключение)

\_\_\_\_\_

доктор химических наук

В.В.Акимов (раздел 2, п.  
2.3)

\_\_\_\_\_

кандидат геолого-  
минералогических наук

А.Н.Сапожников (раздел 3)

\_\_\_\_\_

УДК 549.01.08:[53+54

## Реферат

Отчет включает 26 стр., 6 илл., 10 лит. ист., 3 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, наночастицы, редкоземельные элементы, поверхность, сокристаллизация, минералы, сульфиды, оксиды, группа содалита.

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 микроразмерные неоднородности кристаллов, выявить фундаментальные закономерности процессов кристаллизации и распределения элементов в многофазных системах, представленных реальными кристаллами и моделирующими природные минеральные парагенезисы.

Задачи на 2018 г.:

Получить численные значения коэффициентов сокристаллизации изоморфных элементов (включая парные коэффициенты, относящиеся к многокомпонентным системам), в рудных минералах переменного состава, и на этой основе выполнить оценки содержаний элементов в рудообразующих флюидах, эволюции их состава на рудных месторождениях. Изучить влияние механизма роста и кристаллических несовершенств на образование фаз и распределение малых и редких элементов, включая благородные металлы (БМ) и редкоземельные элементы (РЗЭ), в многокомпонентных флюидно-минеральных системах. Изучить условия образования и сохранения ион-радикалов в структурах минералов группы содалита.

По составу пирита оценены содержания БМ (Au, Ag, Pt) в рудообразующих флюидах на золоторудных месторождениях, относящихся к черносланцевой формации. Au во флюиде занимает главенствующее положение, хотя в твердой фазе превалирует Ag. Содержание поверхностных форм значительно выше, чем структурных, особенно для Pt. Определены численные значения парных коэффициентов сокристаллизации ( $D^p$ ) элементов I переходного периода, алюминия и некоторых РЗЭ в магнетите и гематите при 450°C и давлении 1 кбар. Гематит способствует более высокой дифференциации элементов по сравнению с магнетитом, особенно титана по отношению к цинку, ванадия –

к хрому, никеля – к марганцу. Определены  $D^p$  РЗЭ (Ce, Eu, Er, Yb), сокристаллизующихся в магнетите и гематите.  $D^p$  для магнетита несколько выше как для пар легких (Ce/Eu), так и тяжелых (Er/Yb) и «смешанных» отношений. Продемонстрировано применение полученных коэффициентов для установления соотношений элементов в рудообразующем флюиде по составу магнетита. Цинк и марганец определены в качестве главных, Ti и Al – второстепенных, Co, Ni, V и Cr – микрокомпонентов флюида. Рассмотрены следствия участия поверхностных неавтономных фаз (ПНФ) в ростовых процессах в мультикомпонентных гидротермальных системах. Химически модифицированные минеральные поверхности подобны «жестким» темплатам, которые являются субстратом для направленной сборки наночастиц. Сборка наночастиц ПНФ в мезо-кристаллические образования при кристаллизации магнетита сопровождается заметным концентрированием БМ – в 2 и 4 раза для Au и Pt соответственно. Выявлен новый механизм концентрирования БМ в минералах – темплатная сборка наночастиц ПНФ. Проведено исследование поверхности кристаллов магнетита и гематита. Поверхностная сегрегация в форме образования ПНФ дает существенный вклад в среднее значение концентрации микроэлемента. Данные АСМ и СТМ свидетельствуют о наличии нано-зернистого рельефа, существенно увеличивающего реальную поверхность грани, а также о фрактальном характере поверхности и возможности значительного увеличения реальной поверхности по сравнению с топологической.

Изучено поведение наночастиц (НЧ) золота при образовании поверхностных сульфидных микро- и нанофаз на субстратах сульфидных минералов (арсенопирит, халькопирит). Показано, что высокая подвижность и склонность к агрегации «свободных» НЧ Au размером около 5 нм по механизму самосборки исключает возможность их сохранения при образовании сульфидных минералов. В то же время, Au может аккумулироваться на минеральных поверхностях сульфидов в виде микронных частиц  $Au^0$  и кластерных форм, химически связанных в поверхностных сульфидных фазах. Из-за склонности НЧ Au к агрегации их образование в природе в подобных условиях представляется маловероятным.

Уточнение кристаллической структуры триклинного лазурита при низкой температуре (100 К) позволило обнаружить в содалитовой полости его каркаса кольцо из шести атомов сульфидной серы, не зафиксированное ранее при расшифровке структуры минерала по массиву рентгендифракционных данных, полученных при комнатной температуре. Кольцо  $S_6$  не отмечалось ранее в структурах серосодержащих минералов группы содалита.

## Содержание

Введение	7
Раздел 1. Коэффициенты распределения и парные коэффициенты сокристаллизации элементов-примесей и их использование для реставрации химического состава рудообразующих флюидов	9
1.1 Содержания БМ в рудообразующих флюидах золоторудных месторождений черносланцевой формации	9
1.2 Численные значения парных коэффициентов сокристаллизации изоморфных примесей в магнетите и гематите – основа для анализа химического состава формирующих их палеофлюидов	10
Раздел 2. Влияние механизма роста кристаллов и кристаллических несовершенств на образование фаз и распределение малых и редких элементов в многокомпонентных флюидно-минеральных системах	13
2.1 Минеральные поверхности как темплаты для сборки частиц ПНФ и сегрегации микроэлементов-примесей	13
2.2 Поверхностная сегрегация Al и элементов I переходного периода в магнетите и гематите	15
2.3 Наночастицы как потенциально возможная форма нахождения благородных металлов в минералах	18
Раздел 3. Образование и сохранение ион-радикалов в структурах минералов группы содалита	19
Заключение	21
Список использованной литературы	23
Приложение А. Перечень статей, опубликованных по тематике проекта в 2018 г. в соответствии с государственным заданием	24
Приложение Б. Материализация изображений поверхностных микро- и наноструктур с помощью 3D печати	25
Приложение В. Копия плана НИР по данной теме-проекту	26

## 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.

Темплаты - поверхностно-модифицированные объекты, содержащие активные центры, пригодные для селективного осаждения наночастиц

БМ – благородные металлы

РЗЭ – редкоземельные элементы

ЭДС – энергодисперсионная спектрометрия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

АСМ - атомно-силовая микроскопия

СТМ – сканирующая туннельная 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

НЧ – наночастицы

СВАДМ – статистические выборки аналитических данных для монокристаллов (метод разделения структурной и поверхностно-связанной форм элемента)

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

$D^P$  – парный коэффициент сокристаллизации (для химически подобных элементов).

$D_{стр}$  – коэффициент распределения для структурной формы нахождения элемента

$D_{пов}$  – то же, для поверхностной формы элемента

Mt – магнетит,  $Fe_3O_4$

Hm – гематит,  $Fe_2O_3$

## Введение

В соответствии с планом на 2018 г., основные усилия были направлены на получение численных значений коэффициентов сокристаллизации изоморфных элементов (включая парные коэффициенты, относящиеся к химически подобным элементам в многокомпонентных системах), в рудных минералах переменного состава. Парными они считаются потому, что, благодаря близкой химической природе, их отношения в меньшей степени зависят от термодинамических параметров и физико-химических условий в системе, чем в произвольном случае любых элементов. В настоящее время накоплено достаточно много данных по составам минералов гидротермальных месторождений, однако, эти сведения мало востребованы в смысле типохимизма этих минералов по причине отсутствия путей перехода от них к составу рудообразующего флюида. Используя данные по  $D_{Э1/Э2}$  - коэффициентам сокристаллизации элементов Э1 и Э2, можно определить соотношение элементов во флюиде, формировавшем состав минерала. Однако эти величины для гидротермальных систем остаются практически неизвестными. На данном этапе реализации проекта получены первые надежные данные по D элементов I переходного периода, алюминия и ряда редкоземельных элементов в магнетите и гематите, что открывает возможности для интерпретации многочисленных опубликованных данных по составам этих минералов гидротермального генезиса. Магнетит – практически идеальный объект для подобных исследований. Он обладает широкими изоморфными возможностями благодаря двум структурным позициям с координацией IV и VI и способности принимать в структуру элементы в разном валентном состоянии – 2+, 3+, 4+. Магнетит является широко распространенным, можно сказать, вездесущим минералом, его ареал – от мантийных ассоциаций до водопроводных труб. Гематит характерен для окислительных обстановок и является важным продуктом преобразования магнетита в условиях высокого кислородного потенциала. РЗЭ представляют собой широко используемые геохимические индикаторы. Однако до сих пор базирующиеся на них так называемые спайдер-диаграммы не получили должного физико-химического обоснования и объяснения. На данном этапе выполнения проекта предприняты первые шаги к получению их коэффициентов сокристаллизации в магнетите и гематите, что позволит в дальнейшем выйти на содержания РЗЭ в минералообразующих флюидах и понять особенности поведения представителей этого важного индикаторного ряда элементов.

Новое поле исследований открывается в связи с обнаруженным нами явлением участия поверхностных неавтономных фаз (ПНФ) в процессе роста кристаллов в

гидротермальных системах. Граничный слой кристалла малорастворимого минерала, растущего в гидротермальных условиях, химически модифицирован в поверхностную неавтономную фазу. В этом качестве он принимает участие в ростовом процессе, осуществляя ряд важных функций, таких как отбор компонентов при росте кристалла в многофазных ассоциациях, обеспечение устойчивости многофазных парагенезисов минералов с общим химическим компонентом, проявление двойственного характера коэффициентов распределения, вызванное разными свойствами объема кристалла и ПНФ, образование в минералах нано- и микровключений необычного состава, пространственное упорядочение нано- и микрочастиц при их ориентированной агрегации на грани растущего кристалла, концентрирование в поверхностном слое полезных компонентов, прежде всего благородных металлов (БМ), несовместимых в большинстве минеральных матриц, и существование «скрытой» металлоносности, связанное с присутствием БМ в составе ПНФ или, образующихся в результате их эволюции, поверхностных нано- и микровключений [1, 2]. В представленном отчете минеральные поверхности рассматриваются как темплаты для сборки частиц ПНФ и сегрегации микроэлементов-примесей. Нам удалось выяснить, что поверхностная сегрегация в форме образования ПНФ может существенно влиять на среднее значение концентрации микроэлемента. Выяснены условия существования наночастиц (НЧ) и других форм золота на поверхностях сульфидных минералов. В последнее время НЧ приобретают все большую популярность, особенно у зарубежных исследователей, в качестве едва ли основных носителей так называемого «невидимого» золота и других БМ, но их роль и свойства в реальных минеральных системах экспериментально почти не изучены.

Завершает отчет материал исследования содалитовых минералов как клатрасилов, то есть силикатов с большими структурными полостями, способными вмещать крупные клатратные группировки, ион-радикалы и молекулы, и таким образом, быть индикаторами существования таких частиц в минералообразующей среде. Использование типоморфизма и типохимизма лазурита и его модификаций (минералов группы содалита) для получения информации о физико-химических условиях и составе среды минералообразования представляется столь же перспективным, сколько и малоизученным. Основные вопросы в том, какие частицы могут захватываться в полости, а также в сохранности информации, характере и условиях внутрикристаллических реакций, ведущих к ее потере.



**Раздел 1. Коэффициенты распределения и парные коэффициенты  
сокристаллизации элементов-примесей и их использование для реставрации  
химического состава рудообразующих флюидов**

*1.1 Содержания БМ в рудообразующих флюидах золоторудных месторождений черносланцевой формации*

Полученные авторами экспериментально коэффициенты распределения благородных металлов (БМ - Au, Ag, Pt) в системе пирит – гидротермальный раствор (флюид) и аналитическая технология разделения структурной и поверхностно-связанной форм элемента СВАДМ (статистические выборки аналитических данных для монокристаллов) впервые применены для оценки содержаний БМ в рудообразующих флюидах по составу пирита на золоторудных месторождениях, относящихся к черносланцевой формации [1, 2]. Как видно из табл. 1, Au во флюиде занимает главенствующее положение среди трех БМ, хотя в твердой фазе превалирует Ag. Содержание поверхностных форм значительно выше, чем структурных, особенно это характерно для Pt. Изучение «скрытой» металлоносности на золоторудных месторождениях позволяет установить формы присутствия платиноидов, что существенно дополняет круг известных платиноносных рудных формаций и способно повысить ценность добываемого сырья на месторождениях, где платиноиды сопутствуют золотому оруденению.

Таблица 1. Оценка содержания благородных металлов в рудообразующем флюиде по составу пирита

Месторождение	Число проанализ. кристаллов	Элемент	Содержание в пирите, г/т		C <sup>aq</sup> , содерж. в р-ре, г/т	(Au/Ag) <sup>aq</sup>	(Au/Pt) <sup>aq</sup>
			Стр.	Пов.			
Дегдекан (Сев.-Вост. РФ)	95	Au	0.21	0.53	2.1	Не опр.	21
	92	Pt	2.0	7.1	0.1		
То же	67	Au	0.13	1.1	1.3	14.4	5.4
	67	Ag	122	195	0.09		
	34	Pt	5.1	102	0.24		
Красное (Вост. Сибирь)	80	Au	0.04	0.36	0.4	6.7	4.0
	80	Ag	78	86	0.06		
	78	Pt	2.2	16	0.1		
То же	86	Au	0.11	0.25	1.1	27.5	7.3
	87	Ag	62	189	0.04		
	72	Pt	3.2	37	0.15		
Наталка (Сев.-Вост. РФ)	80	Au	0.29	1.37	2.9	9.7	1.6
	80	Ag	448	800	0.3		
	79	Pt	37	189	1.8		
Золотая Речка (Сев.-Вост. РФ)	66	Au	3.4	6.3	34	(12.6)	56.7
	66	Ag	3750		(2.7)		
	65	Pt	12.0	259	0.6		

Примечание – Для пирита Золотой Речки отсутствует размерная зависимость содержания Ag, что не позволяет выделить структурную составляющую.

1.2 Численные значения парных коэффициентов сокристаллизации изоморфных примесей в магнетите и гематите – основа для анализа химического состава формирующих их палеофлюидов

Выполнены исследования методами ААС, РСМА, ЛА-ИСП-МС продуктов проведенных опытов по сокристаллизации элементов I переходного периода в магнетите и гематите. Определены численные значения парных коэффициентов сокристаллизации (табл. 2). Парными мы называем коэффициенты для изоморфных элементов-примесей близкой химической природы, например, относящихся к одному периоду или к одной группе Периодической системы элементов. Они в меньшей степени зависят от термодинамических параметров и химических условий в системе, чем в произвольном случае любых элементов. Более того, если накопить достаточное количество данных по ним, можно выйти на сами эти параметры, решая переопределенную систему уравнений сокристаллизации.

Таблица 2. Значения парных коэффициентов сокристаллизации некоторых элементов I переходного периода в магнетите (Mt) и гематите (Hm) при 450°C и давлении 1 кбар

Коэффициент	Ni/Co	Co/Mn	Ni/Mn	V/Cr	Ti/Zn
$D^p_{Mt}$	19	18	333	6	8
$D^p_{Hm}$	33	60	2000	81	10000

По данным табл.2, гематит способствует более высокой дифференциации элементов по сравнению с магнетитом, особенно это касается титана по отношению к цинку, ванадия – к хрому, никеля – к марганцу, в меньшей степени – кобальта к марганцу. Воспроизводимость парных коэффициентов сокристаллизации оставляет желать лучшего, во многих случаях коэффициент вариации превышает 100%. Относительно более постоянны результаты для Ni, Co и Mn в магнетите, которые характеризуются меньшими дисперсиями  $D^p$  по сравнению с другими элементами и могут быть рекомендованы в качестве индикаторов состава минералообразующих флюидов. В пользу устойчивости поведения Co и Ni говорит и факт непротиворечивости данных по этим элементам для магнетита и никелевой шпинели, сильно отличающихся по составу.

Другие элементы более восприимчивы к условиям среды и составу системы. Из полученных данных можно также заключить, что окисление Mt и его переход в Hm в

гидротермальной среде вызовет высвобождение Co, Ni, Zn, Mn и Cr, практически не повлияет на поведение Cu, Al и V, и будет способствовать поглощению твердой фазой Ti [3, 4]. В настоящее время накоплено достаточно много данных по составам магнетита и гематита различного генезиса, однако, эти сведения мало востребованы по причине отсутствия путей перехода от них к составу рудообразующего флюида. В качестве примера мы проанализировали данные по одному месторождению; используя полученные  $D_{Me/Fe}$ , вычислили соотношения элементов во флюиде, формировавшем состав магнетита на железорудном с сульфидами (главным образом, пиритом и пирротинном) месторождении Сіhai (Тянь-Шань, Северо-Запад Китая) [5]. Результаты по 6 пробам приведены в табл. 3. При ее рассмотрении можно сделать вывод, что Mn и Zn в растворах присутствуют в сопоставимых концентрациях ( $Zn/Mn \sim 1.3$ ), и являются основными компонентами флюида, составляя примерно 1/3 содержания Fe. К макрокомпонентам флюида, возможно, относится и Cu, которая определена лишь в одной пробе. Второстепенные элементы флюида – Ti и Al – составляют сотые и тысячные доли содержания Fe. Микроэлементы флюида можно разделить на две группы: Co и Ni составляют десяти- и стотысячные доли содержания Fe, V и Cr – миллионные доли.

Таблица 3. Атомные отношения  $(Me/Fe)^{at}$ , рассчитанные по полученным  $D_{Me/Fe}$  и данным ЛА-ИСП-МС магнетитов магматогенно-гидротермального месторождения Сіhai (Тянь-Шань, СЗ Китая)

<b>Главные компоненты</b>			
(содержания сопоставимы по порядку величины с Fe)			
Zn	Mn	(Cu?)	
$0.41 \pm 0.06$	$0.32 \pm 0.06$	0.13	
<b>Второстепенные</b>			
Ti		Al	
$(5.2 \pm 2) \cdot 10^{-2}$		$(5.2 \pm 1.2) \cdot 10^{-3}$	
<b>Микрокомпоненты флюида</b>			
Co	Ni	V	Cr
$(5.8 \pm 0.6) \cdot 10^{-4}$	$(2.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	$(8.5 \pm 3) \cdot 10^{-6}$	$(6.0 \pm 0.8) \cdot 10^{-6}$

Примечание – Медь обнаружена в единственной пробе.

Парные  $D$  двух легких (Ce, Eu) и двух тяжелых (Er, Yb) редкоземельных элементов (РЗЭ), полученные при аналогичных параметрах опыта с теми же фазами (магнетитом и гематитом), представлены в табл. 4. Синтез проводили в 5 и 10%-ных растворах хлорида аммония с использованием внутреннего пробоотбора. Анализ растворов в ловушках и кристаллов выполнен методами ИСП-МС и ЛА-ИСП-МС [1].

Таблица 4. Значения парных  $D$  РЗЭ в магнетите и гематите при 450°C и 1 кбар в растворах хлорида аммония

$C_{\text{NH}_4\text{Cl, мас.}\%}$	Коэффициент	Ce/Eu	Er/Yb	Ce/Yb	Eu/Er
5	$D^p_{Mt}$	0.48	0.62	0.06	0.21
10	То же	0.45	0.38	0.04	0.23
5	$D^p_{Hm}$	0.27	0.33	0.02	0.21
10	То же	0.05	0.34	0.0014	0.08

Более стабильные результаты получены для магнетита, что позволяет рекомендовать их для оценки содержаний этих элементов в магнетит-образующих флюидах. Заметим, что эти данные относятся к структурным формам РЗЭ, поскольку только они адекватно отражают состав кристаллизационной среды, подчиняясь законам распределения элементов. Содержание РЗЭ в поверхностных формах превышает содержание в структурных формах почти на 2 порядка величины, хотя значения  $D^p_{нов}$  отличаются от  $D^p_{стр}$  не очень сильно. Это говорит о существовании эффекта маскировки, когда обе переменных примерно в равной мере повышены, а их отношение меняется слабо. Данный эффект необходимо учитывать при изучении распределения элементов с помощью валовых методов анализа, особенно если исследуются мелкокристаллические и дисперсные минералы.

## **Раздел 2. Влияние механизма роста кристаллов и кристаллических несовершенств на образование фаз и распределение малых и редких элементов в многокомпонентных флюидно-минеральных системах**

### *2.1 Минеральные поверхности как темплаты для сборки частиц ПНФ и сегрегации микроэлементов-примесей*

Рассмотрены следствия участия поверхностных неавтономных фаз (ПНФ) в ростовых процессах в мультикомпонентных гидротермальных системах [2]. Формирование нано- и микровключений фаз необычного состава, отличающегося от матрицы кристалла, объясняется двумя механизмами. Первый представляет собой агрегацию наноразмерных частиц ПНФ предпочтительно на дефектах поверхности, т.е. активных центрах, пригодных для селективного осаждения и агрегации наночастиц [6]. Химически модифицированные минеральные поверхности подобны «жестким» темплатам (templates), которые являются удобным субстратом для направленной сборки наночастиц. Ранее такой механизм демонстрировали на примере пирита и темплатных поверхностей граней куба с выходами дефектов упаковки [7]. Такой же эффект проявляется на кристаллах магнетита, синтезированных в присутствии благородных металлов (БМ).

На рис.1 показан пример агрегации наночастиц с образованием плоских треугольных кристаллов на поверхности хорошо ограненного монокристалла магнетита. Микрочастицы близки по составу к магнетиту, но содержат гидроксил-ион и металлические примеси, в частности, повышенные концентрации платиноидов (Pt, Pd), которые согласно данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) присутствуют в двух формах – нейтральной и двухвалентной. Изучение методом сканирующей электронной спектроскопии с энергодисперсионной спектрометрией (СЭМ-ЭДС) позволяют утверждать, что сборка наночастиц ПНФ в мезокристаллические образования сопровождается заметным концентрированием БМ – в 2 и 4 раза для Au и Pt соответственно (рис.1).

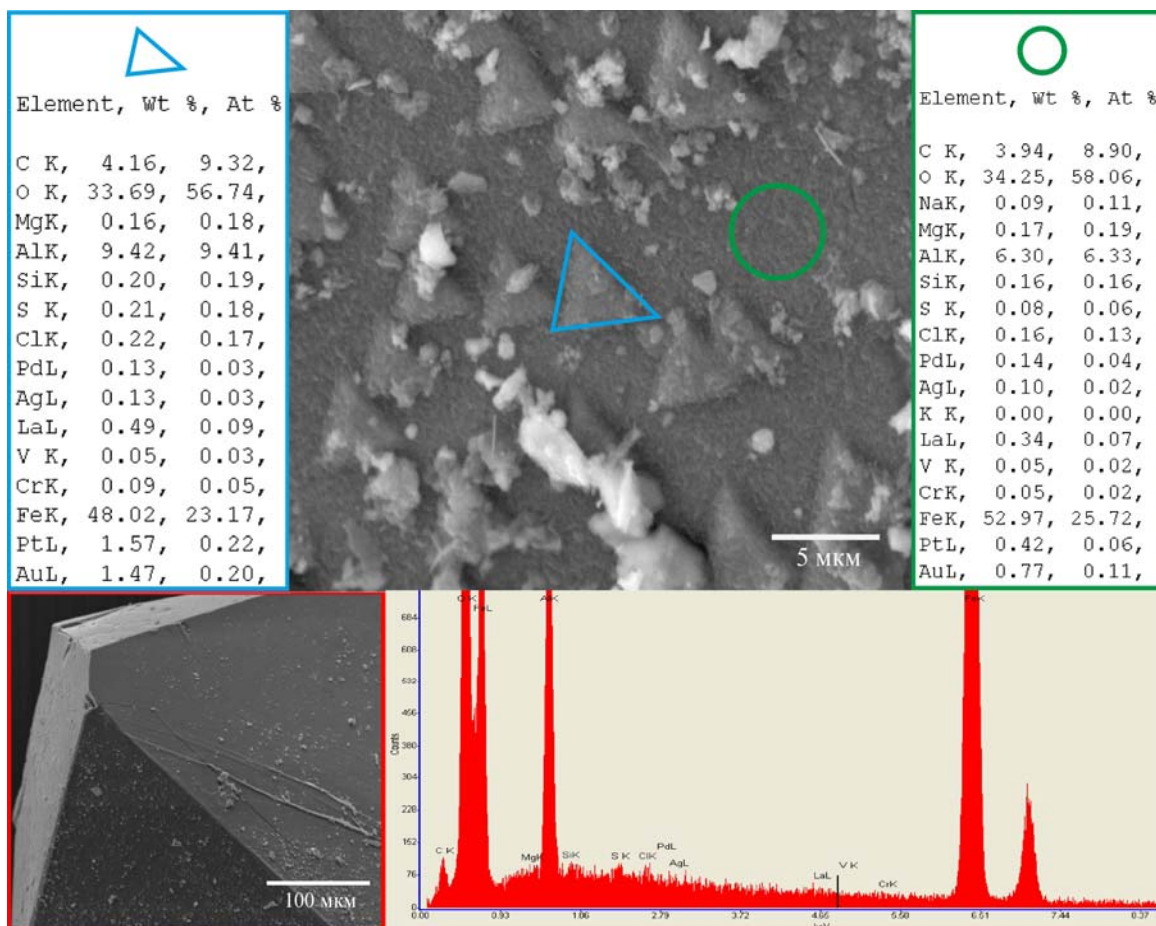


Рисунок 1. Агрегация наночастиц на поверхности монокристалла магнетита. СЭМ-ЭДС. Гидротермальный синтез, 500°C, 1 кбар.

Таким образом, выявляется новый механизм концентрирования БМ в минералах – как следствия темплатной сборки наночастиц ПНФ.

Второй механизм связан с тем, что вещество примеси может поступать из-под поверхности по путям облегченной диффузии (дислокационным скоплениям, порам, трещинам и др.) при трансформации в матричную фазу внутреннего (прилегающего к ней) слоя ПНФ. При этом несовместимые с матрицей примеси выделяются в той или иной форме. Это можно видеть на рис.2 на примере Ag-содержащего пирита, синтезированного в системе FeS<sub>2</sub>-Ag-Pt-As при 500°C и давлении 1 кбар.

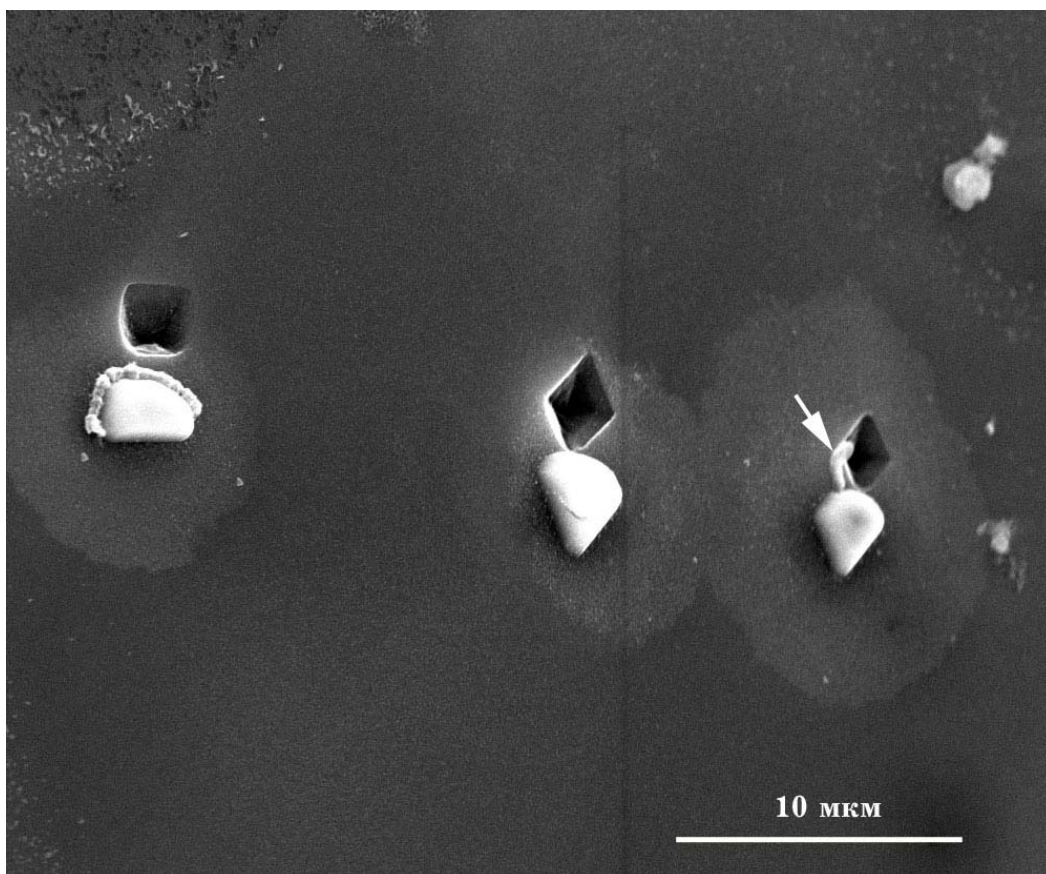


Рисунок 2. Мезокристаллическая фаза на основе нестехиометрического сульфида серебра отражает симметрию дислокационных ямок травления. Пирит. СЭМ. Стрелкой показан «жгут», соединяющий кристалл с ямкой.

Форма кристаллов фазы примеси  $Ag_{1.7}S$  вблизи кристаллографических ямок травления отражает их симметрию, часто видны «шнур» из вещества микрофазы вследствие его транспорта по дислокационному каналу (рис. 2).

На основании результатов этих исследований можно прийти к выводу о том, что микровключения в минералах и особенно на их поверхности могут не отражать адекватно состав маточного раствора. Также для минералогии как науки важно, что в связи с ее переходом на все более низкий уровень размера объектов появляется опасность принять подобным образом сформировавшиеся мезокристаллические фазы за новые минеральные виды.

### *2.2 Поверхностная сегрегация Al и элементов I переходного периода в магнетите и гематите*

Установленный ранее факт расхождения данных валовых и локальных методов анализа кристаллов магнетита и гематита по ряду элементов получил объяснение при детальном исследовании их поверхности методами ЛА-ИСП-МС и СЭМ (АСМ+СТМ) [3,

4]. Результаты послойного ЛА-ИСП-МС анализа при 6 проходах лазера (рис.3) показывают, что первые 2-3 прохода обнаруживают заметно более высокие содержания элементов, чем в объеме (пунктир).

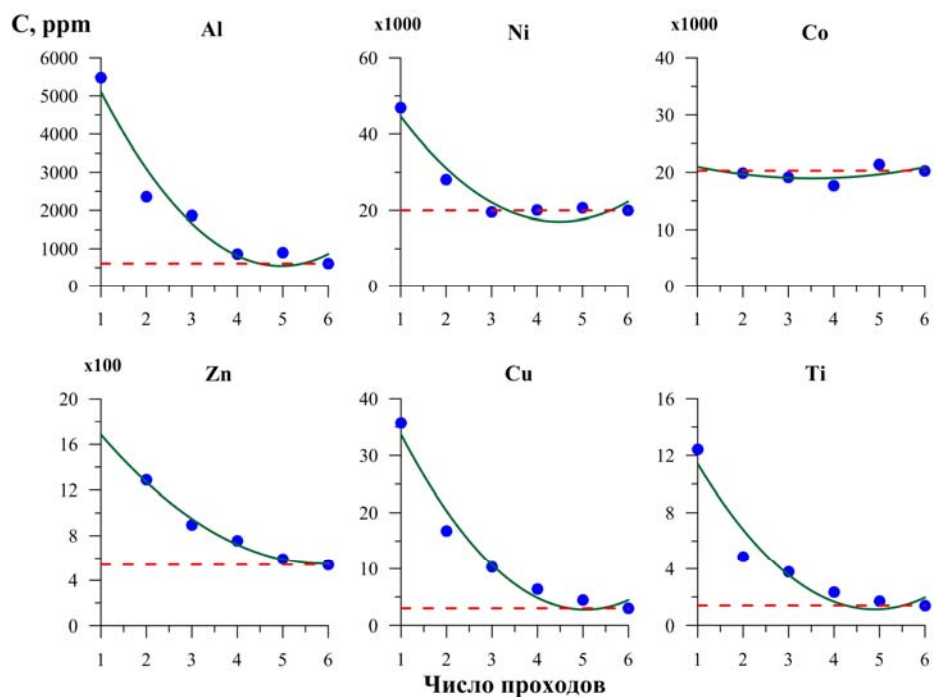


Рисунок 3. Содержания элементов при послойном ЛА-ИСП-МС анализе поверхности кристалла магнетита. Первые 2-3 прохода лазера обнаруживают более высокие содержания элементов относительно объема (пунктир).

Это мало касается макрокомпонентов (Ni, Co), но четко фиксируется для микроэлементов ( $\ll 0.1\%$ ). Поверхностная сегрегация в форме образования неавтономных фаз дает существенный вклад в среднее значение концентрации микроэлемента даже при небольшой толщине эти фаз, порядка 100 нм. Изображение поверхности магнетита в АСМ свидетельствует о присутствии нано-зернистого рельефа (рис. 4), существенно увеличивающего реальную поверхность грани.



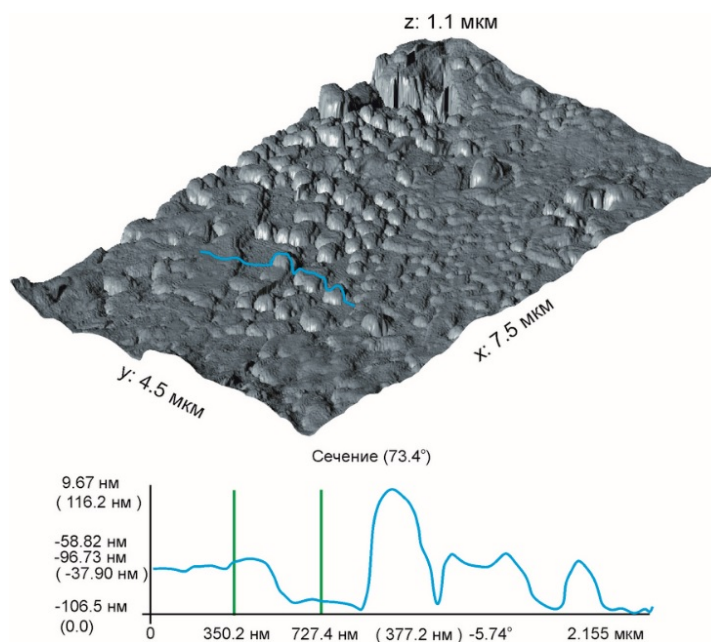


Рисунок 4. Изображение поверхности кристалла магнетита  
в атомно-силовом микроскопе

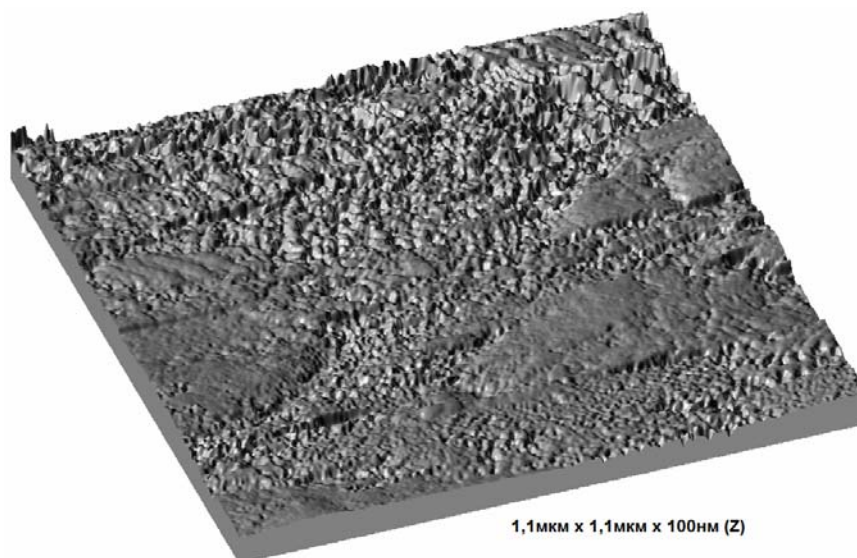


Рисунок 5. Поверхность магнетита в режиме СТМ. Размер  
изображения 1100x1100x100 нм

Съемки в режиме СТМ показывают, что имеются особенности рельефа и на более низком размерном уровне (рис. 5), что говорит о фрактальном характере поверхности. Поглощению микроэлементов поверхностными неавтономными фазами способствует увеличение реальной поверхности по сравнению с топологической.

Для детального анализа изображений, хранения информации и в обучающих целях нами широко применяется материализация электронных изображений (СЗМ, СЭМ) с помощью 3D-печати (Приложение Б). В этих работах принимают участие студенты МИЭТ и московские школьники [3, 4, 8].

### *2.3 Наночастицы как потенциально возможная форма нахождения благородных металлов в минералах*

Изучено поведение наночастиц (НЧ) золота при образовании поверхностных сульфидных микро- и наночастиц на субстратах сульфидных минералов. Поверхностные фазы образовывались при отжиге металлических пленок Fe и Cu, содержащих НЧ Au, нанесенных методом магнетронного напыления на полированные поверхности природных монокристаллов арсенопирита и халькопирита. Получено экспериментальное доказательство того, что высокая подвижность и склонность к агрегации «свободных» НЧ Au размером около 5 нм по механизму самосборки исключает возможность их сохранения при образовании сульфидных минералов (арсенопирит, халькопирит). В то же время, Au может аккумулироваться на минеральных поверхностях сульфидов в виде микронных частиц Au<sup>0</sup> и кластерных форм, химически связанных в поверхностных сульфидных фазах, как показывает РФЭС, с образованием химических связей Au-S. Из-за склонности НЧ Au к агрегации их образование в природе в подобных условиях представляется маловероятным [9].

### Раздел 3. Образование и сохранение ион-радикалов в структурах минералов группы содалита

Проведен сравнительный анализ микропористых кристаллических структур Cl-быстрита и сульфгидрилбыстрита при комнатной и низкой (100 К) температурах. Показано, что механизмы деформации каркаса для минералов группы быстрита и содалита идентичны и определяются изменением дитригональности 6-членных колец тетраэдров каркаса. Деформация сжатия этих колец проявляется в увеличении различия в углах, образуемых триадами соседних атомов кислорода, ближайших к центру кольца [10].

Уточнение кристаллической структуры триклинного лазурита  $\text{Na}_{26.60}\text{Ca}_{4.69}\text{K}_{0.12}(\text{Al}_{23.84}\text{Si}_{24.16})_{0.192}(\text{SO}_4)_{6.00}\text{S}_{2.52}\text{Cl}_{0.173}$  при низкой температуре (100° К) позволило обнаружить в содалитовой полости его каркаса кольцо из шести атомов сульфидной серы, не зафиксированное ранее при расшифровке структуры минерала по массиву рентгенодифракционных данных, полученных при комнатной температуре (рис. 6). По результатам рентгеноструктурного и химического анализов элементарная ячейка содержит 6 тетраэдров сульфатной серы, остальная сера присутствует в сульфидной форме. Расчет баланса зарядов в формуле минерала показывает, что на 2.52 атома сульфидной серы приходится всего 0.10 единицы заряда, т.е. с точки зрения валентности сульфидная сера может находиться в структуре, главным образом, в виде нейтральных молекул. В двух свободных от  $\text{SO}_4$  полостях отмечены пики электронной плотности, которые мы идентифицировали как полисульфиды на основании расстояний между ними от 1.9 до 2.1 Å.

Кольцо  $\text{S}_6$  является строительной единицей кристаллов ромбоэдрической модификации серы и, насколько нам известно, не отмечалось ранее в структурах серосодержащих минералов группы содалита.

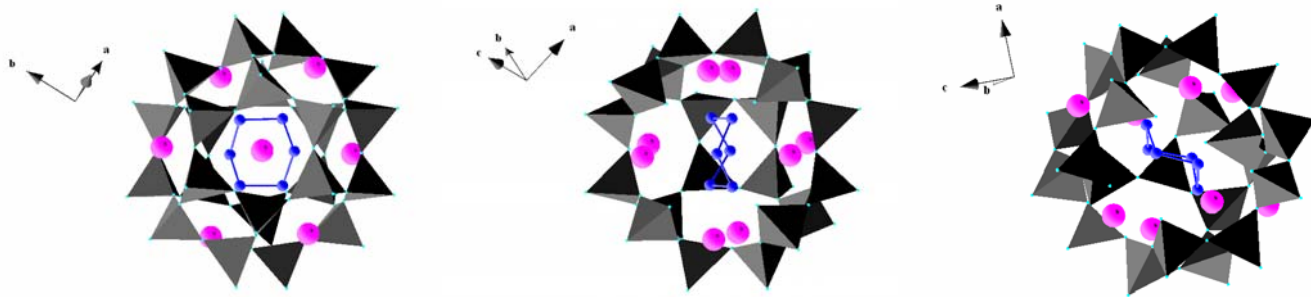


Рисунок 6. Положение шестерного кольца из атомов серы в содалитовой полости триклинного лазурита в различных проекциях. Обозначения: розовые шарики – атомы Na и (Ca, Na), синие – атомы сульфидной серы, объединённые в кольцо, серые – тетраэдры каркаса.

## Заключение

По составу пирита оценены содержания БМ (Au, Ag, Pt) в рудообразующих флюидах на золоторудных месторождениях, относящихся к черносланцевой формации. Золото во флюиде занимает главенствующее положение, хотя в твердой фазе превалирует Ag. Содержание поверхностных форм БМ значительно выше, чем структурных, особенно для Pt. Определены численные значения парных коэффициентов сокристаллизации ( $D^p$ ) элементов I переходного периода, алюминия и некоторых РЗЭ в магнетите и гематите при 450°C и давлении 1 кбар. Гематит способствует более высокой дифференциации элементов по сравнению с магнетитом, особенно титана по отношению к цинку, ванадия – к хрому, никеля – к марганцу. Определены  $D^p$  РЗЭ (Ce, Eu, Er, Yb), сокристаллизующихся в магнетите и гематите.  $D^p$  для магнетита несколько выше как для пар легких (Ce/Eu), так и тяжелых (Er/Yb) и «смешанных» отношений. Продемонстрировано типохимическое значение полученных коэффициентов для установления соотношений элементов в рудообразующем флюиде по составу магнетита. Цинк и марганец определены в качестве главных, Ti и Al – второстепенных, Co, Ni, V и Cr – микрокомпонентов флюида. Рассмотрены следствия участия поверхностных неавтономных фаз (ПНФ) в ростовых процессах в мультикомпонентных гидротермальных системах. Химически модифицированные минеральные поверхности подобны «жестким» темплатам, которые являются субстратом для направленной сборки наночастиц. Сборка наночастиц ПНФ в мезо-кристаллические образования при кристаллизации магнетита сопровождается заметным концентрированием БМ – в 2 и 4 раза для Au и Pt соответственно. Выявлен новый механизм концентрирования БМ в минералах – темплатная сборка наночастиц ПНФ. Проведено исследование поверхности кристаллов магнетита и гематита. Поверхностная сегрегация в форме образования ПНФ дает существенный вклад в среднее значение концентрации микроэлемента. Данные АСМ и СТМ свидетельствуют о наличии nano-зернистого рельефа, существенно увеличивающего реальную поверхность грани, а также о фрактальном характере поверхности и возможности значительного увеличения реальной поверхности по сравнению с топологической.

Изучено поведение наночастиц (НЧ) золота при образовании поверхностных сульфидных микро- и нанофаз на субстратах сульфидных минералов (арсенопирит, халькопирит). Показано, что высокая подвижность и склонность к агрегации «свободных» НЧ Au размером около 5 нм по механизму самосборки исключает возможность их сохранения при образовании сульфидных минералов. В то же время, Au может аккумулироваться на минеральных поверхностях сульфидов в виде микронных частиц Au<sup>0</sup>

и кластерных форм, химически связанных в поверхностных сульфидных фазах. Из-за склонности НЧ Au к агрегации их образование в природе в подобных условиях представляется маловероятным.

Уточнение кристаллической структуры триклинного лазурита при низкой температуре (100 К) позволило обнаружить в содалитовой полости его каркаса кольцо из шести атомов сульфидной серы, не зафиксированное ранее при расшифровке структуры минерала по массиву рентгendifракционных данных, полученных при комнатной температуре. Кольцо S<sub>6</sub> не отмечалось ранее в структурах серосодержащих минералов группы содалита.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Tauson V.L., Lipko S.V., Smagunov N.V., Kravtsova R.G. Trace element partitioning dualism under mineral-fluid interaction: Origin and geochemical significance // *Minerals*. - 2018. - V. 8, No. 7. - Art 282.
2. Таусон В.Л., Липко С.В., Смагунов Н.В., Кравцова Р.Г., Арсентьев К.Ю. Особенности распределения и сегрегации редких элементов - примесей при росте кристаллов рудных минералов в гидротермальных системах: геохимические и минералогические следствия // *Геология и геофизика*. - 2018. - Т.59. № 12. - С.2148-2165.
3. Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Липко С.В., Логинов Б.А., Попович А.А., Баранов Г.В., Князев М.И. Коэффициенты сокристаллизации элементов группы Fe и Al в магнетите и гематите и влияние на них поверхностной сегрегации // *Тр. ВЕСЭМПГ. Москва (18-19 апреля 2018 г.) / ред.О.А.Луканин; М.: ГЕОХИ РАН, 2018. - С.238-242.*
4. Tauson V.L., Smagunov N.V., Lipko S.V., Loginov B.A., Popovich A.A., Baranov G.V., Knyazev M.I. Cocrystallization coefficients of elements of Fe group and Al in magnetite and hematite and the effect of superficial segregation // *Exper. Geosci.* - 2018. - V. 24, № 1. - P. 151-155.
5. Huang X.-W., Zhou M.-F., Liang Q., Gao J.-F., Wang Y.-W. Re-Os isotopic ages of pyrite and chemical composition of magnetite from the Cinai magmatic-hydrothermal Fe deposit, NW China // *Miner. Deposita*. - 2013. - V. 48. - P. 925-946.
6. Grzelczak M., Vermant J., Furst E.M., Liz-Marzan L.M. Directed self-assembly of nanoparticles // *ACS Nano* – 2010. - V. 4, № 7. - P. 3591-3605.
7. Таусон В.Л. К механизму образования штриховки на гранях кристаллов пирита // *Зап. РМО*. – 2015. - № 4. - С. 92-101.
8. Логинов Б.А. Новые возможности в преподавании курсов по зондовой микроскопии и нанотехнологиям // *Физическое образование в вузах*. – 2017. - Т. 23, № 4. – С.71-78.
9. Akimov V.V., Gerasimov I.N., Rigin A.V. Behavior of gold nanoparticles in formation of surficial sulfide micro- and nanophases on substrates of single crystals of arsenopyrite and chalcopyrite // *Abstr. 6 Internat. Scientific Conf. STRANN-2018. Moscow (Oct.17-19, 2018)*. М., 2018. - P. 82-84.
10. Sapozhnikov A.N., Kaneva E.V. Deformation mechanism of the LOSOD-type framework in minerals of bystrite subgroup with a change in temperature and chemical composition // *Crystal. Rep.* – 2018. - V.63, № 7. - P.1099-1103.

## Приложение А

### Перечень статей, опубликованных по тематике проекта в 2018 г. в соответствии с государственным заданием

1. Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Акимов В.В., Липко С.В., Спиридонов А.М., Будяк А.Е., Воронова И.Ю., Белозерова О.Ю., Арсентьев К.Ю. Формы нахождения углерода, серы и благородных металлов на месторождениях черносланцевой формации (пример золоторудного месторождения Дегдекан, Северо-Восток РФ) // Доклады АН. - 2018. - Т. 478, № 2. - С. 221-228.
2. Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Липко С.В., Макшаков А.С., Арсентьев К.Ю. Типохимизм поверхности самородного золота // Доклады АН. - 2018. - Т. 480, № 2 - С. 210-216.
3. Канева Е.В., Суворова Л.Ф., Таусон В.Л. Кристаллические структуры новых синтезированных КДу- и КТб- алюмосиликатов // Ж. структ. химии. - 2018. - Т. 59, № 2. - С. 391-397.
4. Tauson V.L., Lipko S.V., Smagunov N.V., Kravtsova R.G. Trace element partitioning dualism under mineral-fluid interaction: Origin and geochemical significance // Minerals. - 2018. - V. 8, No. 7. - Art 282.
5. Таусон В.Л., Липко С.В., Смагунов Н.В., Кравцова Р.Г., Арсентьев К.Ю. Особенности распределения и сегрегации редких элементов - примесей при росте кристаллов рудных минералов в гидротермальных системах: геохимические и минералогические следствия // Геология и геофизика. - 2018. - Т.59, № 12. - С.2148-2165.
6. Sapozhnikov A.N., Kaneva E.V. Deformation mechanism of the LOSOD-type framework in minerals of bystrite subgroup with a change in temperature and chemical composition // Crystal. Rep. – 2018. - V.63, No.7. - P.1099-1103.
7. Tauson V.L., Smagunov N.V., Lipko S.V., Loginov B.A., Popovich A.A., Baranov G.V., Knyazev M.I. Cocrystallization coefficients of elements of Fe group and Al in magnetite and hematite and the effect of superficial segregation // Experiment in Geosciences. - 2018. - V. 24, № 1. - P. 151-155.

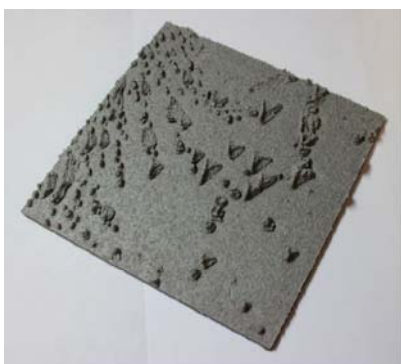


## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Материализация изображений поверхностных микро- и наноструктур с помощью 3D печати

Пластиковые копии электронных изображений имеют следующие предназначения:

- 1) детальный анализ рельефа и особенностей микро- и нанообъектов на поверхности с использованием твердых моделей;
- 2) хранение данных в течение неограниченного времени, в отличие от электронных копий, подверженных опасности потери вследствие действия случайных факторов;
- 3) наглядные пособия для обучения методам сканирующей зондовой микроскопии и электронной микроскопии.



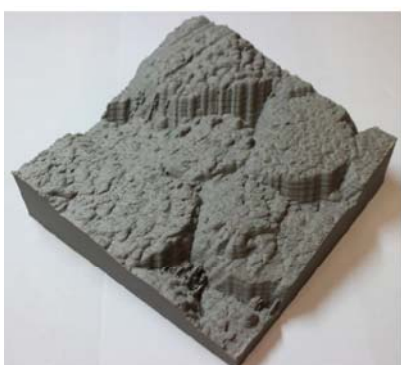
Au – содержащая фаза на поверхности галенита, СЭМ (47 мкм × 47 мкм)



Поверхность синтетического кристалла галенита, АСМ (2.5 мкм × 2.5 мкм × 72 нм)



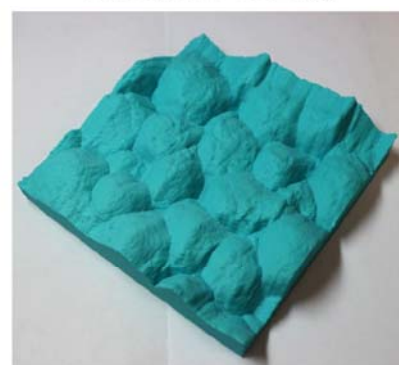
Поверхность синтетического кристалла пирита, АСМ (3.75 мкм × 3.75 мкм × 230 нм)



Поверхность синтетического кристалла сфалерита, АСМ (2 мкм × 2 мкм × 1 мкм)



Пирит со следами «контактного наведения», АСМ (1.9 мкм × 1.9 мкм × 250 нм)



Митохондрии из печени крысы, АСМ (2.6 мкм × 2.6 мкм × 300 нм)



## Приложение В

### Копия плана НИР по данной теме-проекту

2018 г. Определение численных значений «парных» коэффициентов сокристаллизации рудных элементов в сложных (многофазных) флюидно-минеральных системах. Изучение особенностей реальной структуры минералов (природных в сопоставлении с синтетическими) с целью анализа активности определенных дефектов кристаллической структуры в распределении и концентрировании микроэлементов, а также определения природы типоморфных для минералов химических частиц.

Планировали получить так называемые парные коэффициенты сокристаллизации элементов, изоморфных с элементами матриц широко распространенных рудных минералов переменного состава в различных минеральных ассоциациях, и на этой основе сделать оценки содержаний элементов в рудообразующих флюидах и эволюции их состава на рудных месторождениях. Разработать методы достоверной оценки влияния кристаллических несовершенств (реальной поверхности, дефектов структуры) минеральных кристаллов на распределение малых и редких элементов, включая благородные металлы и РЗЭ. Изучить условия образования и сохранения ион-радикалов в структурах минералов группы содалита.