

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ им. А.П.ВИНОГРАДОВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
(ИГХ СО РАН)

Индекс УДК 549.01.08:[53+54]

Рег.№ НИОКТР АААА-А17-117041910035-2

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИГХ СО РАН, д. г.-м.н.

\_\_\_\_\_ А.Б. Перепелов  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 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  
(заключительный)

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

Шифр программы: IX.125.3  
Шифр темы: 0350-2019-0003

Руководитель проекта г.н.с.,  
доктор химических наук

\_\_\_\_\_

В.Л. Таусон

Иркутск 2020

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель  
проекта, гл. науч.сотр., д-р  
химических наук

\_\_\_\_\_

В.Л. Таусон (раздел 2, п.2.1,  
раздел 3, раздел 4, п.4.1,  
введение, заключение)

Ответственные исполнители:

Ведущий науч. сотр.,  
докт. химических наук

\_\_\_\_\_

В.В. Акимов (раздел 1)

Старший науч. сотр., канд.  
химических наук

\_\_\_\_\_

Н.В. Смагунов (раздел 2, пп.  
2.3, 2.4, 2.5)

Старший науч. сотр., канд.  
химических наук

\_\_\_\_\_

С.В. Липко (раздел 2, п. 2.2,  
раздел 4, пп. 4.2, 4.3, 4.4)

Старший науч. сотр., канд.  
геолого-минералогических  
наук

\_\_\_\_\_

А.Н. Сапожников (раздел 5)

Нормоконтроль

\_\_\_\_\_

Т.Ю. Гармышева

УДК 549.01.08:[53+54]

## РЕФЕРАТ

Отчет 61 с., 1 кн., 22 рис., 8 табл., 60 источн., 3 прил.

ЭКСПЕРИМЕНТ, МИКРОЭЛЕМЕНТЫ, РАСПРЕДЕЛЕНИЕ, СОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, РОСТ КРИСТАЛЛОВ, БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ, ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ, НАНОЧАСТИЦЫ, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ПОВЕРХНОСТЬ, БИООКСИЛЕНИЕ, СУЛЬФИДЫ, ОКСИДЫ, СИЛИКАТЫ

Основная цель исследования: построение модели эволюции кристаллического вещества при минералообразовании как основы для практического использования типоморфных и типохимических признаков реальных минеральных кристаллов.

Установлен новый механизм роста кристалла и сегрегации примесей в гидротермальных термоградиентных системах с участием поверхностных неавтономных фаз (ПНФ). Поверхностная сегрегация в форме образования ПНФ является универсальным фактором распределения скрытых (“невидимых”) форм элементов, что показано на примере благородных металлов (БМ – Au, Ag, Pt, Pd, Ru) в пирите и арсенопирите золоторудных месторождений. Поверхностные фазы также влияют на процессы биоокисления пирита. Выявлен новый механизм концентрирования БМ в минералах вследствие направленной темплатной сборки наночастиц ПНФ. Определена растворимость Au в минералах для гидротермальной области параметров. Результаты важны для теории рудообразования и практики оценки экономического потенциала золоторудных месторождений, выработки рациональной технологии переработки рудного сырья; они говорят о том, что ряд компонентов руд недооцениваются как потенциальные источники золота и платиноидов.

Получены коэффициенты распределения и сокристаллизации примесных элементов в магнетите, гематите и сфалерите в гидротермальных ростовых опытах с отбором флюида. Данные для большинства элементов обладают мировым приоритетом и позволяют определить соотношения элементов в рудообразующих флюидах по их содержанию в минералах.

Установлена структура нанокатализатора гидрирования антрахинона при получении пероксида водорода, обогащение его поверхности электронодефицитным палладием в составе аморфизованного слоя на основе твердого раствора Pd-P.

Изучены кристаллические структуры потенциальных минералов – индикаторов присутствия в среде минералообразования сложных анионов и ион-радикалов.

## СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ ОПРЕДЕЛЕНИЙ, СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	8
1 Микро- и наночастицы в минеральных и технологических системах.....	11
1.1 Формирование минеральных нано- и микрочастиц в процессе эволюции неавтономных наноразмерных фаз.....	11
1.1.1 Модельная система FeS <sub>2</sub> -As-Ag-Pt-гидротермальный раствор.....	11
1.1.2 Наночастицы БМ и их соединения.....	14
1.2 Структура, свойства, стабильность наночастиц в технологических процессах: нанокатализаторы системы Pd-P.....	15
2 Распределение и сокристаллизация элементов во флюидно-минеральных системах: типохимизм минералов переменного состава.....	16
2.1 Коэффициенты распределения БМ как основа применения микроэлементов в качестве прямых индикаторов металлоносности флюидов.....	16
2.1.1 Платина в пирите (экспериментальные данные).....	16
2.1.2 Двойственные коэффициенты распределения БМ.....	17
2.1.3 Содержания БМ в рудообразующих флюидах золоторудных месторождений черносланцевой формации.....	18
2.2 Сокристаллизация Au в мультифазных минеральных ассоциациях: оценка состава рудообразующих флюидов по структурной примеси Au в минерале (результаты 2020 г.).....	19
2.2.1 Эксперименты по синтезу минеральных ассоциаций с Au.....	19
2.2.2 Оценка растворимости Au в рудных минералах при гидротермальных параметрах.....	21
2.3 Элементы I переходного периода и Al в магнетите, гематите и Ni-шпинели	22
2.4 Распределение РЗЭ во флюидно-минеральных системах с оксидами железа	23
2.5 Сокристаллизация элементов-примесей в сфалерите.....	25
3 Флюидно-силикатные системы: фазовые равновесия, составы флюидов, распределение элементов.....	28
3.1 Флюидно-минеральные взаимодействия в условиях амфиболитовой фации метаморфических пород.....	28
3.2 Распределение РЗЭ между КПШ и слюдой в гидротермальных условиях.....	30
4 Типоморфизм и типохимизм минеральных поверхностей.....	31
4.1 Влияние механизма роста кристаллов и кристаллических несовершенств на	

образование фаз и распределение малых и редких элементов.....	31
4.1.1 Минеральные поверхности как темплаты для сборки частиц ПНФ и сегрегации микроэлементов-примесей.....	31
4.1.2 Поверхностное обогащение, как следствие механизма роста посредством поверхностной неавтономной фазы – универсальный фактор распределения «невидимых» форм элементов.....	33
4.2 Поверхностная сегрегация элементов I переходного периода и Al в магнетите и гематите.....	35
4.3 Типоморфизм и типохимизм поверхности самородного золота.....	37
4.4 Бактериальные процессы на реальной кристаллической поверхности: роль ПНФ в биоокислении пирита.....	38
5 Типохимизм микропористых кристаллов.....	39
5.1 Клатрасилы группы канкринита и группы содалита.....	39
5.2 Силикаты и алюмосиликаты с РЗЭ.....	41
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	44
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	48
ПРИЛОЖЕНИЕ А Перечень статей, опубликованных по тематике проекта в 2017-2020 гг. в соответствии с государственным заданием.....	54
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Список конференций, в которых участвовали исполнители в 2017-2020 гг.....	59
ПРИЛОЖЕНИЕ В Копии планов НИР по данной теме-проекту.....	60

## ПЕРЕЧЕНЬ ОПРЕДЕЛЕНИЙ, ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

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

ИГХ СО РАН – Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук

ЛИН СО РАН – Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук

ИРНТУ – Иркутский национальный исследовательский технический университет

ИГУ – Иркутский государственный университет

ЦКП – центр коллективного пользования

МИЭТ – Московский институт электронной техники

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

Методика статистических выборок аналитических данных для монокристаллов (СВАДМ) – технология обработки аналитических данных с целью разделения структурной и поверхностно-связанной форм нахождения химического элемента

Клатрасилы – силикаты с изолированными структурными полостями, содержащими клатратные группы

БМ – благородные металлы

РЗЭ – редкоземельные элементы

ЭПГ – элементы платиновой группы

НЧ – наночастицы

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ЭОС – электронная оже-спектроскопия

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ЭДС – энергодисперсионная спектрометрия

РСА – рентгеноструктурный анализ

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

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

ПЭМ ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого (атомного) разрешения

EDX-спектр – энергодисперсионный рентгеновский спектр элементов  
СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия  
АСМ – атомно-силовая микроскопия  
СТМ – сканирующая туннельная микроскопия  
ВИМС – вторично-ионная масс-спектрометрия  
ИК – инфракрасная (спектроскопия)  
КР – комбинационного рассеяния (спектроскопия)  
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс  
 $D^{cmp}$  – коэффициент распределения для структурной формы нахождения элемента  
 $D^{106}$  – то же, для поверхностной формы элемента  
 $D_{31/32}$  – коэффициент сокристаллизации элементов 1 и 2  
 $D, D_{s/aq}$  – коэффициент распределения элемента между твердой фазой и раствором  
КПШ – калиевый полевой шпат  
 $fO_2$  – фугитивность кислорода  
Mt – магнетит  
Hm – гематит  
Py – пирит  
Asp – арсенопирит

## ВВЕДЕНИЕ

Работа проводилась в соответствии с ежегодными планами (Приложение Б), дополненными задачами Программы развития ИГХ СО РАН и Стратегии научно-технического развития РФ.

Исследования охватывали различные аспекты проблемы типоморфизма и типохимизма реальных минеральных кристаллов. Нам не известны подобные целенаправленные исследования в зарубежном исполнении, хотя их необходимость просматривается в программных статьях (например, [1]).

Проблема образования, устойчивости и эволюции нано- и микрочастиц в минеральных системах остается актуальной на протяжении двух последних десятилетий. Мировой интерес к наноразмерным компонентам геологических сред, будь то металлические наночастицы, наноминералы или фрагменты композитных природных объектов, чрезвычайно велик [2], [3], [4]. 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. Кроме того, наночастицы, в том числе сложного, псевдоморфного строения, находят все более широкое применение в различных областях химической технологии, в частности, в катализе. В настоящем отчете обращено внимание на структуру и состав НЧ системы Pd-R как возможных катализаторов гидрирования антрахинона. Большой интерес вызывает вопрос о том, чем определяется химическая активность, устойчивость и селективность НЧ, какова роль их строения и состава поверхностных оболочек. Эти вопросы актуальны и для природных микро- и наночастиц, обнаруживаемых в природной обстановке, особенно частиц легкоокисляемых металлов.

Представляет интерес поведение наночастиц золота в углеродсодержащей среде, с точки зрения возможности их переноса в термоградиентной системе, что может пролить свет на механизмы формирования золотого оруденения в черных сланцах.

Значительное внимание уделено анализу распределения и сокристаллизации элементов во флюидно-минеральных системах и типохимизму минералов переменного состава. Хотя основы данного направления разработаны довольно давно [5], [6], отсутствие экспериментальных работ не позволяло реализовать его возможности для оценки состава минералообразующих флюидов. Наибольший интерес при изучении гидротермальных процессов, по нашему мнению, представляют такие распространенные «проходящие» минералы с широкими изоморфными возможностями, как магнетит и сфалерит. Среди исследованных примесей – элементы I переходного периода, а также



алюминий и РЗЭ в магнетите и гематите, основные изоморфные примеси (Fe, Mn, Cd, Hg и др.) в сфалерите, а также Au в этих минералах и других сульфидах, благородные металлы (Au, Ag, Pt, Pd) в пирите, магнетите и гематите. Для многих элементов коэффициенты распределения и сокристаллизации в гидротермальных условиях (450-500 °С, 1 кбар) ранее не были известны. 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 структуре элементы в разном валентном состоянии – 2+, 3+, 4+. Магнетит является, 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.

Крайне важным для распределения элементов является механизм роста кристалла и роль поверхностного слоя растущего кристалла в этом механизме. Возникновение двойственности коэффициента распределения, особенно для несовместимых элементов, вызвано различными свойствами объема и поверхностного слоя кристалла; в равновесии с минералообразующим раствором находится не объем кристалла, а его поверхностный слой, представленный неавтономной фазой. Это приводит к особенностям поглощения и распределения элементов минеральными фазами не только в экспериментальных, но и в природных условиях.

Значительный интерес представляют типоморфизм и особенности химического состава поверхности самородного золота. Поверхность определяет флотированность, растворение золотинок, но также имеет отношение к такой проблеме, как причина устойчивости двойных сульфидов золота и серебра, особенно в окислительных условиях [7]. Использование комплекса современных методов позволяет более подробно охарактеризовать состав и структуру поверхностных слоев Au, чем это было сделано ранее [8].

Следствия для распределения элементов в рудных системах установленного нового механизма гидротермального роста кристаллов, предполагающего участие в процессе роста ПНФ, изучали с применением оригинальной аналитической технологии СВАДМ, позволяющей разделить структурную и поверхностно-связанную формы нахождения элементов, что важно как в теоретическом, так и в практическом аспекте. 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. Задача решается на примере пирит-арсенопиритовых ассоциаций золоторудных месторождений Северо-Востока РФ. В 2020 г. детально изучены минералы Наталкинского месторождения. При этом особое внимание уделяется выявлению факторов, способствующих концентрированию БМ и связанных с дефектами структуры минералов.

Взаимодействия минеральных парагенезисов с флюидами различной природы (существенно водным, газоподобным, двухфазным) является мало исследованным вопросом. С помощью метода минимизации свободной энергии Гиббса и программного комплекса Селектор выполнено моделирование взаимодействия минерального парагенезиса с флюидами в 13-компонентной мультисистеме. 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 [9].

Актуальной задачей является разработка индикаторов присутствия в среде минералообразования сложных анионов и ион-радикалов. Данные последнего времени заставляют искать доказательства участия в переносе и отложении рудного вещества таких необычных частиц. Речь, в частности, идет о “вездесущем” ион-радикале  $[S_3]^-$  [10], устойчивом в гидротермальных системах, и предположительно способном образовывать стабильные комплексы с золотом и элементами платиновой группы при повышенных температурах и давлениях. Минералы содалитовой группы, в частности лазурит, в принципе, могут нести такого рода информацию. В 2020 г. нами обнаружены и исследованы образцы лазурита из Прибайкалья с высокими содержаниями  $[S_3]^-$ , позволяющими говорить о видообразующей роли данного ион-радикала.

Список опубликованных в 2017-2020 г. печатных работ по теме проекта приведен в Приложении А.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

### 1 Микро- и наночастицы в минеральных и технологических системах

#### 1.1 Формирование минеральных нано- и микрочастиц в процессе эволюции неавтономных наноразмерных фаз

##### 1.1.1 Модельная система FeS<sub>2</sub>-As-Ag-Pt-гидротермальный раствор

С использованием комплекс методов СЭМ-ЭДС, РСМА, СЗМ, ЛА-ИСП-МС, РФЭС, изучена эволюция малоразмерных фаз на поверхности кристаллов пирита в системе FeS<sub>2</sub>-Ag-As-Pt [11]. Предел вхождения As в пирит составляет  $60 \pm 40$  ppm (500 °С, 1 кбар). Расчет химических формул позволил выявить три типа поверхностных фаз. Фазы I типа имеют стехиометрию пирротина (Me<sub>0.76</sub>S–MeS) и гексагональные или моноклинные кристаллические формы (Рисунок 1). 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 (Рисунок 2). Фазы типа III имеют в своей основе сульфид серебра (Рисунок 3), состав этих промежуточных фаз варьирует от Me<sub>1.7</sub>S до Me<sub>2.76</sub>S. Они постоянно содержат Fe и указанные выше элементы-примеси. Практически двумерные ПНФ в процессе роста кристалла агрегируются в субмикроскопические и микронного размера кристаллические образования, которые в значительной мере наследуют необычный примесный состав неавтономной фазы. Установлено локальное обогащение ПНФ и мезо-кристаллических фаз алюминием, входящим в состав титанового сплава реакционных контейнеров. Серебро, как в поверхности, так и в объеме, присутствует в сульфидной форме Ag (I). Мышьяк находится, в основном, в двух сульфидных формах – As (III) и As (II) (Рисунок 4). Пятивалентный мышьяк в оксидной форме присутствует только в верхнем поверхностном слое и легко удаляется ионным травлением. Поскольку примесям невозможно аккомодироваться в структуре пирита, они при эволюции ПНФ в значительной мере остаются в составе кристаллических промежуточных фаз субмикронного и микронного размера. Эффект обогащения поверхности многими несовместимыми элементами, по-видимому, обязан в значительной мере этим фазам. С другой стороны, это означает, что микровключения в минералах и на их поверхности не отражают адекватно состав маточного раствора из-за более высоких коэффициентов распределения примесных элементов для ПНФ, нежели для объема кристалла [12]. При изучении природных объектов имеется реальная опасность принять подобные фазы за новые микроминеральные виды, если пренебречь анализом их предыстории.

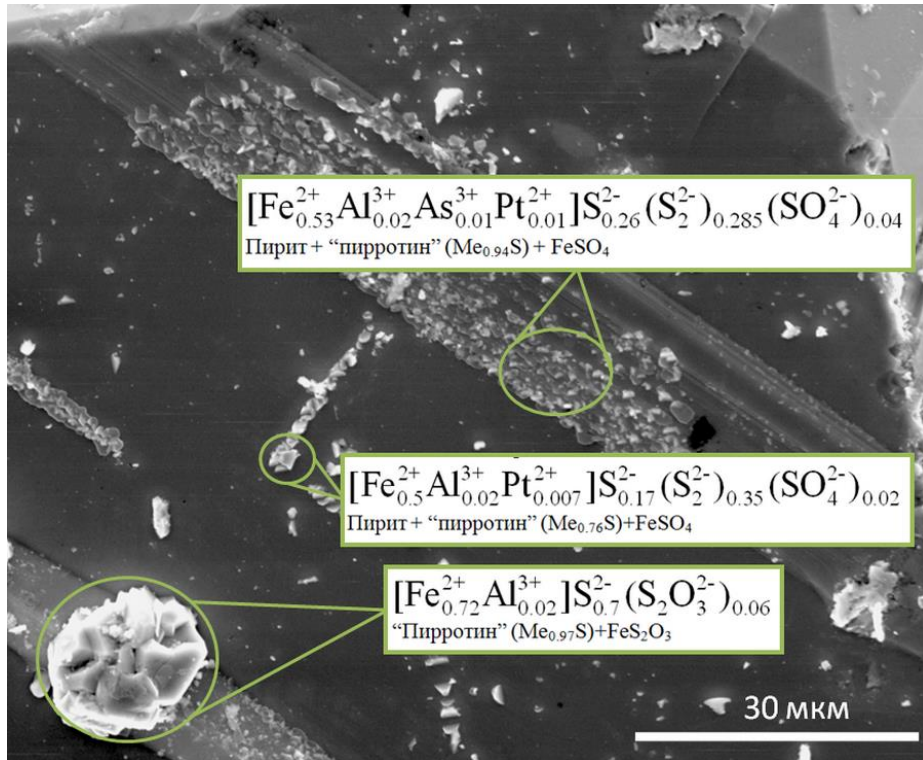


Рисунок 1 – Микрочастицы пирротиновой стехиометрии (мезофаза I типа) на поверхности пирита. СЭМ-ЭДС [11]

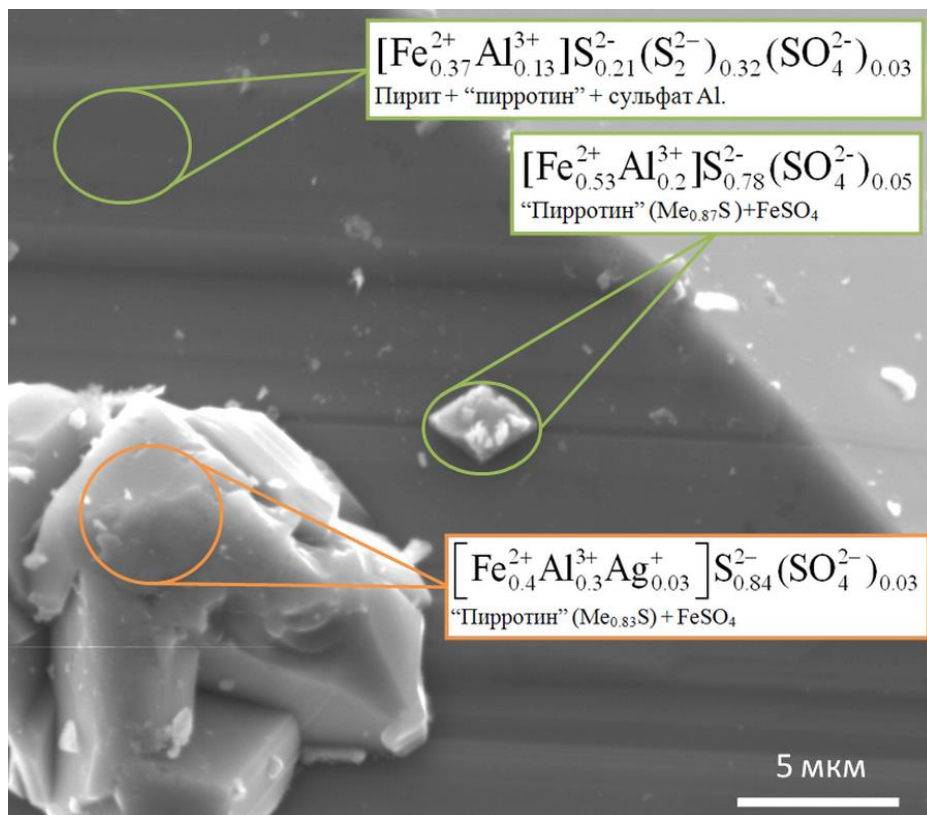
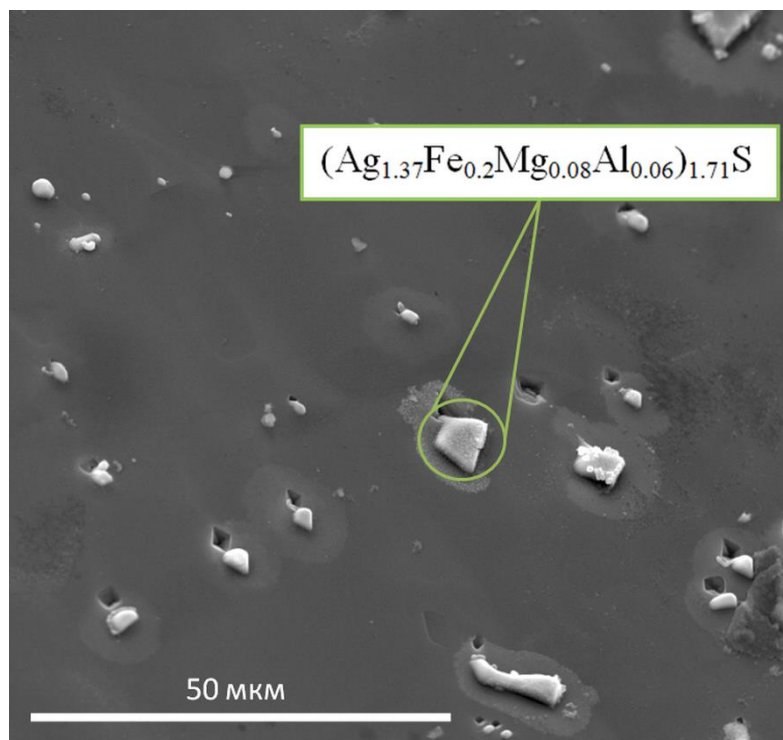
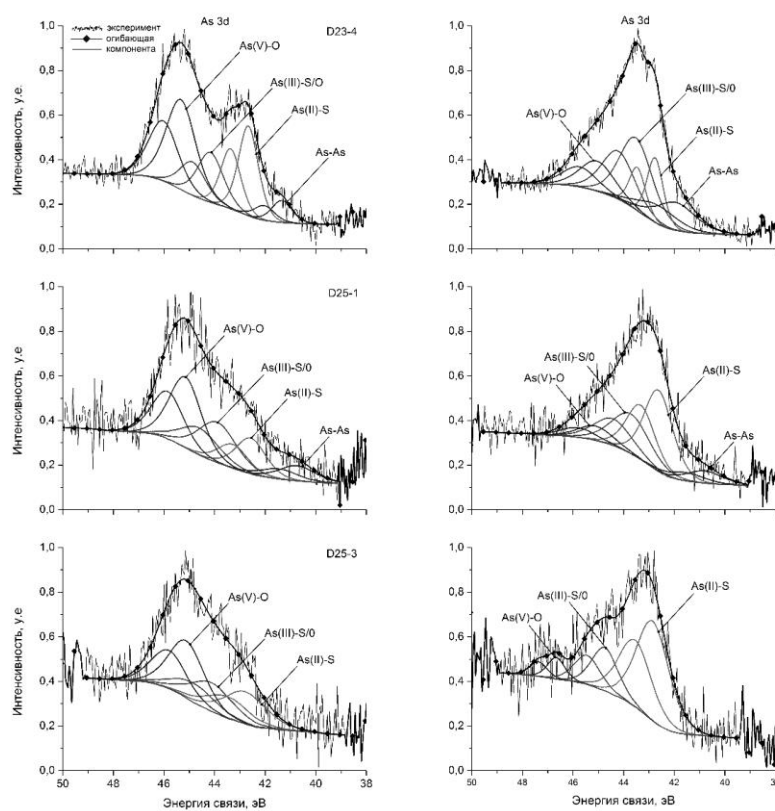


Рисунок 2 – Тип II поверхностных фаз (условно "чистая" поверхность) и "пирротиновые" мезофазы разного размера



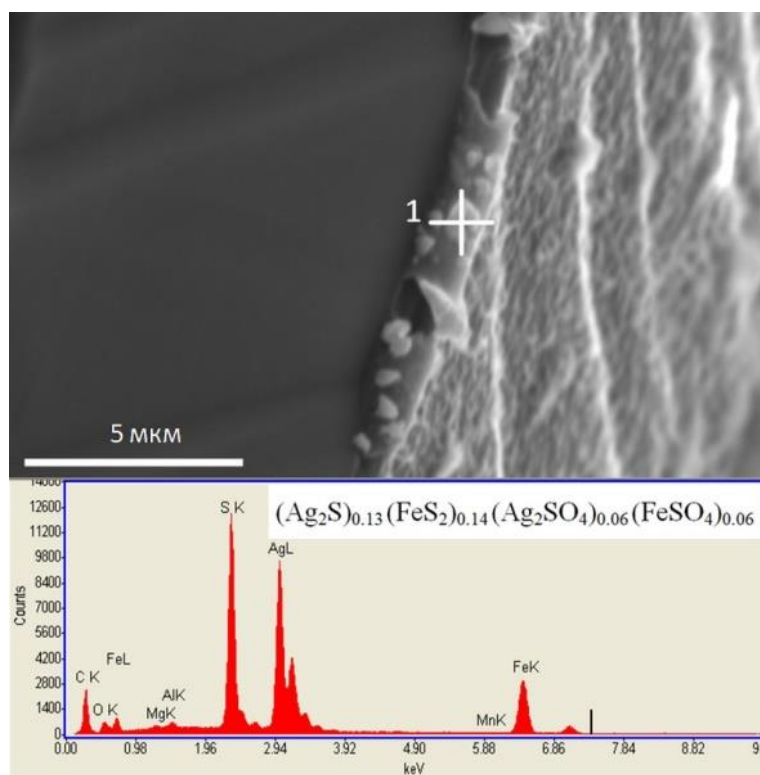
Кристаллы располагаются возле ямок травления и отражают их симметрию.  
 Рисунок 3 – Тип III поверхностных фаз (мезофазы на основе сульфида серебра)



Слева – исходные образцы, справа – с ионным травлением [11]  
 Рисунок 4 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры мышьяка As 3d As-содержащих пиритов

### 1.1.2 Наночастицы БМ и их соединения

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 [13]. Наночастицы на основе сульфида серебра были зафиксированы в приповерхностной зоне и на сколе кристалла методами АСМ и СЭМ-ЭДС (Рисунок 5). Предел вхождения Ag в FeS<sub>2</sub> при 500°C оценен по методу СВАДМ как  $0.09 \pm 0.06$  мас. %.



Темное – поверхность скола, светло-серое – грань кристалла. Видны субмикронные частицы вблизи границы. Состав частицы 1 определен СЭМ-ЭДС и пересчитан на компоненты системы

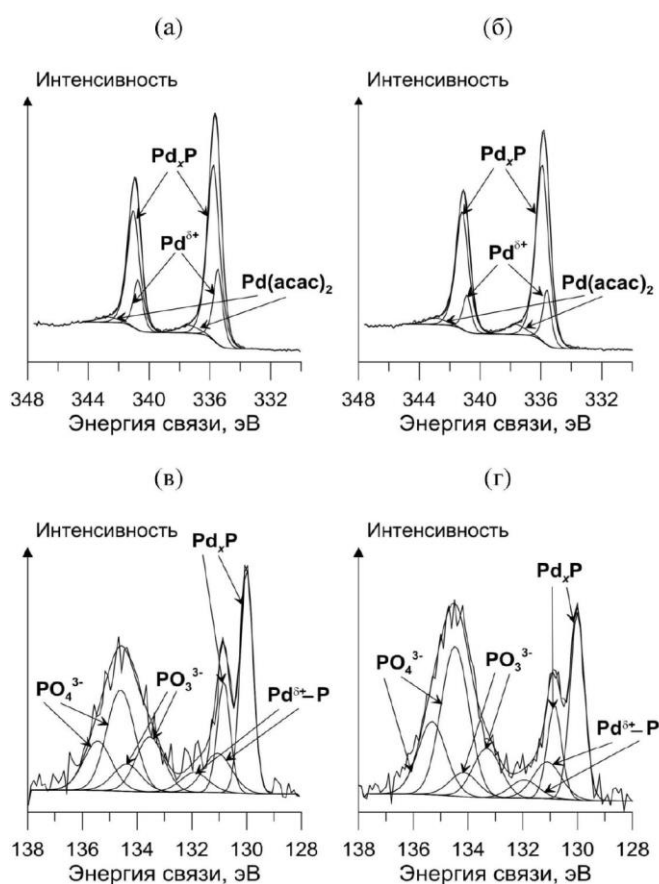
Рисунок 5 – Граница скола и поверхности грани кристалла пирита

Изучено поведение НЧ золота при образовании поверхностных сульфидных микро- и нанофаз 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>

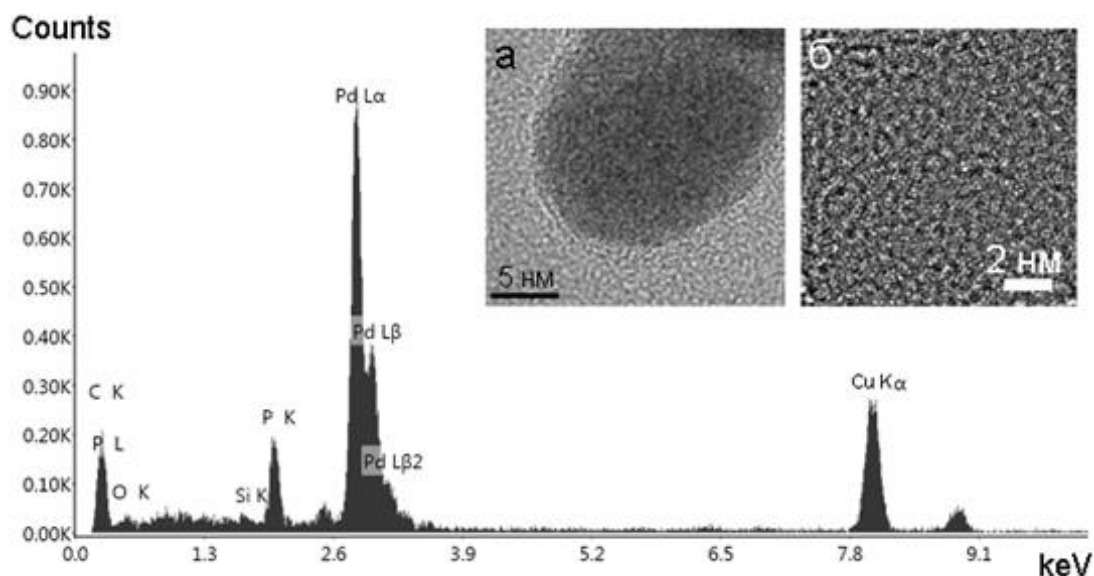
и кластерных форм, химически связанных в поверхностных сульфидных фазах, как показывает РФЭС, с образованием химических связей Au-S. Из-за склонности НЧ Au к агрегации их образование в природе в подобных условиях представляется маловероятным [14], [15].

## 1.2 Структура, свойства, стабильность наночастиц в технологических процессах: нанокатализаторы системы Pd-P

Химическая активность, устойчивость и селективность наночастиц катализаторов определяется их строением и составом поверхностных оболочек. Природные аналоги – нано- и микрочастицы Fe, Ni, Cu и других металлов, в том числе легкоокисляемых (Al, Zn), их устойчивость в окислительной обстановке, включая водную среду – до сих пор окончательно не решенная проблема, несмотря на детальное теоретическое рассмотрение [16]. В работах, выполняемых совместно с сотрудниками кафедры физической химии ИГУ, рассматривался наноразмерный Pd-P – катализатор, проявляющий высокую селективность в гидрировании 2-этил-9,10-антрахинона, последующее окисление которого является основным промышленным методом получения пероксида водорода.



Ломаная линия представляет экспериментальный спектр. Огибающая соответствует сумме компонентов разложения линии РФЭС, а подписанные линии – компонентам разложения линии РФЭС на химические формы палладия (Pd<sup>0</sup>, Pd<sub>x</sub>P, Pd(acac)<sub>2</sub>) (а, б) или фосфора (в, г) Рисунок б – РФЭС-спектры линий Pd3d (а, б) и P2p (в, г) Pd-P-катализатора до (а, в) и после (б, г) травления Ag<sup>+</sup>



На вставках (а, б) приведены снимки ПЭМ ВР разного масштаба, полученные на электронном микроскопе ЦКП “Байкальский центр нанотехнологий” ИРНИТУ  
Рисунок 7 – EDX-спектр Pd–P-катализатора

Наиболее важным фактором, обуславливающим свойства Pd - катализатора при его модифицировании фосфором, является обогащение его поверхности электронодефицитным палладием в составе аморфизованного слоя на основе твердого раствора Pd-P (Рисунок б), в присутствии стабилизаторов частиц – октиловых эфиров фосфорных кислот [17], [18]. По данным РФЭС, рентгеновской дифракции и ПЭМ ВР (Рисунок 7) не происходит поверхностного окисления Pd до оксида Pd, а возникает структурно-неупорядоченный твердый раствор между палладием и фосфором.

## 2 Распределение и сокристаллизация элементов во флюидно-минеральных системах: типохимизм минералов переменного состава

### 2.1 Коэффициенты распределения БМ как основа применения микроэлементов в качестве прямых индикаторов металлоносности флюидов

#### 2.1.1 Платина в пирите (экспериментальные данные)

Двойственное распределение Pt изучено методом гидротермального термоградиентного синтеза кристаллов пирита при температуре 500 °С и давлении 1 кбар в растворах на основе хлорида аммония с использованием внутреннего пробоотбора [11]. 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. Каких-либо фаз или включений Pt и ее минералов не обнаружено.

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. Таким образом, пирит, по-видимому, недооценивается как потенциальный носитель ЭПГ [19]. Он может стать таковым в результате субсолидных гидротермальных изменений, вызывающих рекристаллизацию первичных руд и ремобилизацию благородных металлов, тем более что растворимость ЭПГ в водных флюидных фазах может быть достаточно высокой в широком температурном интервале [20]. Таким образом, подтверждена важность 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. 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.

### **2.1.2 Двойственные коэффициенты распределения БМ**

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

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			$D^{cmp}$	$D^{пов}$
		Т (°C)	Исход. шихта	Раствор*		
Золото	Магнетит	450	$Fe_2O_3+Fe(FeO)$	х.а., х.а.+HCl	$1.0 \pm 0.3$	$9.5 \pm 5.5$
		500	$Fe_2O_3+FeO$	х.а.	0.5	10
	Mn-магнетит	450	$Fe_2O_3+Mn_2O_3 \pm FeO$	х.а.+HCl	1.6	9.4
		500	$FeO+Mn_2O_3$	х.а.	$0.8 \pm 0.5$	$17 \pm 9$
	Пирит	450	Fe+S	х.а., х.а.+Na <sub>2</sub> S,	$0.14 \pm 0.04$	$0.3 \pm 0.2$
As-пирит	450	Fe+S+As	х.а.+HCl то же	$0.05 \pm 0.03$	$0.4 \pm 0.5$	
Платина	Гематит	450	$Fe_2O_3+FeO+Cr_2O_3$	х.а.	4.3	63
	Магнетит	500	$Fe_2O_3+FeO$	то же	46	350
	Mn-магнетит	500	$FeO+Mn_2O_3$	то же	27	394
Палладий	Пирит	500	$Fe+S \pm As$	х.а., х.а.+Na <sub>2</sub> S, х.а.+HCl	$21 \pm 7$	$210 \pm 80$
		500	$Fe_2O_3+FeO+Mn_2O_3$	х.а.+HCl	2.6	53
	Магнетит	450	$Fe_2O_3+FeO$	х.а.	3.4	84
		500	$Fe_2O_3+FeO+Mn_2O_3$	х.а.+HCl	3.0	71
Mn-магнетит	450	$Fe_2O_3+FeO+Mn_2O_3$	х.а.	$2.9 \pm 0.7$	$52 \pm 3$	
	500	$FeO+Mn_2O_3$	х.а.	10.9	174	
Гематит	450	$Fe_2O_3+FeO+Cr_2O_3$	х.а.			

\*х.а. – хлорид аммония (8-10 мас.%)

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 [21].

### 2.1.3 Содержания БМ в рудообразующих флюидах золоторудных месторождений черносланцевой формации

Полученные 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 впервые применены для оценки содержаний БМ в рудообразующих флюидах по составу пирита на золоторудных месторождениях, относящихся к черносланцевой формации [21], [22]. Как видно из таблицы 2, 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 2 – 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.

## 2.2 Сокристаллизация Au в мультифазных минеральных ассоциациях: оценка состава рудообразующих флюидов по структурной примеси Au в минерале (результаты 2020 г.)

### 2.2.1 Эксперименты по синтезу минеральных ассоциаций с Au

С помощью термоградиентного гидротермального синтеза с внутренним пробоотбором флюида и ЛА-ИСП-МС анализа минеральных фаз получены количественные характеристики распределения Au (коэффициенты разделения и сокристаллизации) в полифазных, многокомпонентных гидротермальных системах при 450 °С и давлении 100 МПа [23]. Анализы выполнены как для внутренних областей кристаллов, так и для их естественных поверхностей (граней). В этом случае выбирали поверхности с низкой шероховатостью, приближающейся к характеристикам

полированной поверхности. Пределы обнаружения составили 0.12 и 0.23 мкг/г Au соответственно. В таблице 3 приведены коэффициенты распределения Au между кристаллом и флюидом для одного из опытов, для которого удалось получить наиболее точные данные благодаря хорошему качеству поверхности кристаллов. Многокомпонентность системы способствует развитию ПНФ [21], [23], что особенно ярко проявляется для борнита и галенита. В случае пирита эффект почти отсутствует, что может быть связано с повышенной летучестью серы в этом опыте. Повышение коэффициента распределения Au  $D_{s/aq}$  для поверхностных слоев кристалла в случае борнита и галенита обусловлено тем, что ПНФ имеет свое собственное значение  $D$ , которое выше, чем у объёмной части кристалла. Таким образом, экспериментально подтверждено двойственное распределение Au между поверхностью и структурой кристалла (Таблица 3) при минерально-флюидных взаимодействиях в гидротермальных системах.

Таблица 3 – Поверхностное и структурное содержание золота ( $C_{Au}$  в мкг/г) в сосуществующих сульфидах и соответствующие коэффициенты распределения между минералами и флюидом

Минерал	$C_{Au}^{пов.}$	$C_{Au}^{стр.}$	$D_{Au}^{пов.}$	$D_{Au}^{стр.}$
Сфалерит	2.5±1.1	≤0.1	1.0±0.4	≤0.04
Пирит	11.6±7.3	9.7±0.2	4.5±2.8	3.8±0.4
Галенит	470±30	9.9±0.3	184±12	3.9±0.5
Борнит	2450±320	10.2±0.2	957±42	4.0±0.5

Примечание –  $C_{Au}^{стр.}$  и  $D_{Au}^{стр.}$  - концентрации и коэффициенты распределения Au ( $D_{Au} = C_{Au}^{мин} / C_{Au}^{фл}$ ) для структуры,  $C_{Au}^{пов.}$  и  $D_{Au}^{пов.}$  - концентрации и коэффициенты распределения Au для поверхности.

Получены первые данные по коэффициентам сокристаллизации Au в минералах  $D_{Au/Me}^{min/aq}$  (Таблица 4).

Таблица 4 – Коэффициенты сокристаллизации Au/Me в минералах в гидротермальных условиях при  $T = 450$  °C,  $P = 1$  кбар, в растворах хлорида аммония

Минерал	Металл	$D_{Au/Me}^{min/aq}$
Сфалерит	Zn	$3.6 \times 10^{-3}$
-“-	Fe	$4.4 \times 10^{-2}$
Магнетит	Fe	$1.3 \times 10^{-3}$
Пирит	Fe	$1.6 \times 10^{-2}$
Халькопирит	Cu	$1.8 \times 10^{-2}$
-“-	Fe	0.43
Борнит	Cu	$1.7 \times 10^{-2}$
-“-	Fe	2.4

Используя эти результаты и данные ВИМС и ЛА-ИСП-МС по содержаниям структурной формы Au в минералах [24], [25], [26], оценены соотношения элементов в минералах сульфидных месторождений разных генетических типов [23]:  $Au/Fe = n \times 10^{-4} - n \times 10^{-7}$  и  $Au/Cu = n \times 10^{-4} - n \times 10^{-6}$ . По сравнению с халькопиритом и борнитом, пирит и магнетит кристаллизовались из растворов, относительно (в нормировке на Fe) более богатых золотом.

### 2.2.2 Оценка растворимости Au в рудных минералах при гидротермальных параметрах

Теоретически и экспериментально обосновано использование ПНФ в качестве референтной фазы при определении предела вхождения Au в минералы. С использованием принципа фазового соответствия определена растворимость Au в минералах, отождествляемая с пределом вхождения элемента в реальный кристалл. Наиболее надежные оценки для гидротермальной области параметров, согласованные с ранее полученными результатами, представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Растворимость Au в минералах в “гидротермальной” области параметров (T = 450 -500 °C, P = 1 кбар)

Минерал	Хим. формула	S <sub>Au</sub> , мкг/г
Сфалерит	ZnS	0.7
Сфалерит высоко-железистый (марматит)	(Zn,Fe)S	5
Магнетит	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1
Пирит	FeS <sub>2</sub>	3
Пирит-Mn,Cu	(Fe,Mn,Cu)S <sub>2</sub>	10
Пирротин	Fe <sub>1-x</sub> S	21
Халькопирит	CuFeS <sub>2</sub>	110
Борнит	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	140
Галенит	PbS	240

Корреляционная зависимость между растворимостью Au и степенью металличности химической связи в минерале имеет довольно высокий коэффициент детерминации (0.76), подтверждая обусловленность вхождения Au в структуру минерала этой кристаллохимической характеристикой. Результаты обладают мировым приоритетом и важны для теории рудообразования, практики оценки экономического потенциала

золоторудных месторождений и выработки рациональной технологии переработки рудного сырья. Они говорят о том, что ряд компонентов руд недооцениваются как потенциальные источники золота.

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

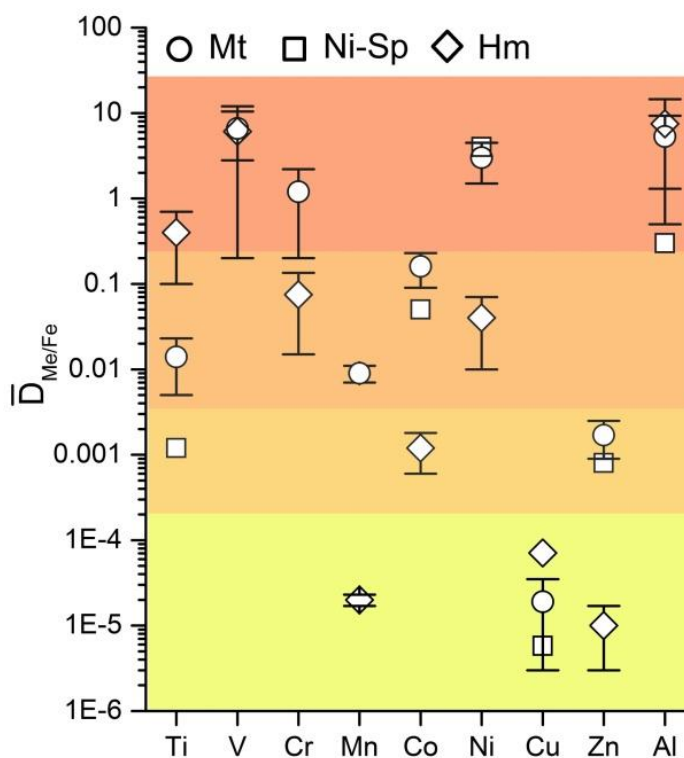
Магнетит рассматривается как “идеальный минерал-индикатор” [27] благодаря его устойчивости, широким вариациям состава и высокой плотности, позволяющей выделять его из осадочных компонентов. Магнетит – обычный и широко распространенный минерал, образующийся в различных типах пород и руд в различных физико-химических условиях [28], причем его состав высоко чувствителен к этим условиям [29]. Тем не менее, такие важные характеристики как коэффициенты разделения и сокристаллизации его основных элементов-примесей в гидротермальной области параметров до сих пор очень ограничены. Точнее говоря, они исчерпываются единственной работой [30], в которой проблема рассмотрена в отношении ограниченного круга элементов – Mn, Zn, Cu и Cd. К тому же, изученный температурный интервал (600-800 °C) больше тяготеет к условиям магматических и метаморфических процессов, чем к гидротермальным условиям.

Гематит – типичный компонент эпигенетических систем. Он часто сопровождает магнетит и участвует в перераспределении малых элементов; при окислении магнетита, последний может замещаться гематитом, хотя иногда бывает непросто распознать взаимоотношения между минералами. Нам не известны литературные данные по коэффициентам распределения и сокристаллизации основных примесей в гематите в гидротермальных условиях, скорее всего, они до сих пор не были получены, и представленные ниже, хотя и фрагментарные, данные обладают мировым приоритетом.

Эксперименты по определению коэффициентов сокристаллизации выполнены при 450°C и 100 МПа (1 кбар) с использованием внутреннего пробоотбора. Обобщая полученную информацию [31], [32], дополненную результатами 2020 г., укажем, что наиболее высокие коэффициенты сокристаллизации металлических примесей (Me) и Fe ( $D_{Me/Fe}$ ) в магнетите установлены для V, Al, Ni и Cr (в порядке понижения целых единиц,  $n$ ), более низкое значение зафиксировано для Co ( $2 \times 10^{-1}$ ), еще более низкие – для Ti, Zn и Mn ( $n \times 10^{-2} - 10^{-3}$ ) (Рисунок 8). В гематите  $D_{Me/Fe}$  наиболее высокие для Al и V (единицы  $n$ ), более низкие значения характерны для Ti, Cr и Co ( $n \times 10^{-1} - 10^{-3}$ ), самые низкие - для Cu, Mn и Zn ( $n \times 10^{-5}$ ) (Рисунок 8). Медь определена как наиболее несовместимый элемент

во всех изученных минералах, однако, Cu сильно концентрируется в поверхностных слоях кристаллов (см. ниже).

Используя полученные данные, оценены соотношения элементов во флюидах, участвующих в образовании магнетитсодержащих месторождений. В случае порфировых Cu-Мо месторождений [33], Fe определено как преобладающий металлический компонент флюида, за которым следуют Mn, Cu и Zn, составляющие ~10-30% от его содержания. Слабее представленный Ti составляет 5% от содержания Fe, за ним следуют V и Al ( $4 - 5 \times 10^{-2}\%$ ), Co ( $2 \times 10^{-2}\%$ ), Cr ( $2 \times 10^{-3}\%$ ) и Ni ( $2 \times 10^{-4}\%$ ). Эти расчеты показывают преобладание во флюидах магматогенно-гидротермальных систем Mn и Zn (возможно, Cu), меньшее обогащения титаном, тогда как другие примеси варьируют в интервале  $0.1 - 1 \times 10^{-4}\%$  содержания Fe.



Одинаковым цветом показаны  $D_{Me/Fe}$  в одной области значений

Рисунок 8 – Усредненные значения коэффициентов сокристаллизации примесных элементов в магнетите (Mt), гематите (Hm) и треворите (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ni-Sp) при 450 °C и 1 кбар

#### 2.4 Распределение РЗЭ во флюидно-минеральных системах с оксидами железа

Коэффициенты сокристаллизации двух легких (Ce, Eu) и двух тяжелых (Er, Yb) редкоземельных элементов, полученные при 450°C и 1 кбар с использованием внутреннего пробоотбора и термоградиентного роста кристаллов магнетита или гематита, представлены в таблице 6. 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 соответственно [21], [34].

Таблица 6 – Коэффициенты сокристаллизации РЗЭ в магнетите и гематите при 450°C и 1 кбар в растворах хлорида аммония

С <sub>NH4Cl</sub> , мас.%	Коэффициент	Ce/Eu	Er/Yb	Ce/Yb	Eu/Er
5	$D_{Mt}$	0.48	0.62	0.06	0.21
10	То же	0.45	0.38	0.04	0.23
5	$D_{Hm}$	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 магнетитобразующих 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  $D^{нов}$  отличаются от  $D^{сmp}$  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.

При температуре 450 °С и давлении 1 кбар выполнены первые эксперименты по сокристаллизации всего ряда РЗЭ в магнетите и гематите. В шихту Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+FeO (синтез магнетита) либо Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (гематита) добавляли по 0.05 или по 0.1 мас.% каждого из оксидов РЗЭ (III) от La до Lu (кроме прометия), церий добавляли в виде CeO<sub>2</sub>. Растворы после опыта анализировали методом ИСП-МС на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT 2 (ИГХ СО РАН), твердые фазы – методами РСМА на микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (ИГХ) и ЛА-ИСП-МС (Agilent 7500ce, платформа NWR UP-213, ЛИИ СО РАН). По-видимому, из-за роста «паразитных» фаз (гидроксихлоридов и ферритов РЗЭ) в опытах не удалось получить крупных гомогенных кристаллов целевых фаз - оксидов железа. Возможно, это привело к значительной переоценке коэффициентов сокристаллизации  $D_{РЗЭ/Fe}$  и коэффициентов распределения кристалл-флюид, особенно для тяжелых РЗЭ, вследствие значительного влияния поверхностной составляющей примеси РЗЭ [34]. Не исключается также влияние тонкой примеси ферритов РЗЭ. Природа данного эффекта уточняется. Интерес представляет поведение элементов при закалке (Рисунок 9).



При охлаждении системы с гематитом (при более высокой  $fO_2$ ) в растворе остается  $\sim 1.3 - 7.5\%$  РЗЭ (кроме Ce и Eu, сохраняющих высокотемпературные содержания на 17 и 33% соответственно). В системе с магнетитом, при более низкой  $fO_2$ , в закалочном растворе остается несколько больше РЗЭ (3.3 – 18% для большинства элементов), при этом Ce сохраняется на 33%, а Eu – полностью (Рисунок 9б).

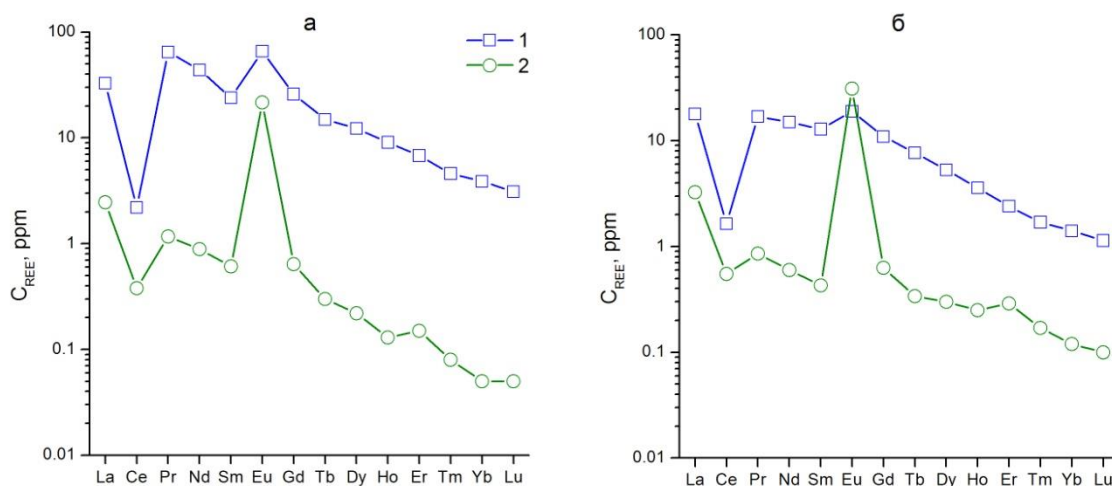


Рисунок 9 – Содержания РЗЭ во флюиде из ловушки (1) и в закаленном растворе из вкладыша (2) в опыте с гематитом (а) и с магнетитом (б)

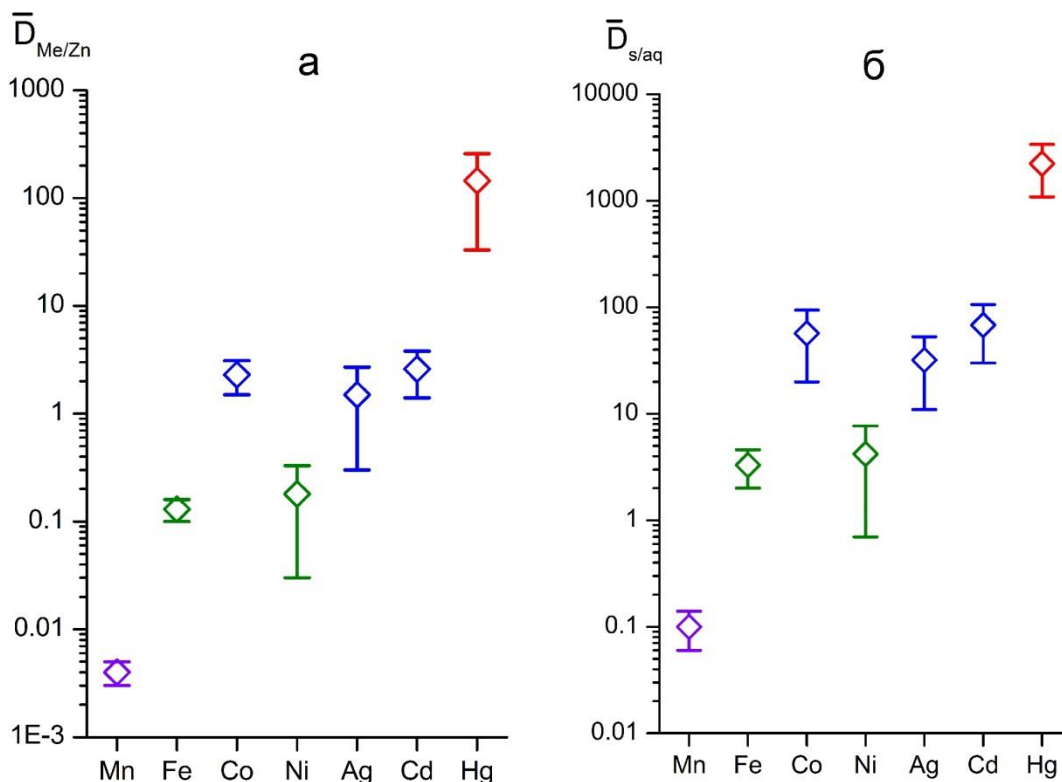
Отсюда следует, что европиевый минимум во флюидно-минеральных системах может быть связан не только с отсутствием минералов-концентраторов Eu, но и с его высокой закомплексованностью и, следовательно, более низким коэффициентом сокристаллизации по сравнению с другими РЗЭ.

## 2.5 Сокристаллизация элементов-примесей в сфалерите

Сфалерит является широко распространенным в различных геохимических обстановках минералом-индикатором переменного состава. Фракционирование конкретного элемента связывают с такими факторами как температура кристаллизации, источник металлов, история охлаждения системы [35]. За редкими исключениями [36], это чисто качественные оценки. Они не приближают к пониманию, например, того, почему при довольно постоянной для различных обстановок примеси Cd в сфалерите (0.2 – 1 мас.%) иногда образуются сфалериты, содержащие более 10 мас.% этого элемента. Очевидно, для выхода на составы рудообразующих флюидов необходимы данные по коэффициентам сокристаллизации элементов в минерале, которые в настоящее время едва ли можно получить чисто теоретическим путем.

Применяли описанную выше стандартную методику гидротермального термоградиентного синтеза кристаллов при 450 °С и давлении 1 кбар с 15-градусным перепадом температуры по внешней стенке автоклава и внутренним пробоотбором флюида. Шихта включала металлы (Fe, Ag), сульфиды (Zn, Cd, Hg, Mn), оксиды (Ni, Co), растворы готовили на основе хлорида аммония. В отдельных опытах добавляли элементную серу. Растворы из ловушек, после проведения необходимых химических операций, анализировали методом ААС на приборах фирмы Perkin-Elmer (США). Анализ ртути - на спектрометре РА-915+. Полученные кристаллические фазы (в основном, кристаллы сфалерита) анализировали методом РСМА на приборе Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd, Япония).

В опытах получены кристаллы сфалерита размером до 2-2.5 мм. Данные РСМА обрабатывали по критерию 1σ, при этом количество точек для каждого образца составляло ~50 – 70. Результаты представлены на рисунке 10 и в таблице 7.



Одинаковым цветом показаны точки для элементов с близкими значениями коэффициентов

Рисунок 10 – Коэффициенты сокристаллизации (а) и коэффициенты распределения (б) элементов-примесей в сфалерите

Таблица 7 – Коэффициенты сокристаллизации ( $D_{Me/Zn}$ ) и распределения кристалл-раствор ( $D_{s/aq}$ ) элементов-примесей в сфалерите. 450°C, 1 кбар, растворы на основе хлорида аммония

Эл-т	Mn	Fe	Ni	Co	Ag	Cd	Hg
$D_{Me/Zn}$	0.004±0.001	0.13±0.03	0.18±0.15	2.3±0.8	1.5±1.2	2.6±1.2	145±112
$D_{s/aq}$	0.10±0.04	3.3±1.3	4.2±3.5	57±37	32±21	68±38	2240±1150

В экспериментах рН изменялся в пределах 1.5 единиц (измерения на флюиде из ловушек), летучесть серы в пределах 3 лог. единиц (по содержанию Fe в сфалерите в тех опытах, где в шихте обнаруживали пирит). Согласно полученным данным [37], все изученные элементы-примеси могут быть разбиты на четыре группы (Таблица 10). Первая и последняя содержат только по одному элементу – Mn и Hg соответственно. Марганец является единственным несовместимым элементом в сфалерите из изученных, но его коэффициент сокристаллизации устойчив к условиям и мало изменяется (коэффициент вариации  $v = 25\%$ ), ртуть же напротив, наиболее высоко когерентна в сфалерите, хотя ее содержание подвержено значительным колебаниям ( $v = 77\%$ ). Элементы второй группы – Fe и Ni – можно считать слабо когерентными в сфалерите. Как и в случае Mn,  $D_{Fe/Zn}$  имеет довольно низкий коэффициент вариации ( $v = 23\%$ ). Никель мало входит в сфалерит (210 – 460 ppm), возможно, он находится в растворе в форме  $Ni^{3+}$ , хотя по константам распределения очень близок к железу. К третьей группе относятся Co, Ag и Cd, которые можно считать высоко когерентными в сфалерите. Два из них (Co и Cd) обнаруживают относительную устойчивость к вариациям условий ( $v = 35$  и  $46\%$  соответственно). При этом существенный вклад в неопределенность для Cd вносят два опыта с добавками HCl и S, в которых рН понижался до 6.6, а  $D_{Cd/Zn}$  возрастал примерно в 2 раза. По-видимому, редкие случаи очень высоких концентраций Cd в природном сфалерите связаны с кристаллизацией минерала из кислых растворов. Серебро неожиданно обнаруживает довольно устойчивое поведение, что может объясняться его вхождением в структуру сфалерита в области концентраций ~340 – 730 ppm. Такая возможность подтверждается данными ЛА-ИСП-МС природных сфалеритов [35]. Таким образом, наиболее устойчивыми в отношении коэффициентов распределения можно считать Fe, Mn, Co и (с некоторой долей условности) Cd. Полученные результаты согласуются с величинами произведения растворимости для данных сульфидов [38].

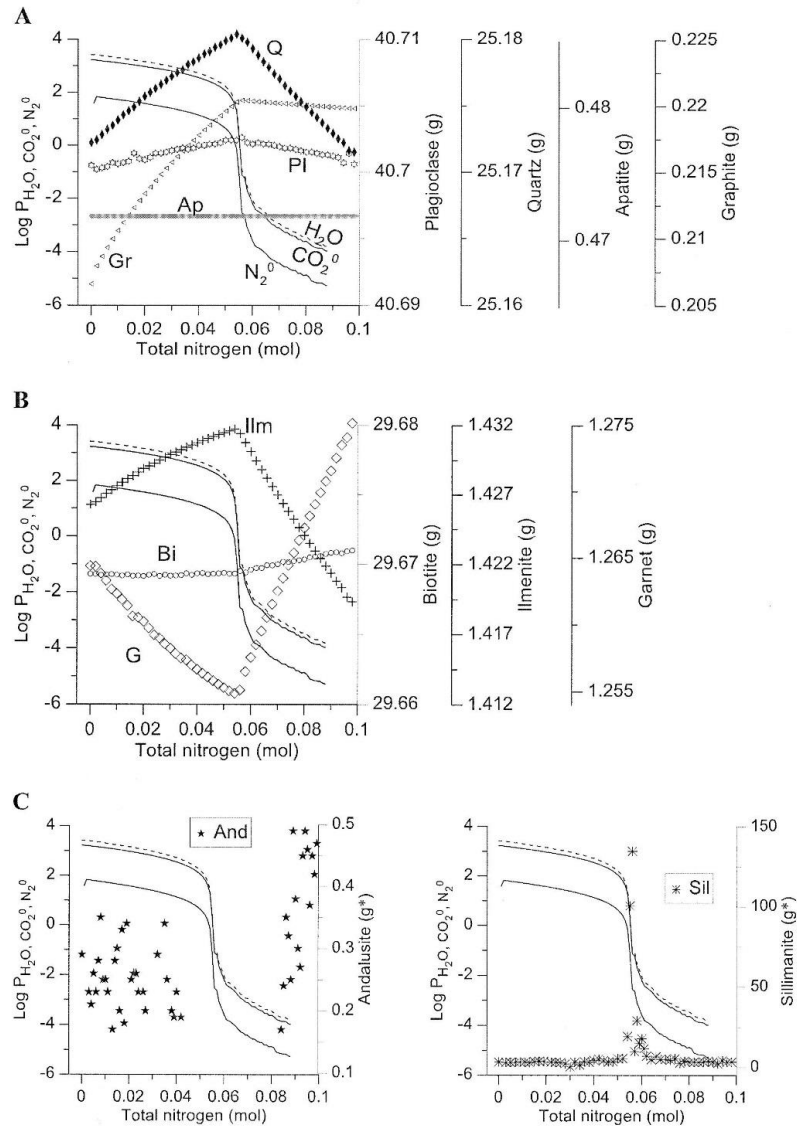
Наиболее перспективные в плане типохимизма сфалерита элементы – это Fe, Mn, Co и Cd, хотя для последнего обнаруживается заметное повышение  $D_{Cd/Zn}$  при  $pH < 7$ . Относительно устойчивое поведение обнаруживает серебро, что несколько неожиданно и

может объясняться его вхождением в структуру сфалерита, по крайней мере, до ~730 ppm Ag. Коэффициент сокристаллизации Hg варьирует в широких пределах и данный элемент едва ли представляет интерес в качестве геохимического индикатора, так как он слишком чувствителен к физико-химическим условиям в системе. Важно также подчеркнуть, что при исследованиях распределения и разделения химических элементов в геохимических системах коэффициенты сокристаллизации имеют преимущество по сравнению с “обычными” коэффициентами распределения  $D_{s/aq}$  [31], так как их вариации существенно ниже (Таблица 7).

### **3 Флюидно-силикатные системы: фазовые равновесия, составы флюидов, распределение элементов**

#### **3.1 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 (Рисунок 11). 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 (Рисунок 11). При этом отдельные минералы парагенезиса ведут себя неодинаково. 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 [39].



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.  $g^*$  -  $г \cdot 10^{-6}$

Рисунок 11 – 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  $600^\circ C$  и 4.4 кбар

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 (Рисунок 11). При этом отдельные минералы парагенезиса ведут себя неодинаково. 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 [39].

### 3.2 Распределение РЗЭ между КПШ и слюдой в гидротермальных условиях

Редкоземельные элементы (РЗЭ) рассматриваются в геохимии как индикаторы генезиса пород и минералов [40], [41], а также редокс-сенсоры [42]. Вместе с тем, коэффициенты их распределения между минералами природных и моделирующих их экспериментальных систем, в частности, гаплогранитной системы, остаются неизвестными.

Эксперименты выполнены в растворе КОН оптимальной концентрации 15.25 мас. %, вещества в шихте брали в оксидной форме. Опыты продолжительностью 40 и 50 сут. проведены при  $500 \pm 5^\circ\text{C}$  и давлении 1 кбар в контейнерах из низкоуглеродистой стали, герметизированных аргонодуговой сваркой. Методом РСА 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. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , что далеко не исчерпывает возможности его изоморфного вхождения в ортоклаз при данной температуре, в кальсилите присутствует 0.6 мас.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а в слюде – в среднем 5.5 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

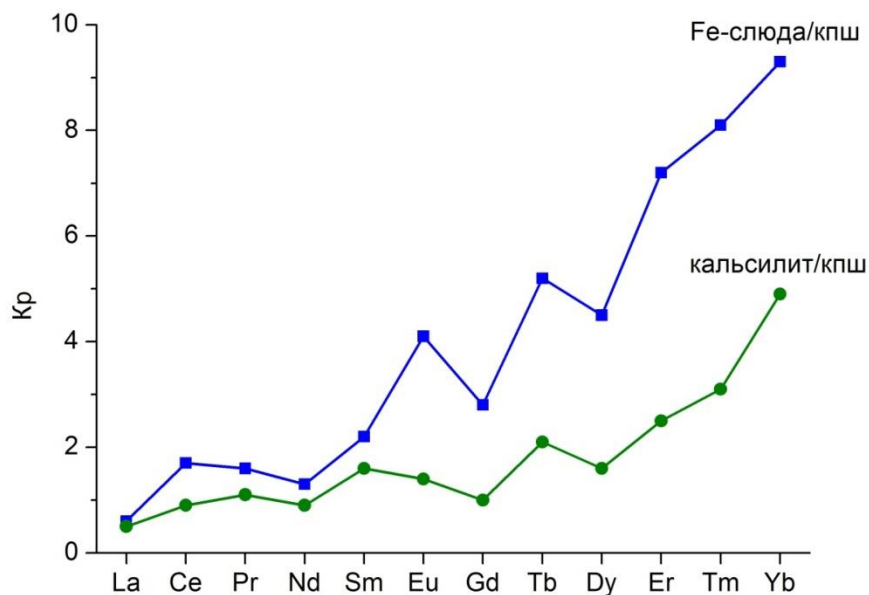


Рисунок 12 – Коэффициенты распределения РЗЭ между слюдой (феррианнит), КПШ и кальсилитом при 500 °C и 1 кбар

Коэффициенты распределения большинства лантаноидов (Рисунок 12) 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<sup>3+</sup> [43]. Возможно, при обмене ионами РЗЭ между каркасными силикатами и слюдами преимущество в виде более низкой энергии обмена получают тяжелые РЗЭ, взаимодействующие с OH<sup>-</sup> в межслоевой 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 [44].

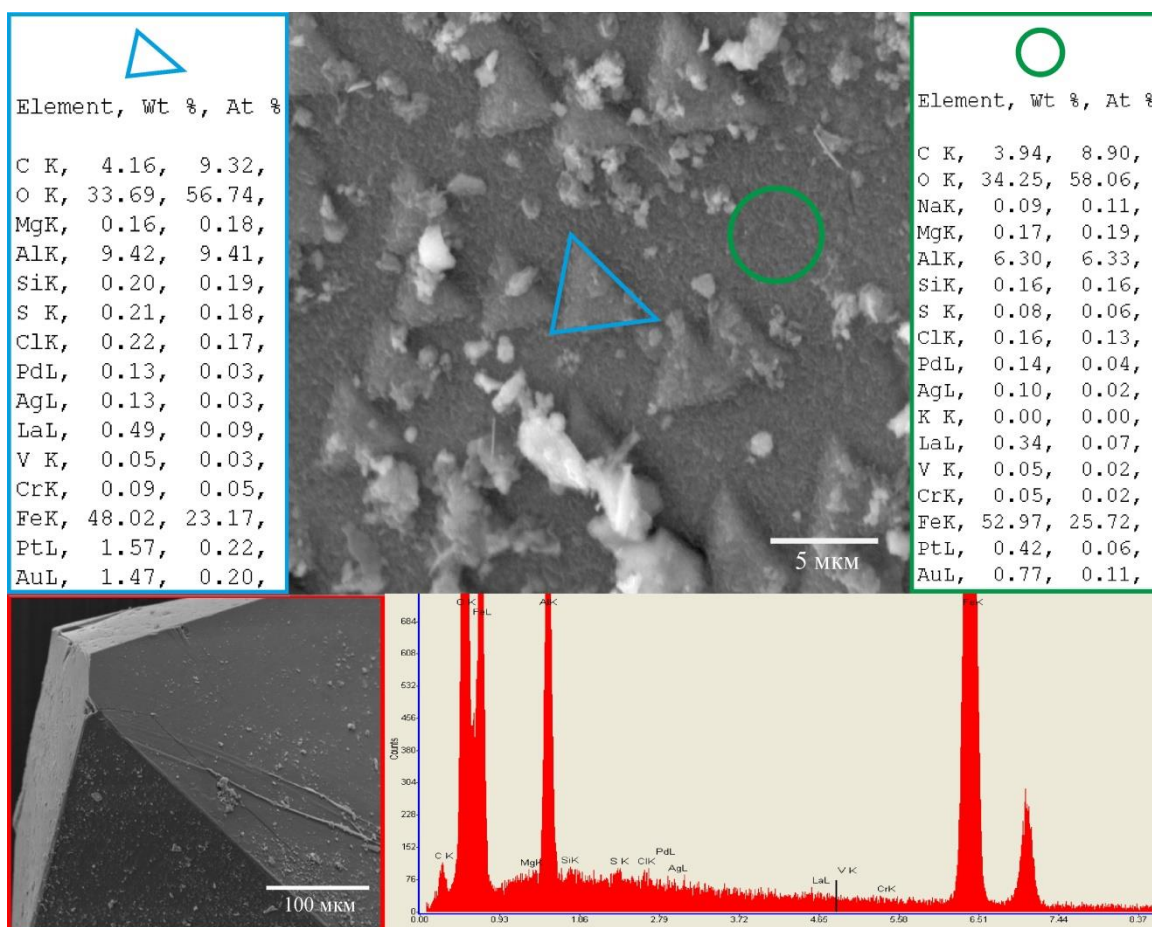
#### **4. Типоморфизм и типохимизм минеральных поверхностей**

##### **4.1 Влияние механизма роста кристаллов и кристаллических несовершенств на образование фаз и распределение малых и редких элементов**

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

Рассмотрены следствия участия поверхностных неавтономных фаз в ростовых процессах в мультикомпонентных гидротермальных системах (Таусон и др., 2018). 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 [45]. 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 [46]. На рисунке 13 показан пример агрегации наночастиц с образованием плоских треугольных кристаллов на поверхности хорошо ограненного монокристалла магнетита. Микрокристаллы близки по составу к магнетиту, но содержат гидроксил-ион и металлические примеси, в частности, повышенные концентрации платиноидов (Pt, Pd), которые согласно данным 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 (Рисунок 13).



Гидротермальный синтез, 500°C, 1 кбар

Рисунок 13 – Агрегация наночастиц на поверхности монокристалла магнетита. СЭМ-ЭДС

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 рисунке 3 (стр.13) на примере Ag-содержащего пирита, синтезированного в системе FeS<sub>2</sub>-Ag-Pt-As при 500 °C и давлении 1 кбар. Форма кристаллов фазы примеси Ag<sub>1.7</sub>S вблизи кристаллографических ямок травления отражает их симметрию, часто видны «шнуры» из вещества микрофазы вследствие его транспорта по дислокационному каналу.



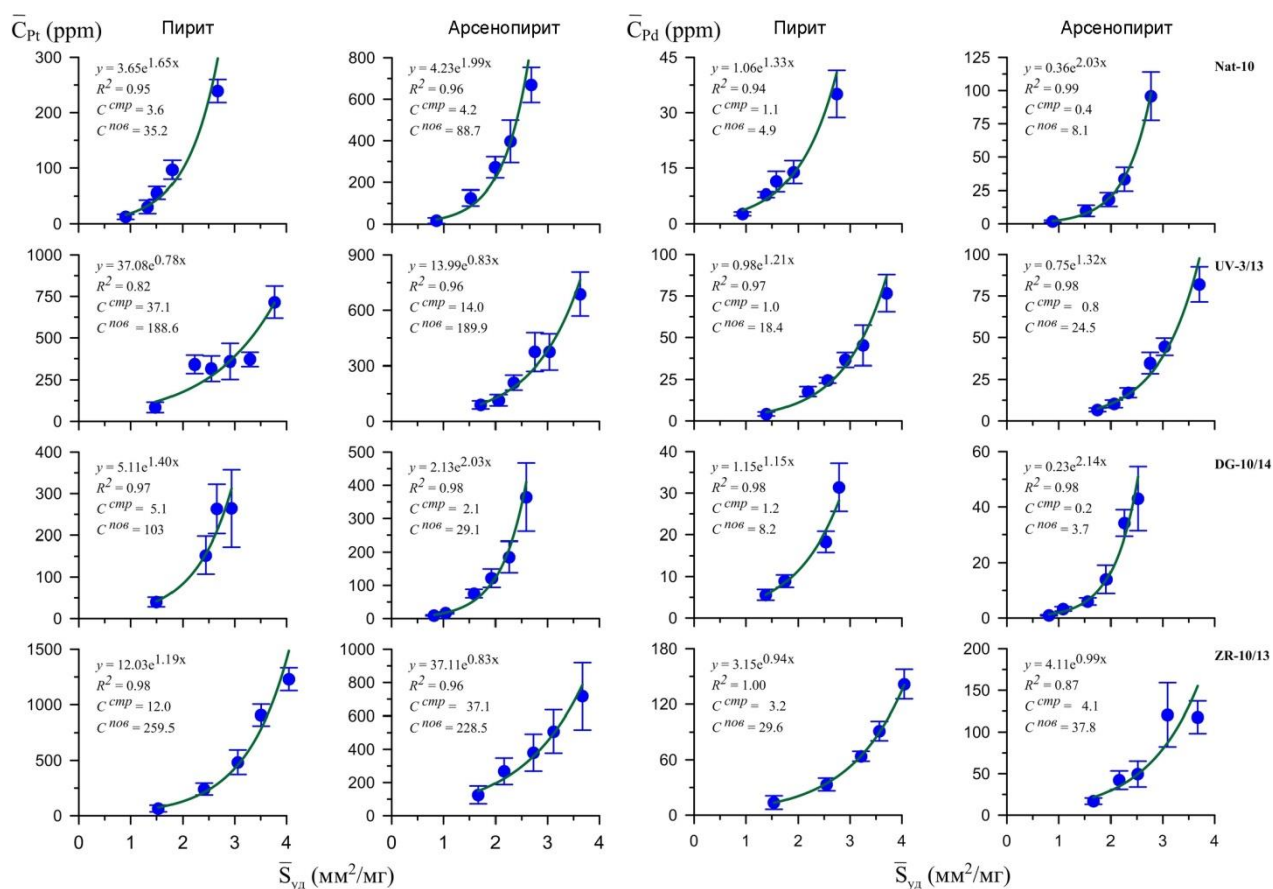
На основании результатов этих исследований можно прийти к выводу о том, что микровключения в минералах и особенно на их поверхности могут не отражать адекватно состав маточного раствора. Также для минералогии как науки важно, что в связи с ее переходом на все более низкий уровень размера объектов появляется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

#### **4.1.2 Поверхностное обогащение, как следствие механизма роста посредством поверхностной неавтономной фазы – универсальный фактор распределения «невидимых» форм элементов**

Предложен новый механизм гидротермального роста кристаллов [34], предполагающий участие в процессе роста ПНФ. Поверхностное обогащение как следствие механизма роста посредством ПНФ является универсальным фактором распределения скрытых или «невидимых» форм элементов, включая благородные металлы. Это подтверждается одинаковой формой и высокими коэффициентами детерминации зависимостей равномерно распределенной концентрации элемента от удельной поверхности среднего кристалла в размерной фракции. Такие зависимости впервые получены для БМ (Au, Ag, Pt, Pd, Ru) в пирите и арсенопирите для образцов из золоторудных месторождений Северо-Востока РФ, относящихся к черносланцевой формации руд (Наталка, Золотая Речка, Дегдекан) [47], [48]. Пример таких зависимостей представлен на рисунке 14 для Pt и Pd. Использовался ААС с электротермической атомизацией и экстракционное концентрирование платиноидов. Данные обрабатывались по технологии СВАДМ. Во всех случаях выявляются две формы нахождения равномерно распределенных платиноидов – структурная и поверхностная, соответствующие химически связанному элементу в структуре минерала и в структуре находящейся на поверхности кристалла наноразмерной ПНФ, причем последняя преобладает. Минеральных форм платиноидов не установлено, однако не исключается их нахождение в виде наноразмерных частиц.

Эти результаты важны для практики оценки экономического потенциала рудных месторождений – в плане определения скрытой металлоносности и выработки рациональной технологии переработки рудного сырья. Кроме того, они позволяют определить содержания структурной и поверхностно-связанной форм нахождения БМ и их коэффициенты распределения между пиритом и арсенопиритом. Эти данные представлены в таблице 8. Они указывают на существование слабой тенденции фракционирования БМ в пирит. Близость структурных и поверхностных D создает

иллюзию их постоянства, однако, это лишь следствие распространения принципа фазового соответствия на ПНФ сосуществующих минералов [49].



Показаны выражения аппроксимирующих кривых и содержания структурной ( $C^{cmp}$ ) и поверхностной ( $C^{nos}$ ) форм элемента. Образцы из месторождений: Наталкинское (Nat-10, UV-3/13), Дегдекан (DG-10/14), Золотая Речка (ZR-10/13)

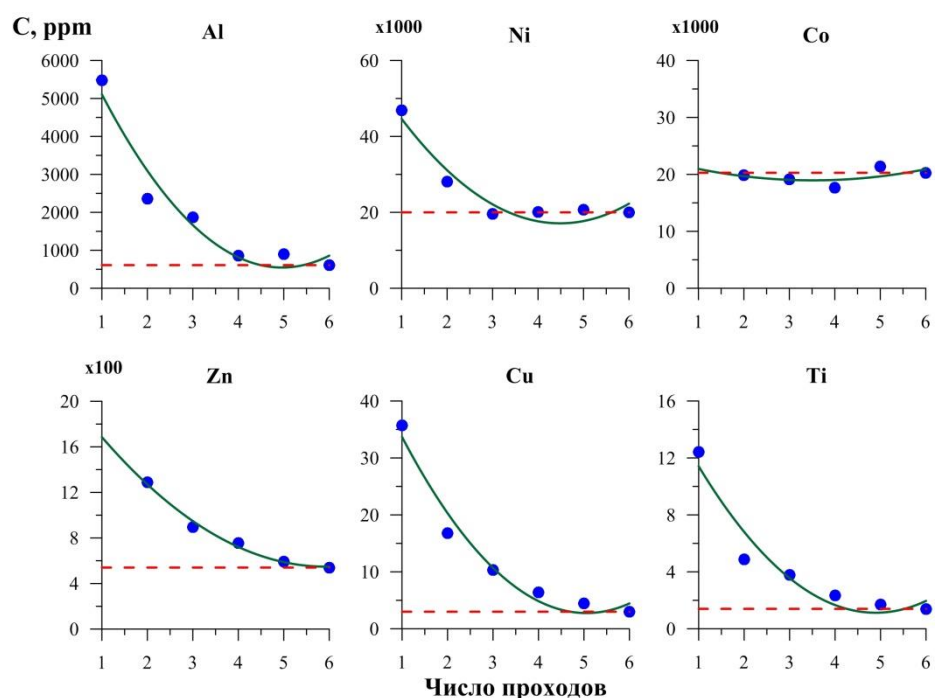
Рисунок 14 – Зависимость средней концентрации равномерно распределенных Pt и Pd в пирите и арсенопирите от удельной поверхности среднего кристалла в размерной фракции

Таблица 8 – Усредненные значения коэффициентов распределения структурных и поверхностных форм благородных металлов между сосуществующими пиритом и арсенопиритом

Элемент	$D_{Py/Asp}^{стр}$	$D_{Py/Asp}^{пов}$
Au	2.7	1.6
Pt	1.6	1.5
Pd	2.5	1.1
Ru	1.7	1.5

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

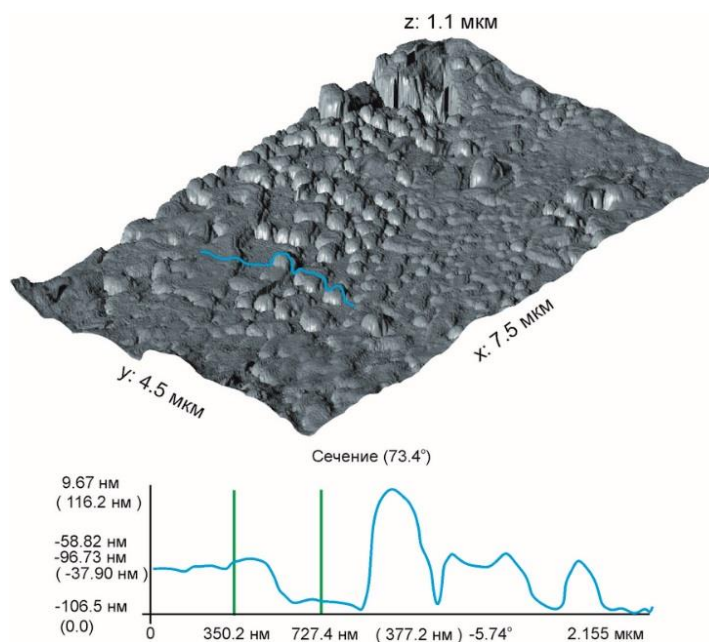
Расхождение данных валовых и локальных методов анализа кристаллов магнетита и гематита по ряду элементов получил объяснение при детальном исследовании их поверхности методами ЛА-ИСП-МС и СЗМ (АСМ+СТМ) [32], [34]. Результаты послойного ЛА-ИСП-МС анализа при 6 проходах лазера (Рисунок 15) показывают, что первые 2-3 прохода обнаруживают заметно более высокие содержания элементов, чем в объеме (пунктир).



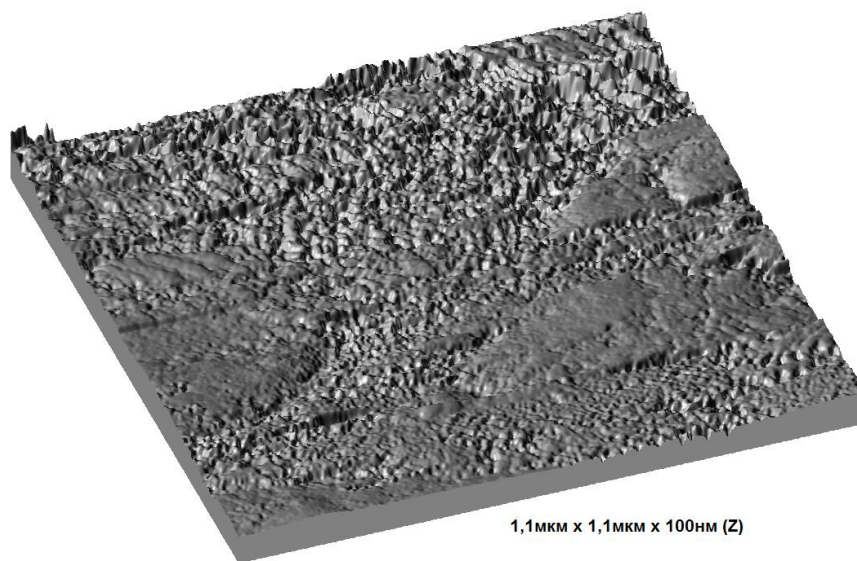
Первые 2-3 прохода лазера обнаруживают более высокие содержания элементов относительно объема (пунктир)

Рисунок 15 – Содержания элементов при послойном ЛА-ИСП-МС анализе поверхности кристалла магнетита

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 nano-зернистого рельефа (Рисунок 16), существенно увеличивающего реальную поверхность грани.



Размер изображения  $7.5 \times 4.5 \times 1.1$  мкм  
 Рисунок 16 – Изображение поверхности кристалла магнетита в атомно-силовом микроскопе



Размер изображения  $1100 \times 1100 \times 100$  нм  
 Рисунок 17 – Поверхность магнетита в режиме сканирующего туннельного микроскопа

Съемки в режиме СТМ показывают, что имеются особенности рельефа и на более низком размерном уровне (Рисунок 17), что говорит о фрактальном характере поверхности. Поглощению микроэлементов поверхностными неавтономными фазами

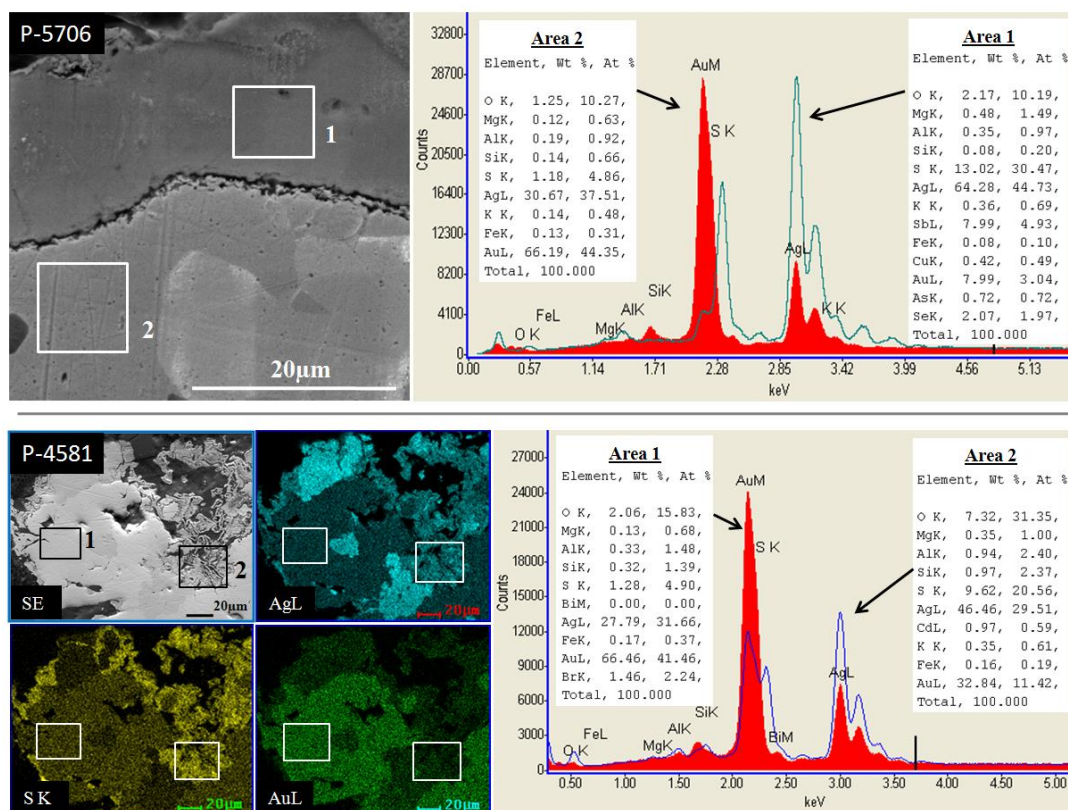
способствует увеличению реальной поверхности по сравнению с топологической. В этих работах принимали активное участие студенты МИЭТ и московские школьники [32], [50].

Данные РФЭС, включая соотношение валентных форм железа по данным мультиплетного разложения спектров, показывают, что составы ПНФ на магнетите и гематите в принципе аналогичны и отвечают оксигидроксидной поверхностной композиции:  $Fe_{1+x}^{3+}Fe_{1-x}^{2+}[O_{1+y}^{2-}(OH)_{1-y}^-]V_{2-y+x}^-$ , где  $V^-$  - вакансии металла [21].

### 4.3 Типоморфизм и типохимизм поверхности самородного золота

Образцы самородного золота отобраны из руд месторождений Кварцевая Сопка (Сев. Приохотье) и Амурские Дайки (Вост. Забайкалье). Данные объекты являются контрастными в генетическом и геохимическом плане, золотины в них отличаются достаточно хорошим качеством и возможностью чистой ручной отборки без применения реагентов, изменяющих состав поверхности. Образцы самородного золота изучали методами электронной спектроскопии поверхности (РФЭС и ЭОС), РСМА и СЭМ-ЭДС.

Выяснено, что высокопробное Au месторождения, принадлежащего относительно высокотемпературной золото-сульфидно-кварцевой рудной формации (Амурские Дайки), не содержит на поверхности окисленной составляющей Au, тогда как более низкопробное золото эпитермального Au-Ag месторождения Кварцевая Сопка в половине случаев содержит окисленное золото со степенью окисления Au(I) или выше. Тонкий слой (~15 нм) с повышенными содержаниями Ag и S и находящийся под ним SiO<sub>2</sub> – 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 (рисунок 18) имеют переменный состав, что говорит о существовании твердых растворов Ag<sub>2-x</sub>Au<sub>x</sub>S либо (при недостатке серы) - агломератов кластеров Ag<sub>n</sub>Au<sub>m</sub>S [51]. Химическая и фазовая зональность состава поверхностного слоя самородного золота представляет собой довольно распространённое в природе явление и свойственна не только рудному, но и россыпному золоту. Она может быть использована в процессе поисковых работ для установления принадлежности золота к определенной геохимической обстановке и типу оруденения, а также учитываться при разработке технологии извлечения золота из руд месторождений различных генетических типов.



Изображения во вторичных электронах, в рентгеновских лучах элементов (образец P-4581), рентгеновские энергетические спектры элементов, составы выделенных участков Рисунок 18 – Строение зерен самородного золота в образцах из месторождения Кварцевая Сопка (Северо-Восток РФ) с повышенными содержаниями серы

#### 4.4 Бактериальные процессы на реальной кристаллической поверхности: роль ПНФ в биоокислении пирита

В настоящее время появляется все больше информации о том, что наиболее ранние микробные экосистемы были основаны на преобразованиях серы – сульфат-редукции и диспропорционировании [52]. Выбор пирита в качестве объекта исследования геохимически обоснован тесными связями сульфидов железа с органическим веществом в различных обстановках, включая гидротермальные условия [53].

Для исследований по биоокислению поверхности пирита мы использовали культуру ацидофильных железобактерий, выделенных из природных мест обитаний (сульфидных рудопроявлений) Байкальского региона Иркутской области. Эта бактериальная культура была предоставлена лабораторией № 7 Иркутского научно-исследовательского института редких и благородных металлов и алмазов, ОАО «Иргиредмет». Работы проводились совместно с ЛИИ СО РАН в рамках двух приоритетных направлений ИГХ и ЛИИ СО РАН.

Синтез кристаллов пирита был выполнен по стандартной методике гидротермального термоградиентного синтеза в титановых вкладышах при  $T=450^{\circ}\text{C}$  и  $500^{\circ}\text{C}$  и давлении 1 кбар. При синтезе пирита использовали шихту Fe+S, состав поверхностной неавтономной фазы регулировали активностью серы, зависящей от отношения Fe/S. Размер полученных кристаллов до 5 мм. Пирит, полученный при высокой активности серы, практически не содержит ПНФ на поверхности. При более низкой активности серы образуется слой ПНФ толщиной до  $\sim 500$  нм с базовым составом, подобным пирротину, но с различными формами серы. Эти поверхностные образования способны абсорбировать катионные примеси и сульфоксанионы.

Для проведения исследований по биоокислению пирита смесь ацидофильных железобактерий была выращена на жидкой 9К среде при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 5 суток. Концентрация клеток железобактерий, добавленная в среду с пиритом, была около  $1 \cdot 10^7$  клеток/мл. Культивирование проходило при комнатной температуре, постоянном перемешивании на качалке (110 об./мин) в течение трех недель. Отмытые после эксперимента кристаллы пирита подсушивали на воздухе и анализировали на сканирующем мульти-микроскопе СММ-2000 в атомно-силовом режиме и в растровом электронном микроскопе FEI Company Quanta 200 с приставкой рентгеновского микроанализа EDAX.

В результате экспериментов получены первые данные по биоокислению пирита с учётом структуры поверхности кристаллов в заданных условиях. Поверхность полированного пирита, как и поверхность пирита с минимальным развитием ПНФ, менее подвержена бактериальному окислению, по сравнению с пиритом, содержащим неавтономную фазу [54]. Полученные характерные морфологические изменения поверхности позволят в дальнейшем перейти к решению вопросов генезиса руд, выявлять минералы, которые формировались на начальном или конечном этапе роста при участии бактерий.

## **5. Типохимизм микропористых кристаллов**

### **5.1 Клатрасилы группы канкринита и группы содалита**

Актуальной задачей является разработка индикаторов присутствия в среде минералообразования сложных анионов и ион-радикалов, которые могут захватываться в структурные полости микропористых кристаллов.

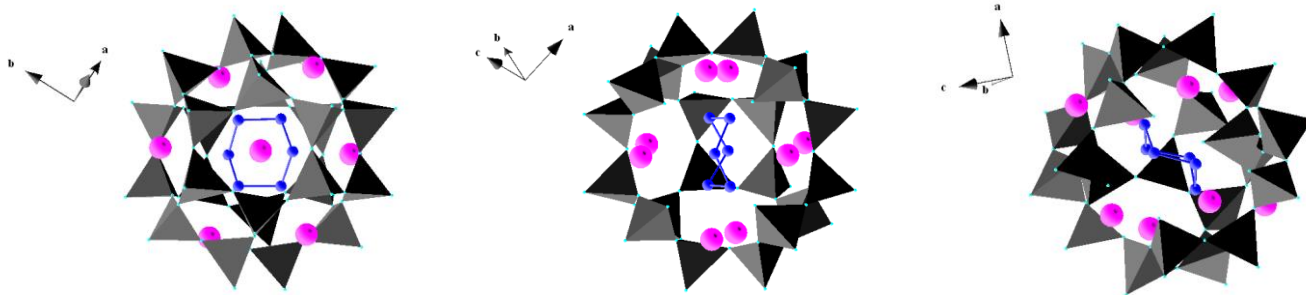
Изучена кристаллическая структура сульфгидрилбыстрита,  $\text{Na}_5\text{K}_2\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{S}_5)(\text{SH})$ , новой разновидности минерала быстрита с Малобыстринского лазуритового месторождения, содержащей крупный полимерный

анион серы  $S_5^{2-}$  [55]. Минерал с полным основанием 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-O 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. 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.

Проведен сравнительный анализ микропористых кристаллических структур Cl-быстрита и сульфидрилбыстрита при комнатной и низкой (100 K) 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 [56]. Уточнение кристаллической структуры триклинного лазурита  $Na_{26.60}Ca_{4.69}K_{0.12}(Al_{23.84}Si_{24.16})_{0.192}(SO_4)_{6.00}S_{2.52}Cl_{0.173}$  при низкой температуре (100° K) 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 (Рисунок 19). 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  $SO_4$  полостях отмечены пики электронной плотности, которые идентифицированы как полисульфиды на основании расстояний между ними от 1.9 до 2.1 Å.

Кольцо  $S_6$  является строительной единицей кристаллов ромбоэдрической модификации серы и, насколько нам известно, не отмечалось ранее в структурах серосодержащих минералов группы содалита.





Обозначения: розовые шарики – атомы Na и (Ca, Na), синие – атомы сульфидной серы, объединённые в кольцо, серые – тетраэдры каркаса

Рисунок 19 – Положение шестерного кольца из атомов серы в содалитовой полости триклинного лазурита в различных проекциях

Химические (включая расчеты кристаллохимических формул), спектроскопические методы (ИК-, КР-, ЭПР-, РФЭ - спектроскопия) и термический анализ с синхронной масс-спектрометрией показали, что рекомендованная ранее Международной минералогической ассоциацией (ММА) кристаллохимическая формула лазурита неверно описывает реальный состав минерала. Предпочтительна формула, учитывающая две основные формы серы, одной из которых является трисульфидный анион-радикал  $S_3^-$ , а другой – анион  $SO_4^{2-}$ . Идеализированная формула лазурита  $Na_7Ca[Al_6Si_6O_{24}](SO_4)^{2-}(S_3)^- \cdot H_2O$  [57]. Изученные высокосернистые образцы из Прибайкалья по составу приближаются к этому идеалу –  $(SO_4)_{1.09}^{2-}(S_3)_{0.55}^-(S)_{0.05}^{2-}$  (образец 1) и  $(SO_4)_{1.0}^{2-}(S_3)_{0.82}^-$  (образец 2). Впервые показано, что роль видообразующего компонента может играть ион-радикал. В данном случае он образует в структурной полости лазурита кластер  $[Na_4(S_3)]^{3+}$  примерно в равной пропорции с сульфатным кластером  $[Na_3Ca \cdot SO_4]^{3+}$ .

Лазурит, минерал клатратного типа, содержащий конституционный ион-радикал серы, может служить эффективным сенсором  $S_3^-$  вследствие устойчивости этой частицы в изолированных полостях структуры минерала. Этот факт может быть использован при изучении роли данного ион-радикала как комплексообразователя для тяжелых и благородных металлов в гидротермальных растворах [58], а также его поведения в более широком интервале T и P, нежели это возможно для свободных частиц.

## 5.2 Силикаты и алюмосиликаты с РЗЭ

В плане работ по использованию микропористых минеральных фаз, в частности клатрасилов, способных сохранять в структурных полостях информацию о составе ростовой среды, завершено изучение структур силикатов К и РЗЭ, синтезированных в

гидротермальных условиях в ИГХ СО РАН. Соединения интересны тем, что они могут иметь природные аналоги в высококалийевых щелочных системах, а также ценные функциональные свойства.

Изучены структуры новых микропористых калиевых силикатов Ce и Er с гетерополиэдрическими каркасами, образованными слоями силикатных тетраэдров и Ce или Er октаэдров [59]. Структура содержит две системы параллельных каналов, в которых располагаются K и молекулы воды (Рисунок 20). Канал I ограничен 6-членными кольцами  $\text{SiO}_4$  и содержит только K, тогда как канал II состоит из 8-членных колец тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и содержит и атомы K, и молекулы воды. Полиэдры лантаноидов представлены изолированными октаэдрами  $\text{LnO}_6$  и димерами октаэдров  $\text{Ln}_2\text{O}_{10}$  (Рисунок 21). Общая кристаллохимическая формула соединений:  $\text{K}_7[\text{Ln}_3(\text{Si}_{12}\text{O}_{32})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{Ce},\text{Er}$ ). Кристаллы обладают люминесцентными свойствами.

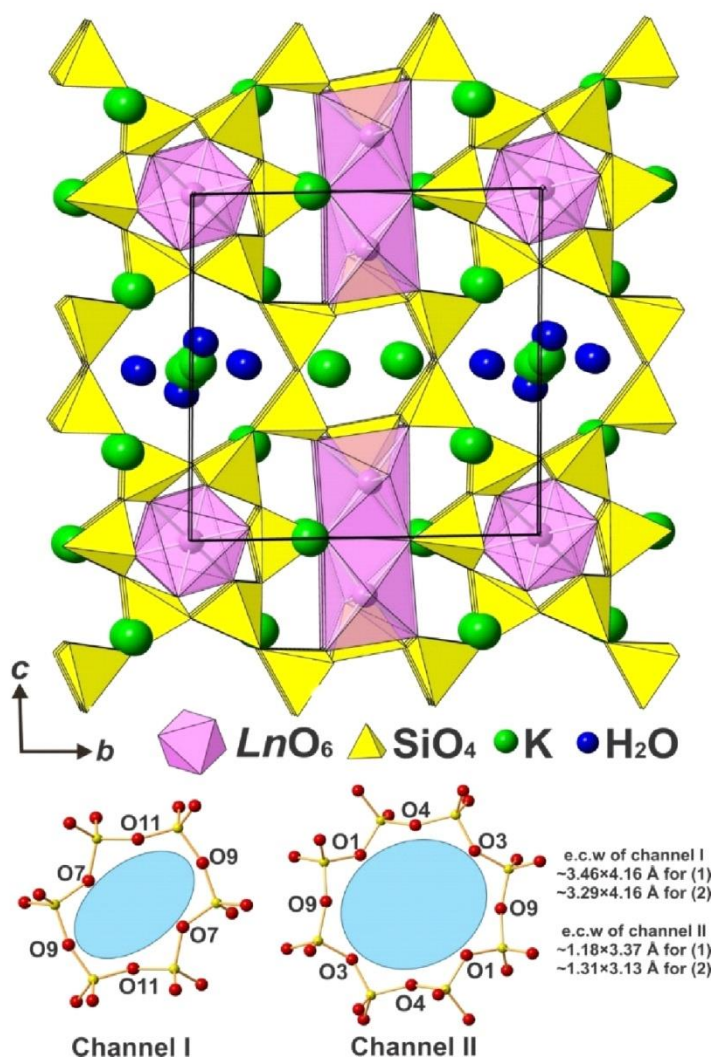


Рисунок 20 – Общий вид гетерополиэдрического каркаса калиевых силикатов Ce и Er состава  $\text{K}_7[\text{Ln}_3(\text{Si}_{12}\text{O}_{32})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  со структурными каналами I и II типа

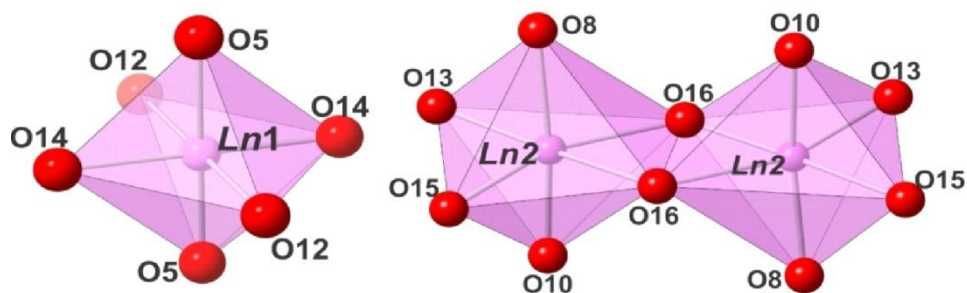


Рисунок 21 – Полиэдры лантаноидов (Ce, Er) - октаэдры  $\text{LnO}_6$  и димеры октаэдров  $\text{Ln}_2\text{O}_{10}$

Смешанные окта-тетраэдрические каркасы представлены и в новых микропористых силикатах и алюмосиликатах К и РЗЭ. В синтезированных гидротермальным методом соединениях, которые вполне могут иметь природные аналоги, РЗЭ, как правило, находятся в 3-валентном состоянии, за исключением КТм силиката, в котором Тм присутствует в 2- и 3-валентной форме [60]. Общие виды решенных структур показаны на рисунке 22.

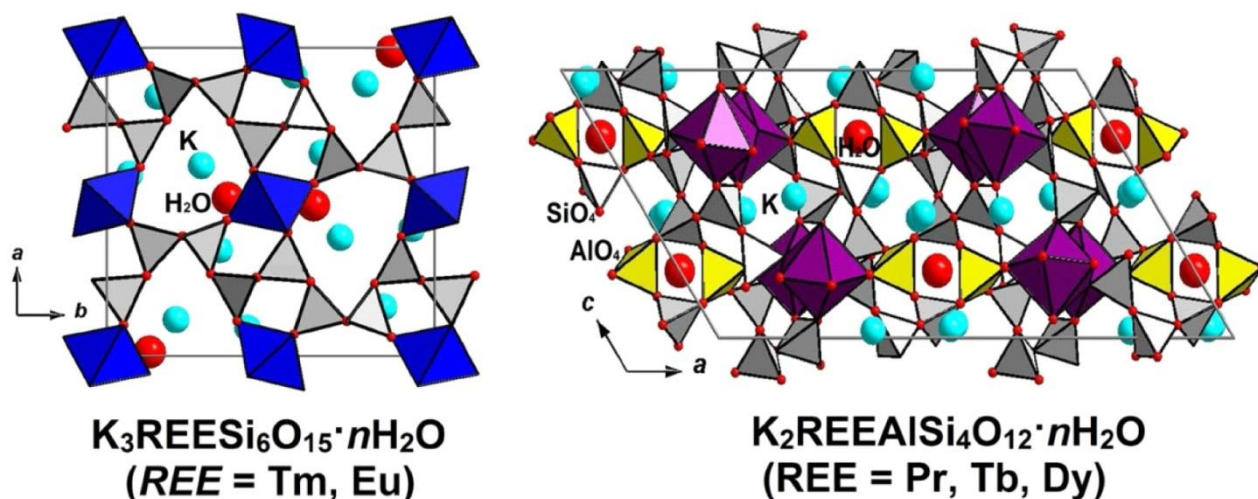


Рисунок 22 – Кристаллические структуры синтезированных силикатов и алюмосиликатов редкоземельных элементов

Установленная плотность каркаса синтезированных фаз – 19.5 – 20.5 – позволяет отнести их к семейству микропористых гетеросиликатных минералов, по свойствам подобных цеолитам [60].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения проекта получены следующие основные результаты.

Установлен новый механизм роста кристалла и сегрегации примесей в гидротермальных термоградиентных системах с участием поверхностных неавтономных фаз. Сегрегация определяется неклассическим механизмом распада внутреннего слоя ПНФ и вывода примеси на поверхность по облегченным путям диффузии. Микровключения твердых фаз не всегда адекватно отражают состав среды роста из-за более высоких коэффициентов распределения элементов для ПНФ. Существует опасность принять продукты эволюции ПНФ за новые микроминеральные виды, что важно для современной минералогии, все больше выходящей на микро- и наноуровень организации кристаллического вещества.

Выявлен новый механизм концентрирования благородных металлов в минералах вследствие темплатной сборки наночастиц ПНФ. Химически модифицированные минеральные поверхности подобны «жестким» темплатам, которые являются удобным субстратом для направленной сборки наночастиц в мезо-кристаллические образования, что сопровождается заметным концентрированием БМ.

Предложенная модель кристаллообразования с участием ПНФ в процессе роста кристаллов в гидротермальных системах позволила продвинуться в понимании важнейшего для рудной геохимии и практической оценки рудных месторождений явления поверхностного обогащения минералов БМ. Поверхностная сегрегация в форме образования ПНФ является универсальным фактором распределения скрытых («невидимых») форм элементов и существенно влияет на среднее значение концентрации микроэлемента, что продемонстрировано на примере БМ (Au, Ag, Pt, Pd, Ru) в пирите и арсенопирите золоторудных месторождений Северо-Востока РФ. Поверхностные фазы также влияют на процессы биоокисления пирита – бактерии лучше закрепляются на поверхностях, модифицированных в ПНФ.

Изучено поведение наночастиц золота при образовании поверхностных сульфидных микро- и нанофаз на субстратах сульфидных минералов. 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. Из-за склонности НЧ Au к агрегации их образование в природе в подобных условиях представляется маловероятным.

Изучены структура и свойства новых функциональных материалов – наноразмерных катализаторов системы Pd-P, проявляющих высокую селективность в гидрировании 2-этил-9,10-антрахинона, последующее окисление которого является основным промышленным методом получения пероксида водорода. Их активность трактуется как следствие обогащения поверхности электронодефицитным палладием в составе аморфизованного слоя на основе твердого раствора Pd-P, в присутствии стабилизаторов частиц – октиловых эфиров фосфорных кислот. Эти данные представляют интерес для физикохимии псевдоморфных наносистем, которые все чаще обнаруживаются и в природе.

Установлены коэффициенты распределения БМ в системах «минерал – гидротермальный раствор». Показано, что они имеют двойственную природу. 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  $D^{nov}$  БМ превосходит таковой для структурной формы ( $D^{cmp}$ ) 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. Получены первые данные по коэффициентам сокристаллизации Au в гидротермальных мультифазных системах в сфалерите, магнетите, пирите, халькопирите и борните. Используя эти результаты и данные ВИМС и ЛА-ИСП-МС по содержаниям структурной формы Au в минералах, оценены соотношения элементов во флюидах сульфидных месторождений разных генетических типов:  $Au/Fe = n \times 10^{-4} - n \times 10^{-7}$  и  $Au/Cu = n \times 10^{-4} - n \times 10^{-6}$ . По сравнению с халькопиритом и борнитом, пирит и магнетит кристаллизовались из растворов, относительно (в нормировке на Fe) более богатых золотом.

С использованием принципа фазового соответствия определена растворимость Au в минералах, отождествляемая с пределом вхождения элемента в реальный кристалл. Наиболее надежные оценки для гидротермальной области параметров (450-500 °C, 1 кбар), согласованные с ранее полученными результатами, составили (мкг/г): сфалерит – 0.7, высоко железистый сфалерит – 5, магнетит – 1, пирит – 3, марганцовистый и медистый пирит – 10, пирротин – 21, халькопирит – 110, борнит – 140, галенит – 240. Корреляционная зависимость между растворимостью Au и степенью металличности химической связи в минерале подтверждает обусловленность вхождения Au в структуру минерала этой кристаллохимической характеристикой. Результаты важны для теории

рудообразования и практики оценки экономического потенциала золоторудных месторождений, выработки рациональной технологии переработки рудного сырья. Они говорят о том, что ряд компонентов руд недооцениваются как потенциальные источники золота.

Поверхностные явления сильно влияют на распределение элементов в минеральных системах, как в экспериментальных, так и в природных системах. Расхождение данных валовых и локальных методов анализа кристаллов магнетита и гематита по ряду элементов получил объяснение при детальном исследовании их поверхности методами ЛА-ИСП-МС, СЗМ (АСМ+СТМ) и РФЭС. Результаты послойного ЛА-ИСП-МС анализа показывают более высокие содержания микроэлементов в поверхности, чем в объеме кристалла. Поверхностная сегрегация в форме образования ПНФ оксигидроксидного состава дает существенный вклад в среднее значение концентрации микроэлемента даже при небольшой толщине этих фаз, порядка 100 нм, вследствие фрактального характера поверхности и значительного увеличения реальной поверхности по сравнению с топологической.

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 SiO<sub>2</sub> – 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<sub>2-x</sub>Au<sub>x</sub>S либо (при недостатке серы) - агломератов кластеров Ag<sub>n</sub>Au<sub>m</sub>S.

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. 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.

Экспериментально получены коэффициенты распределения и сокристаллизации примесных элементов в магнетите, гематите и сфалерите в гидротермальных ростовых опытах с отбором флюида при 450 °С и 1 давлении кбар в растворах на основе хлорида аммония. Данные для большинства элементов обладают мировым приоритетом и позволяют устанавливать соотношения элементов в рудообразующих флюидах по их содержанию в минералах. В случае магнетита расчеты показывают преобладание во флюидах магматогенно-гидротермальных систем Mn и Zn, возможно Cu (10-30% от содержания Fe), меньшее обогащение титаном (~5%), тогда как другие примеси варьируют в интервале  $0.1 - n \times 10^{-4}\%$  содержания Fe.

Изучены кристаллические структуры потенциальных минералов - индикаторов присутствия в среде минералообразования сложных анионов и ион-радикалов, которые могут захватываться в структурные полости микропористых кристаллов. Уточнена кристаллическая структура сульфгидрилбыстрита,  $\text{Na}_5\text{K}_2\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{S}_5)(\text{SH})$ , новой разновидности минерала быстрита из Малобыстринского лазуритового месторождения в Прибайкалье. Кристаллическую структуру SH-быстрита можно описать, как сформированную уложенными по типу АВАС шестичленными кольцами из Si, Al-O тетраэдров и внекаркасными катионами и анионами, расположенными внутри структурных полостей. Канкринитовая полость содержит катионы Ca и группы  $(\text{SH})^-$ , тогда как полианион  $(\text{S}_5)^{2-}$ , связанный с катионами Na и K, находится в быстритовой полости. Анионы  $(\text{SH})^-$  и  $(\text{S}_5)^{2-}$  в структуре минерала канкринитовой группы обнаружены впервые.

Впервые на примере образцов из Малобыстринского месторождения в Прибайкалье продемонстрировано, что роль видообразующего компонента в минерале может играть ион-радикал. В структурной полости лазурита он образует кластер  $[\text{Na}_4(\text{S}_3)]^{3+}$  примерно в равной пропорции с сульфатным кластером  $[\text{Na}_3\text{Ca}\cdot\text{SO}_4]^{3+}$ . Предлагаемая идеализированная формула лазурита  $\text{Na}_7\text{Ca}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4)^{2-}(\text{S}_3)^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Высокосернистые образцы из Прибайкалья приближаются к этому идеалу и содержат в структурных полостях 1.09  $(\text{SO}_4)^{2-}$  и 0.55  $(\text{S}_3)^-$  (Образец 1) и 1.0  $(\text{SO}_4)^{2-}$  и 0.82  $(\text{S}_3)^-$  (Образец 2).

Изучены структуры синтезированных в гидротермальных условиях новых силикатов и алюмосиликатов калия и РЗЭ (Ce, Er, Tm, Eu, Pr, Tb, Dy). Структуры имеют гетерополиэдрические (окта-тетраэдрические) каркасы, крупные каналы и полости, что позволяет отнести их к семейству микропористых гетеросиликатных минералов, подобных по свойствам цеолитам. Кристаллы обладают люминесцентными свойствами.

По тематике проекта опубликовано 28 статей в журналах, индексируемых в базах WoS и Scopus, из которых 11 относятся к I и II квартилям по версии WoS.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Hazen R.M., Bekker A., Bish D.L., Bleeker W., Downs R.T., Farquhar J., Ferry J.M., Grew E.S., Knoll A.H., Papineau D., Ralph J.P., Sverjensky D.A., Valley J.W. Needs and opportunities in mineral evolution research // *Am. Mineral.* – 2011. – V. 96. – P. 953 – 963.
2. Deditius A.P., Utsunomiya S., Reich M., Kesler S.E., Ewing R.C., Hough R., Walshe J. Trace metal nanoparticles in pyrite // *Ore Geol. Rev.* – 2011. – V. 42. – № 1. – P. 32 – 46.
3. Булах А.Г. Микромир минералов: границы, объекты, явления // *Зап. ВМО.* – 1998. – № 5. – С.124-134.
4. Shumilova T.G., Golubev Ye.A., Mayer J., Shevchuk S.S., Radaev V.A., Isaenko S.I., Tkachev S.N. Nanostructure of pseudomonocrystalline graphite studied by nanoimaging of electrical properties in combination with other techniques // *Carbon.* – 2017. – V. 114. – P. 724 – 730.
5. Чернышев Л.В. К теории гидротермальных равновесий минералов переменного состава // *Геохимия.* – 1980. – № 6. – С. 787 – 797.
6. Гелетий В.Ф., Чернышев Л.В., Пастушкова Т.М. Исследование равновесий твердых фаз системы PbS-CdS с водно-солевыми растворами при повышенных температурах и давлениях // *Геохимия.* – 1981. - № 10. – С.1463 – 1481.
7. Palyanova G., Karmanov N., Savva N. Sulfidation of native gold// *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 // *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* – 1981. – V. 24. – P. 11-17.
9. Bottrell S.H., Carr L.P., Dubessy J. A nitrogen-rich metamorphic fluid and co-existing minerals in slates from North Wales // *Mineral. Mag.* – 1988. – V.52. – P. 451 – 457.
10. Chivers T., Elder P.J.W. Ubiquitous trisulfur radical anion: fundamentals and applications in material science, electrochemistry, analytical chemistry and geochemistry // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – P. 5996-6005.
11. 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 // *Геохимия.* – 2017. – № 9. – С. 759 – 781.
12. Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Краснощекова Т.С., Лустенберг Э.Е., Белозерова О.Ю. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал-гидротермальный раствор». I. Аккумуляция золота пиритом// *Геохимия.* – 2011. – № 6. – С. 595 – 604.



13. Abraitis P.K., Patrick R.A.D., Vaughan D.J. Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review // *Int. J. Miner. Process.* - 2004.- V.74. – P. 41 – 59.
14. Акимов В.В., Арсентьев К.Ю. Поведение наночастиц золота в синтетической породе в термоградиентных гидротермальных условиях // Труды Всероссийского Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. 19-20 апреля 2016 г. – М.: ГЕОХИ РАН, 2016. – С.172 – 173.
15. 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 // *AIP Conference Proceedings.* – 2019. – No. 2064. – 030001.
16. Акимов В.В., Таусон В.Л. Вынужденное равновесие и псевдоморфизм: теория псевдоморфных систем // *Геохимия.* – 1995. – №11. – С.1570 – 1585.
17. Белых Л.Б., Стеренчук Т.П., Скрипов Н.И., Акимов В.В., Таусон В.Л., Романченко А.С., Гвоздовская К.Л., Санжиева С.Б., Шмидт Ф.К. Влияние состояния поверхностного слоя на свойства Pd-P-катализаторов в гидрировании алкилантрахинонов // *Кинетика и катализ.* – 2019. – Т. 60. – № 6. – С. 788 – 796.
18. Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Akimov V.V., Tauson V.L., Savanovich T.A., Schmidt F.K. Role of phosphorus in the formation of selective palladium catalysts for hydrogenation of alkylanthraquinones // *Appl. Catal. A, General* – 2020. – V. 589. – No.117293.
19. Piña R., Gervilla F., Barnes S.-J., Ortega L., Lunar R. Platinum-group elements-bearing pyrite from the Aguablanca Ni-Cu sulphide deposit (SW Spain): a LA-ICP-MS study // *Eur. J. Mineral.* – 2013. – V. 25. – № 2. – P. 241 – 252.
20. Simon A.C., Pettke T. Platinum solubility and partitioning in a felsic melt-vapor-brine assemblage // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2009. – V. 73. – P. 438 – 454.
21. 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.
22. 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.
23. Lipko S., Tauson V., Bychinskii V. Gold partitioning in a model multiphase mineral-hydrothermal fluid system: Distribution coefficients, speciation and segregation // *Minerals.* – 2020. – V. 10. – No. 10. – Art. 890.

24. Cook N.J., Chryssoulis S.L. Concentrations of “invisible gold” in the common sulfides. *Can. Mineral.* – 1990. – V. 28. – P. 1-16.
25. Wilson G.C., Rucklidge J.C., Kilius L.R. Sulfide gold content of skarn mineralization at Rossland, British Columbia. *Econ. Geol.* – 1990. – V. 85. – P. 1252-1259.
26. Hinchey J.G., Wilton D.H.C., Tubrett M.N. A LAM-ICP-MS study of the distribution of gold in arsenopyrite from the Lodestar prospect, Newfoundland, Canada. *Can. Mineral.* – 2003. – V. 41. – P. 353 – 364.
27. Canil D., Grondahl C., Lacourse T., Pisiak L.K. Trace elements in magnetite from porphyry Cu-Mo-Au deposits in British Columbia, Canada. *Ore Geol. Rev.* – 2016. – V. 72. – P. 1116 – 1128.
28. Nadoll P., Mauk J.L., Hayes T.S., Koenig A.E., Box S.E. Element partitioning in magnetite under low-grade metamorphic conditions – a case study from the Proterozoic Belt Supergroup, USA // *Eur. J. Mineral.* – 2017. – V. 29. – P. 795 – 805.
29. Wen G., Li J.W., Hofstra A.H., Koenig A.E., Lowers H.A., Adams D. Hydrothermal reequilibration of igneous magnetite in altered granitic plutons and its implications for magnetite classification schemes: Insight from the Handan-Xingtai iron district, North China Craton. *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2017. – V. 213. – P. 255 – 270.
30. Ilton E.S., Eugster H.P. Base metal exchange between magnetite and a chloride-rich hydrothermal fluid. *Geochim. Cosmochim. Acta* – 1989. – V. 53. – P. 291 – 301.
31. Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Липко С.В. Коэффициенты сокристаллизации Cr, V и Fe в рудных гидротермальных системах по экспериментальным данным // *Геология и геофизика.* – 2017. – Т. 58. – № 8. – С.1191 – 1199.
32. 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.
33. Wu C., Chen H., Hong W., Li D., Liang P., Fang J., Zhang L., Lai C. Magnetite chemistry and implications for the magmatic-hydrothermal ore-forming process: An example from the Devonian Yuleken porphyry Cu system, NW China // *Chem. Geol.* – 2019. – V. 522. – P. 1 – 15.
34. Таусон В.Л., Липко С.В., Арсентьев К.Ю., Смагунов Н.В. Рост кристалла посредством неавтономной фазы: следствия для распределения элементов в рудных системах // *Кристаллография.* – 2019. – Т. 64. – № 3. – С. 465 – 476.

35. Cook N.J., Ciobanu C.L., Pring A., Skinner W., Shimizu M., Danyushevsky L., Saini-Eidukat B., Melcher F. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2009. – V.73. – P. 4761 – 4791.
36. Frenzel M., Hirsch T., Gutzmer J. Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type – A meta-analysis // *Ore Geol. Rev.* – 2016. – V. 76. – P. 52 – 78.
37. Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Липко С.В., Бабкин Д.Н., Белозерова О.Ю. Сокристаллизация элементов примесей в сфалерите по данным гидротермальных экспериментов // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва (16-17 апреля 2019 г.) / ред. О.А.Луканин; М.: ГЕОХИ РАН, 2019а. – С. 180 – 183.
38. Licht S. Aqueous solubilities, solubility products and standard oxidation-reduction potentials of the metal sulfides // *J. Electrochem. Soc.* – 1988. – V. 135. – No.12. – P.2971 – 2975.
39. Artimenko M.V. Two-phase fluid induced by N<sub>2</sub> in metamorphic rocks // *Chemical Geology.* – 2017. – V. 475. – P. 40 – 51.
40. 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 // *Can. Mineral.* – 2002. – V. 40. – P. 137 – 151.
41. 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 // *Geochim. Cosmochim. Acta* – 2014. – V. 132. – P. 349 – 374.
42. Smythe D.J., Brenan J.M. Magmatic oxygen fugacity estimated using zircon-melt partitioning of cerium // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2016. – V. 453. – P. 260 – 266.
43. 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 // *Am. Mineral.* – 2009. – V. 94. – P. 1487 – 1490.
44. 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 // *Experiment in Geosciences.* – 2017. – V. 23. – № 1. – P. 104 – 107.
45. 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.
46. Таусон В.Л. К механизму образования штриховки на гранях кристаллов пирита // *Зап. РМО.* – 2015. – № 4. – С. 92 – 101.

47. Tauson V., Lipko S., Kravtsova R., Smagunov N., Belozerova O., Voronova I. Distribution of “invisible” noble metals between pyrite and arsenopyrite exemplified by minerals coexisting in orogenic Au deposits of North-Eastern Russia // *Minerals*. – 2019. – V.9. – No. 11. – Art.660.
48. Kravtsova R.G., Tauson V.L., Makshakov A.S., Bryansky N.V., Smagunov N.V. Platinum group elements in arsenopyrites and pyrites of the Natalkinskoe gold deposit (Northeastern Russia) // *Minerals*. – 2020. – V. 10. – No. 4. – Art. 318.
49. Таусон В.Л. Принцип непрерывности фазообразования на минеральных поверхностях // *Доклады АН*. – 2009. – Т. 425. – № 5. – С. 668 – 673.
50. Логинов Б.А. Новые возможности в преподавании курсов по зондовой микроскопии и нанотехнологиям // *Физическое образование в вузах*. – 2017. – Т. 23. – № 4. – С. 71 – 78.
51. 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 // *Minerals*. – 2017. – V. 7. – № 8. – Art.142.
52. Wacey D., Saunders M., Brasier M. D., Kilburn M. R. Earliest microbially mediated pyrite oxidation in 3.4 billion-year-old sediments // *J. Earth and Planet. Sci. Let.* – 2011. – V. 301. – P. 393 – 402.
53. Lindgren P., Parnell J., Holm N.G., Broman, C., 2011. A demonstration of an affinity between pyrite and organic matter in a hydrothermal setting // *J. Geochem. Trans.* – 2011. – V. 12, No.3. – P. 3 – 7.
54. Lipko S., Lipko I., Arsent'ev K., Tauson V. Bacterial oxidation of pyrite surface // ICAM 2019. Belgorod (23-27 Sept. 2019) / Ed. S.Glagolev; Springer Proc. Earth Envir. Sci., 2019. – P. 423 – 426.
55. Sapozhnikov A.N., Kaneva E.V., Suvorova L.F., Levitsky V.I., Ivanova L.A. Sulfhydrylbystrite,  $\text{Na}_5\text{K}_2\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{S}_5)(\text{SH})$ , a new mineral with the LOS framework, and re-interpretation of bystrite: Cancrinite-group minerals with novel extra-framework anions // *Mineral. Mag.* – 2017. – V. 81. – № 2. – P. 383 – 402.
56. 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.
57. Sapozhnikov A.N., Tauson V.L., Lipko S.V., Shendrik R.Yu., Levitskii V.I., Suvorova L.F., Chukanov N.V., Vigasina M.F. On the crystal chemistry of sulfur-rich lazurite, ideally  $\text{Na}_7\text{Ca}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4)^{2-}(\text{S}_3)^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$  // *Am. Mineral.* – 2021. – V. 106. DOI: 10.2138/am-2020-7317.

58. 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.-C., Dubessy J. Sulfur radical species form gold deposits on Earth // PNAS. – 2015. – V. 112. – P. 13484 – 13489.

59. Aksenov S.M., Mackley S.A., Deyneko D.V., Taroev V.K., Tauson V.L., Rastsvetaeva R.K., Burns P.C. Crystal chemistry of compounds with lanthanide based microporous heteropolyhedral frameworks: Synthesis, crystal structures, and luminescence properties of novel potassium cerium and erbium silicates // Micropor. Mesopor. Mat. – 2019. – V. 284. – P. 25 – 35.

60. Kaneva E.V., Suvorova L.F., Tauson V.L. Crystal structures of novel synthesized potassium silicates and aluminosilicates with rare earth elements:  $K_3REESi_6O_{15} \cdot nH_2O$  (REE = Tm, Eu) and  $K_2REEAlSi_4O_{12} \cdot nH_2O$  (REE = Pr, Tb, Dy) // J. Chem. Crystallogr. – 2020. – V. 50. – No. 3. – P. 219 – 224.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Перечень статей, опубликованных по тематике проекта в 2017-2020 гг. в соответствии с государственным заданием

#### 1 В журналах I и II квартилей по Web of Science

1. Artimenko M.V. Two-phase fluid induced by N<sub>2</sub> in metamorphic rocks // *Chemical Geology*. – 2017. – V. 475. – P. 40 – 51. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2017.10.029
2. Tauson V.L., Kravtsova R.G., Makshakov A.S., Lipko S.V., Arsent'ev K.Yu. Contrasting surficial composition of native gold from two different types of gold ore deposits // *Minerals*. 2017. – V. 7. – № 8. – Art.142. DOI: 10.3390/min7080142
3. 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. DOI: 10.3390/min8070282
4. Tauson V., Lipko S., Kravtsova R., Smagunov N., Belozeroва O., Voronova I. Distribution of “invisible” noble metals between pyrite and arsenopyrite exemplified by minerals coexisting in orogenic Au deposits of North-Eastern Russia // *Minerals*. – 2019. – V.9. – No. 11. – Art.660. DOI: 10.3390/min9110660
5. Aksenov S.M., Mackley S.A., Deyneko D.V., Taroev V.K., Tauson V.L., Rastsvetaeva R.K., Burns P.C. Crystal chemistry of compounds with lanthanide based microporous heteropolyhedral frameworks: Synthesis, crystal structures, and luminescence properties of novel potassium cerium and erbium silicates // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2019. – V. 284. – P. 25 – 35. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.04.006
6. Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Akimov V.V., Tauson V.L., Savanovich T.A., Schmidt F.K. Role of phosphorus in the formation of selective palladium catalysts for hydrogenation of alkylanthraquinones // *Appl. Catal. A, General* – 2020. – V. 589. – No.117293. DOI: 10.1016/j.apcata.2019.117293
7. Kravtsova R.G., Tauson V.L., Makshakov A.S., Bryansky N.V., Smagunov N.V. Platinum group elements in arsenopyrites and pyrites of the Natalkinskoe gold deposit (Northeastern Russia) // *Minerals*. 2020. – V. 10. – No. 4. – Art. 318. DOI: 10.3390/min10040318
8. Lipko S., Tauson V., Bychinskii V. Gold partitioning in a model multiphase mineral-hydrothermal fluid system: Distribution coefficients, speciation and segregation // *Minerals*.- 2020. – V. 10. – No. 10. – Art. 890. DOI: 10.3390/min10100890
9. Chukanov N.V., Sapozhnikov A.N., Shendrik R.Y., Vigasina M.F., Steudel R. Spectroscopic and crystal-chemical features of sodalite-group minerals from gem lazurite deposits // *Minerals*. – 2020. – V.10. – Art. 1042. DOI: 10.3390/min10111042

10. Sapozhnikov A.N., Tauson V.L., Lipko S.V., Shendrik R.Yu., Levitskii V.I., Suvorova L.F., Chukanov N.V., Vigasina M.F. On the crystal chemistry of sulfur-rich lazurite, ideally  $\text{Na}_7\text{Ca}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4)^{2-}(\text{S}_3)^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$  // *Am. Mineral.* – 2021. – V. 106. – February No. DOI: 10.2138/am-2020-7317.

11. Smagunov N., Tauson V., Lipko S., Babkin D., Pastushkova T., Belozeroва O., Bryansky N. Partitioning and surficial segregation of trace elements in iron oxides in hydrothermal fluid systems // *Minerals.* – 2021. – v. 11. – No. 1. – Art. 57. DOI: 10.3390/min11010057.

## **2 В журналах III и IV квартилей по Web of Science**

1. Артименко М.В. Субсолидусная сегрегация кварца при метаморфической дифференциации в метаосадочных породах // *Доклады АН.* – 2017. – Т. 475. – № 5. – С. 551 – 553. DOI: 10.7868/S0869565217230165

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) // *Геол. руд. месторожд.* – 2017. – Т. 59. – № 5. – С. 385 – 400. DOI: 10.7868/S0016777017050045

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 // *Геохимия.* – 2017. – № 9. – С. 759 – 781. DOI: 10.7868/S0016752517090102

4. Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Липко С.В. Коэффициенты сокристаллизации Cr, V и Fe в рудных гидротермальных системах по экспериментальным данным // *Геология и геофизика.* – 2017. – Т. 58. – № 8. – С. 1191 – 1199. DOI: 10.15372/GiG20170806

5. Sapozhnikov A.N., Kaneva E.V., Suvorova L.F., Levitsky V.I., Ivanova L.A. Sulfhydrylbystrite,  $\text{Na}_5\text{K}_2\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{S}_5)(\text{SH})$ , a new mineral with the LOS framework, and re-interpretation of bystrite: Cancrinite-group minerals with novel extra-framework anions // *Mineral. Mag.* – 2017. – V. 81. – № 2. – P. 383 – 402. DOI: 10.1180/minmag.2016.080.106

6. 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. DOI: 10.7868/S0869565218020214

7. 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. DOI: 10.7868/S0869565218140165
8. 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. DOI: 10.26902/JSC20180217
9. 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. DOI: 10.15372/GiG20181213
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. – No.7. – P. 1099 – 1103. DOI: 10.1134/S1063774518070210
11. Таусон В.Л., Липко С.В., Арсентьев К.Ю., Смагунов Н.В. Рост кристалла посредством неавтономной фазы: следствия для распределения элементов в рудных системах // Кристаллография. – 2019. – Т. 64. – № 3. – С. 465 – 476. DOI: 10.1134/S0023476119030299
12. Белых Л.Б., Стеренчук Т.П., Скрипов Н.И., Акимов В.В., Таусон В.Л., Романченко А.С., Гвоздовская К.Л., Санжиева С.Б., Шмидт Ф.К. Влияние состояния поверхностного слоя на свойства Pd-P-катализаторов в гидрировании алкилантрахинонов // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60. – № 6. – С. 788-796. DOI: 10.1134/S0453881119060030
13. 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 // AIP Conference Proceedings. – 2019. – No. 2064. – 030001. DOI: 10.1063/1.5087663
14. Lipko S., Lipko I., Arsent'ev K., Tauson V. Bacterial oxidation of pyrite surface // ICAM 2019. Belgorod (23-27 Sept. 2019) / Ed. S.Glagolev; Springer Proc. Earth Envir. Sci., 2019. – P. 423 – 426. DOI: 10.1007/978-3-030-22974-0\_103
15. Kaneva E.V., Suvorova L.F., Tauson V.L. Crystal Structures of Novel Synthesized Potassium Silicates and Aluminosilicates with Rare Earth Elements:  $K_3REESi_6O_{15} \cdot nH_2O$  (REE = Tm, Eu) and  $K_2REEAlSi_4O_{12} \cdot nH_2O$  (REE = Pr, Tb, Dy) // J. Chem. Crystallogr. – 2020. – V. 50. – No. 3. – P. 219 – 224. DOI: 10.1007/s10870-019-00793-6



16. Кравцова Р.Г., Таусон В.Л., Горячев Н.А., Макшаков А.С., Арсентьев К.Ю., Липко С.В. Изучение поверхности арсенопирита и пирита золоторудного месторождения Наталкинское (Северо-Восток России) методом сканирующей электронной микроскопии // Геохимия. – 2020. – Т. 65. – № 5. – С. 464 – 472. DOI: 10.31857/S0016752520050040

17. Таусон В.Л., Липко С.В. Растворимость золота в основных минералах-концентраторах благородного металла // Геология и геофизика. – 2020. – Т.61, №12. – С. 1619 – 1636. DOI: 10.15372/GiG2020165

### **3 Прочие публикации**

1. 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 // Experiment in Geosciences. – 2017. – V. 23 – № 1. – P. 171 – 174.

2. 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 // Experiment in Geosciences. – 2017. – V. 23. – № 1. – P. 104 – 107.

3. Арсентьев К.Ю., Таусон В.Л. «Месторождения» на поверхности кристалла // Наука из первых рук. - 2017. - № 5/6 (76). - С. 158-163.

4. Липко С.В., Арсентьев К.Ю., Таусон В.Л., Кравцова Р.Г. Особенности химического состава поверхности самородного золота // Сборник докладов 9 Международного конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск: Научно-инновационный центр. - 2017. - С. 962-973.

5. 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.

6. Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Липко С.В., Бабкин Д.Н., Белозерова О.Ю. Сокристаллизация элементов примесей в сфалерите по данным гидротермальных экспериментов // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва (16-17 апреля 2019 г.) / ред. О.А.Луканин; М.: ГЕОХИ РАН, 2019. – С. 180 – 183.

7. Таусон В.Л., Липко С.В. Растворимость золота в рудных минералах при параметрах гидротермального процесса // Породо-, минерало- и рудообразование: достижения и перспективы исследований. Труды к 90-летию ИГЕМ РАН. Научное электронное издание / Под ред. Н.С. Бортникова и В.А. Петрова. М.: ИГЕМ РАН, 2020 – С. 663 – 666.

8. Липко С.В., Таусон В.Л., Бычинский В.А. Коэффициенты сокристаллизации золота в рудных минералах в гидротермальных системах // Породо-, минерало- и рудообразование: достижения и перспективы исследований. Труды к 90-летию ИГЕМ РАН. Научное электронное издание / Под ред. Н.С. Бортникова и В.А. Петрова. М.: ИГЕМ РАН, 2020 – С. 598 – 601.

9. Aksenov S.M., Mackley S.A., Deyneko D.V., Taroev V.K., Tauson V.L., Rastsvetaeva R.K., Burns P.C. Crystal chemistry and topological features of mixed frameworks in the structures of natural and synthetic REE-silicates // Минералы: строение, свойства, методы исследования. – 2020. – №11. – С. 12-15.

### Показатели выполнения проекта

Показатель	Значение показателя	
	2020 год	Всего за время выполнения проекта
1. Общее количество научных сотрудников – исполнителей	10	10
<i>в том числе:</i>		
академиков РАН	0	0
членов-корреспондентов РАН	0	0
докторов наук	2	2
кандидатов наук	7	7
молодых ученых (до 39 лет включительно)	2	3
2. Количество основных публикаций		
<i>в том числе:</i>		
монографий	0	0
статей, опубликованных по теме проекта в журналах, индексируемых в WoS и Scopus	7	26
статей, опубликованных по теме проекта в журналах, индексируемых только в РИНЦ	1	5
объектов интеллектуальной собственности (патентов и других РИД)	0	0
докладов в материалах конференций	2	17

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Список конференций, в которых участвовали исполнители в 2017–2020 гг.

1. Всероссийский Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. ВЕСЭМПГ–2017. 18–19 апреля 2017 года, г. Москва, ГЕОХИ РАН. (Пленарный доклад - Таусон В.Л., 2 стендовых доклада).
2. Всероссийская конференция с международным участием «Современные направления развития геохимии». Иркутск, 18-21 сентября 2017 г. (Пленарный доклад - Таусон В.Л., 2 стендовых доклада).
3. Всероссийский Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. ВЕСЭМПГ–2018. 18–19 апреля 2018 года г. Москва, ГЕОХИ РАН. (Устный доклад: Таусон В.Л.).
4. VI International Scientific Conference STRANN-2018. Oct.17-19, Golden Ring Hotel, Moscow. 2018 (Tauson V.L., Akimov V.V. – 2 стендовых доклада).
5. XVI Международный конгресс по прикладной минералогии. 23–27 сентября 2019 года, г. Белгород, БГТУ им. В.Г.Шухова. (Стендовый доклад: Липко С.В.).
6. Всероссийский Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. ВЕСЭМПГ–2019. 16–17 апреля 2019 года г. Москва, ГЕОХИ РАН. (Устный доклад: Таусон В.Л.)
7. X Всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия». 28–30 октября 2019 года г. Черноголовка, ИЭМ РАН. (Пленарный доклад: Таусон В.Л.).

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### Копии планов 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.

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 содержания 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 труппы содалита.

2019 г. Выявление фундаментальных физико–химических закономерностей фракционирования и межфазного распределения малых элементов в многофазных геохимических системах с учетом реальной структуры минеральных фаз.

Будут получены экспериментальные данные и теоретические оценки, позволяющие объяснить особенности разделения малых элементов (благородные металлы, РЗЭ, элементы переменной валентности группы Fe и др.) в гетерогенных флюидно–минеральных системах с реальными кристаллами фаз. С помощью современной высоко локальной аналитической техники будет установлена природа явления поверхностной сегрегации микроэлементов как результата действия механизма гидротермального роста кристалла посредством неавтономной фазы. Будут выявлены закономерности связи субструктуры рудных минералов с концентрированием ими золота в различных формах.

2020 г. Расшифровка природы взаимоотношений состояния малых элементов в форме поверхностных неавтономных фаз и микро (нано) частиц с несовершенствами реальной структуры минеральных кристаллов.

С использованием синтетических и природных пород и рудных минеральных ассоциаций будут изучены особенности типоморфизма и типохимизма микрочастиц благородных металлов (Ag, Au, Pt, Pd). Будет установлен характер влияния дефектов кристаллического строения на поведение микро– и наночастиц в минеральных системах. С помощью современных высоко локальных методов и оригинальных методических разработок будут изучены распределение и формы нахождения благородных и редких металлов в пиритах и арсенопиритах золоторудных месторождений. Будет выявлена природа связи скрытой металлоносности руд с состоянием элемента в форме неавтономных фаз и наночастиц. Будут изучены особенности состава, строения и свойств нанокатализатора Pd-P на углеродном носителе. Будет исследован лазурит с высоким содержанием трисульфид–ион–радикала с целью его использования как индикатора присутствия этой частицы в среде минералообразования.