

Федеральное агентство научных организаций

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

УДК 549.01.08:[53+54

№ госрегистрации 01201351652

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИГХ СО РАН

чл.-корр. РАН

_____ В.С.Шацкий

« ____ » _____ 2014 г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме:

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

№ 0350-2014-0002

(промежуточный)

Научный руководитель темы

_____ д.х.н. В.Л. Таусон
подпись, дата

Иркутск 2014

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель
темы, д-р химических наук

В.Л. Таусон

Ответственные исполнители темы:

д-р химических наук

В.В. Акимов (раздел 1)

кандидат химических наук

С.В. Липко (раздел 2)

д-р химических наук

В.Л. Таусон (раздел 3)

кандидат геолого-
минералогических наук

А.Н. Сапожников (раздел 4)

УДК 549.01.08:[53+54]

Реферат

Отчет включает 17 стр., 6 илл.

Ключевые слова: эксперимент, распределение, микроэлементы, поверхность, минералы, благородные металлы.

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

Задачи на 2014 г.:

1. Провести анализ формы использования псевдоморфных наноразмерных систем типа ядро-оболочка в геохимии и гетерогенном катализе.
2. Изучить роль поверхностных нанофаз в процессах распределения элементов-примесей на примерах лабораторных систем и природных объектов – золоторудных месторождений.
3. Изучить распределение РЗЭ в системе калиевый полевой шпат – слюда, синтезировать и определить кристаллические структуры сопутствующих силикатов РЗЭ. Установить коэффициенты распределения Au, Pt и Ag в системе «пирит - гидротермальный раствор» и оценить содержания изоморфных форм этих элементов в минералах и их концентраций в металлоносных флюидах.
4. Изучить структурные разновидности лазурита на предмет кардинальных отличий, позволяющих рассматривать их как новые минеральные виды.

В результате проведения работ выполнен анализ размерных фракций кристаллов арсенопирита месторождения Наталка (Северо-Восток РФ). Определены содержания благородных металлов (БМ). Наблюдаются высоко детерминированные размерные зависимости содержаний элементов. **Согласно полученным данным, возможны значительные потери БМ с мелкой фракцией арсенопирита в хвостах при переработке и обогащении руд.**

В гидротермальных условиях синтезированы новые калиевые силикаты и алюмосиликаты редкоземельных элементов (Sm, Tb, Gd, Yb), определены их кристаллические структуры. **Новый структурный тип определен для силиката K и Yb состава $K_4Yb_2Si_8O_{21}$.** Полученные кристаллы исследуются с точки зрения люминесцентных и других практически важных свойств. Структурные данные депонированы в Международный банк структурных данных ICSD.

Содержание

Введение	6
Раздел 1. Наночастицы: Закономерности образования, стабилизации, подвижности в различных геологических средах, геохимических и технологических процессах	7
Раздел 2. Поверхность: Типоморфизм и типохимизм минеральных поверхностей, их структура и морфология; образование поверхностных нанофаз, их роль в процессах роста кристаллов и распределения элементов-примесей	9
Раздел 3. Распределение: Истинные и кажущиеся коэффициенты межфазового распределения микрокомпонентов в гидротермальных многофазных минеральных системах	10
Раздел 4. Кристаллохимия: Новые и необычные кристаллические структуры силикатов; синтез и свойства кристаллов, минералы – сенсоры	13
Основные результаты проведённого исследования	16
Список публикаций по теме	17

Определения, обозначения, сокращения

БМ – благородные металлы

РЗЭ – редкоземельные элементы

ЭДС – энерго-дисперсионная спектрометрия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

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

ПНФ – поверхностная неавтономная фаза

СВАДМ – статистические выборки аналитических данных для монокристаллов

НТМ – несоразмерная трехмерная модуляция

Введение

Исследования по проекту затрагивают до сих пор не решенные фундаментальные вопросы геохимии и минералогии, такие как распределение микроэлементов, включая благородные металлы, в многофазных минеральных системах, получение корректных значений коэффициентов распределения как двойственных характеристик, отражающих как истинное, так и кажущееся фазовое соответствие в таких системах. Развиваются новые научные направления – типоморфизм и типохимизм минеральных поверхностей, распространение и свойства неавтономных фаз, их роль в концентрировании элементов-примесей. Изучаются свойства, условия образования, роль в геохимических процессах необычных минеральных объектов, представляющих значительный теоретический и практический интерес – наночастиц, кристаллов с поверхностными неавтономными фазами, с различными особенностями структуры (соразмерные и несоразмерные модуляции) и типами дефектов. Основная особенность подхода – использование оригинального методического арсенала, достаточно редко применяемого в работах геохимического и минералогического направления, особенно в нашей стране.

Раздел 1. Наночастицы: Закономерности образования, стабилизации, подвижности в различных геологических средах, геохимических и технологических процессах

1.1. Изучены процессы поверхностной агрегации нано- и микрочастиц и сегрегации примесных компонентов при росте кристаллов рудных минералов в многокомпонентных гидротермальных системах. Методами сканирующей зондовой микроскопии, электронной микроскопии с ЭДС показано, что существующие на поверхности растущего кристалла наноразмерные неавтономные фазы способны агрегироваться в микрочастицы, которые затем укрупняются. Причем на границах разных простых форм эти фазы могут иметь различный состав. На рисунке 1 показана граница граней октаэдра и куба магнетита. На этих гранях обнаруживаются морфологически различные микрочастицы, сильно отличающиеся и по составу. Таким образом, это не закалочные явления, а следствие агрегационных процессов в разных по составу неавтономных фазах.

Полученные данные показывают, что механизм образования твердофазных включений в минералах более сложен, чем до сих пор считалось, и может неадекватно отражать состав кристаллизационной среды. Такие известные явления как штриховка на гранях кристаллов пирита и их оптическая анизотропия могут рассматриваться как формы проявления неавтономного фазообразования на минеральной поверхности.

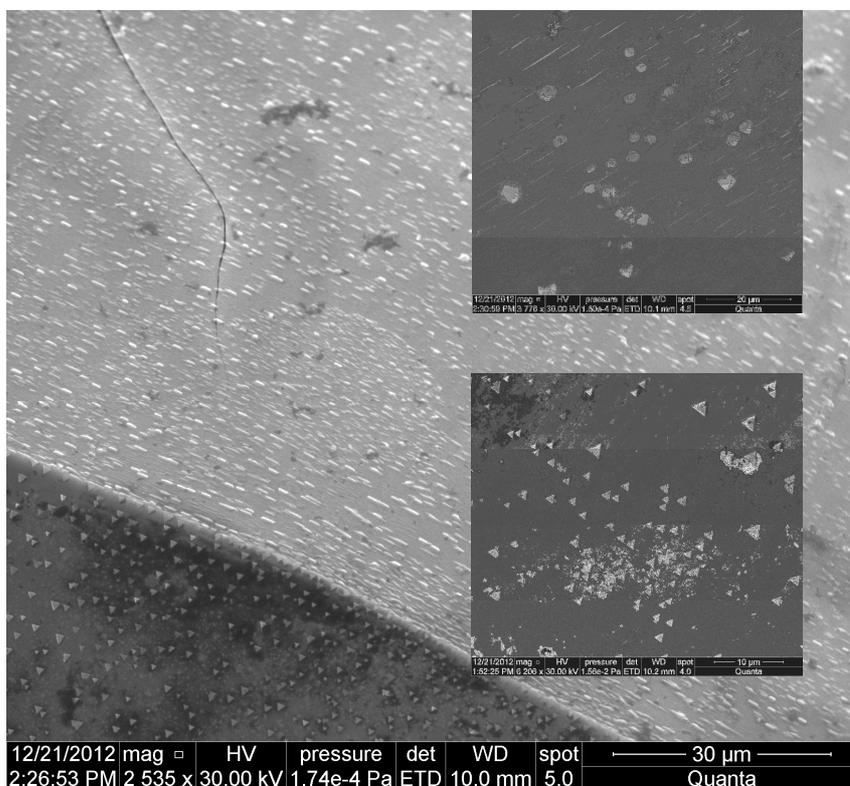


Рисунок 1. СЭМ. Различная морфология микрочастиц на двух смежных гранях кристалла магнетита. Гидротермальный термоградиентный синтез, 500-515°C, 1 кбар, 10% раствор NH₄Cl.

1.2. Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии изучена природа палладий содержащих наночастиц, модифицированных фосфором. При отношении P/Pd 0.3 наночастицы со средним диаметром 5.6 нм состоят из фосфида Pd₆P и кластеров Pd(0). Полученные данные не позволяют однозначно заключить, являются ли наночастицы механической смесью наночастиц свободного Pd и нанофосфидов Pd или они имеют структуру типа ядро-оболочка. Данные РФЭС не противоречат модели палладиевого катализатора с ядром из фосфидов палладия, на которых закреплены кластеры Pd(0). С ростом концентрации модификатора формируется более высокодисперсная система, при этом все большая часть Pd(0) переходит в фосфиды палладия. При P/Pd 1.0 концентрация Pd(0) уменьшается с 29 до 8%, а состав фосфидов представлен обогащенными фосфором фазами Pd₅P₂ и PdP₂.

Раздел 2. Поверхность: Типоморфизм и типохимизм минеральных поверхностей, их структура и морфология; образование поверхностных нанофаз, их роль в процессах роста кристаллов и распределения элементов-примесей

2.1. Пространственное распределение ряда примесных микроэлементов, включая хром, добавлявшийся в форме бихромата калия для улучшения роста магнетита, изучено методом ИСП МС-ЛА. Поверхность магнетита не обогащается Cr, что, по-видимому, объясняется несовместимостью Cr в оксигидроксидной поверхностной неавтономной фазе (ПНФ), которая, вместе с тем, охотно поглощает Mn и ряд других элементов, включая благородные металлы (БМ) и As (рисунок 2). Она неустойчива к воздействию лазера, что не позволяет получить точные данные для слоя, занимаемого собственно ПНФ (≤ 300 нм). Однако возможна приблизительная оценка, если воспользоваться совместимой примесью Mn как репером. Четкие зависимости концентраций от удельной поверхности могут наблюдаться только в том случае, если ПНФ повторяет форму кристалла (гомотетична ему) и имеет постоянную толщину. Не исключено, что соотношение реальной и топологической площадей поверхности влияет на результат расчета поверхностной концентрации элемента ($C^{пов}$), но это влияние незаметно ввиду малых вариаций шероховатости поверхности.

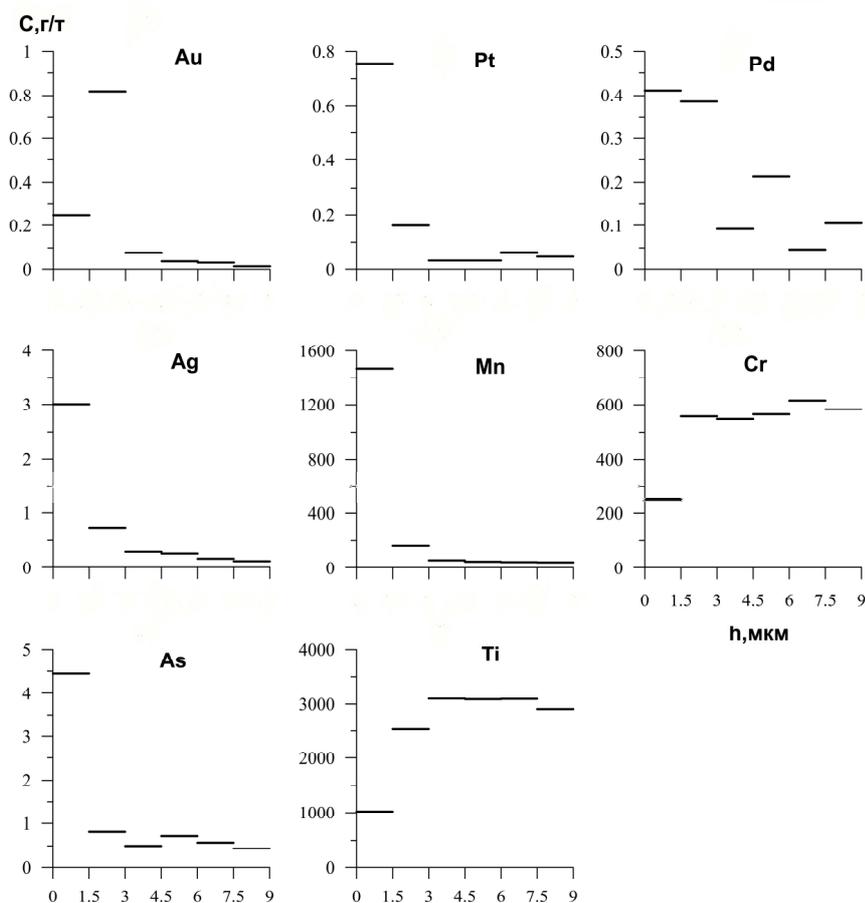


Рисунок 2. Результаты послойного ИСП МС-ЛА анализа кристалла магнетита (один проход – 1.5 мкм). Интервалы отвечают среднему содержанию в соответствующих промежутках. Видно, что все элементы-примеси, кроме Cr и Ti (материал реакционного контейнера – титановый сплав), обогащают поверхностный слой.

Раздел 3. Распределение: Истинные и кажущиеся коэффициенты межфазового распределения микрокомпонентов в гидротермальных многофазных минеральных системах

3.1. Изучено распределение Au и Pd между твердыми растворами системы магнетит-якобсит и хлоридным гидротермальным флюидом при 450 и 500°C и давлении 1 кбар с использованием внутреннего пробоотбора. Количественные данные по формам нахождения благородных металлов получены методом статистических выборок аналитических данных для монокристаллов (СВАДМ) и сопоставлены с данными ИСП МС-ЛА. Палладий и золото являются совместимыми элементами в магнетите и его марганцовистой разновидности: $D^{стп} \approx 3$ (Pd) и ≈ 1 (Au), хотя при 500°C Au проявляет слабую тенденцию к преимущественному накоплению во флюиде ($D^{стп} \approx 0.5-0.8$). Тренды постмагматического фракционирования Pd и Au могут, таким образом, существенно зависеть от присутствия шпинельных минералов, прежде всего, магнетита и его твердых растворов. Двойственность коэффициентов распределения дает основание рассматривать оба элемента как высоко когерентные, если учитывать не только структурные, но и поверхностные формы их нахождения ($D^{пов} \approx 17$ и $\approx 50-70$ для Au и Pd соответственно). Максимальные содержания структурных форм элементов составляют 5.3 (Au) и 5.1 г/т (Pd) и установлены в смешанных кристаллах с мольными долями якобитового минала 0.82 и 0.49 соответственно (рисунок 3). Основные закономерности пространственного распределения элементов в кристаллах подтверждены методом ИСП МС-ЛА.

Выполнены эксперименты (500°C, 1 кбар) по оценке двойственных коэффициентов распределения Pt и Ag между пиритом и гидротермальным раствором. Формы нахождения элементов и их распределение по кристаллам изучены методами СВАДМ, ИСП МС-ЛА, СЭМ-ЭДС. Результаты в стадии обработки.

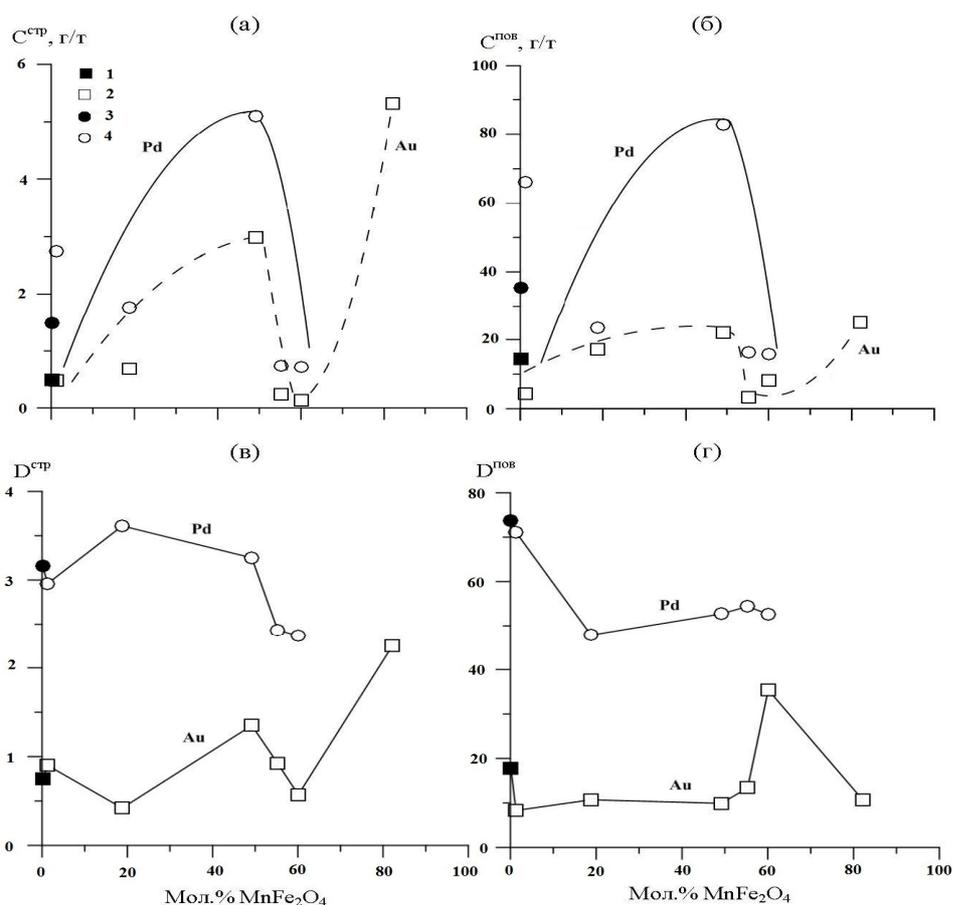


Рисунок 3. Содержания структурно- и поверхностно-связанных форм Au и Pd (а, б) и соответствующие коэффициенты распределения этих форм между кристаллами и флюидом (в, г) в зависимости от состава твердого раствора магнетит-якобит.

1,3 – Au и Pd соответственно; усредненные данные для «чистого» магнетита (≤ 0.2 мол.% MnFe₂O₄); 2,4 – Au и Pd соответственно в твердых растворах (≥ 1.3 мол.% MnFe₂O₄).

Методом СВАДМ детально изучен арсенопирит месторождения Наталка (Северо-Восток РФ). Выполнен анализ разных размерных фракций 4 проб, более чем по 200 монокристаллов в каждой. Определены содержания Au, Pt, Pd, Ru, Rh. Во всех случаях наблюдаются высоко детерминированные размерные зависимости содержаний элементов (рисунок 4). Содержания структурных форм варьируют в интервалах 0.01-6.77 г/т (Au), 15.5-47.5 г/т (Pt), 0.63-5.85 г/т (Pd), 10.4-47.6 г/т (Ru), 17.0-45.0 г/т (Rh). Содержания поверхностно-связанной формы более чем на порядок выше, и в основном они определяют валовые содержания равномерно распределенного элемента. Поверхностное обогащение арсенопирита Au, Pt и Pd подтверждено прямым методом (ЛА-ИСП МС). Полученные данные говорят о том, что возможны значительные потери БМ с мелкой фракцией арсенопирита в хвостах при переработке и обогащении руд.

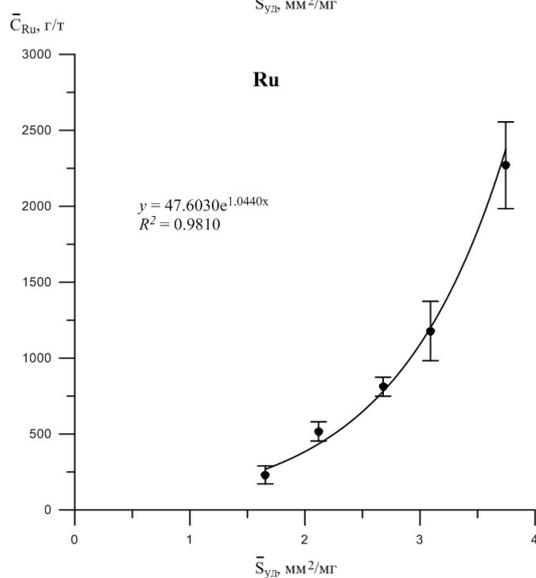
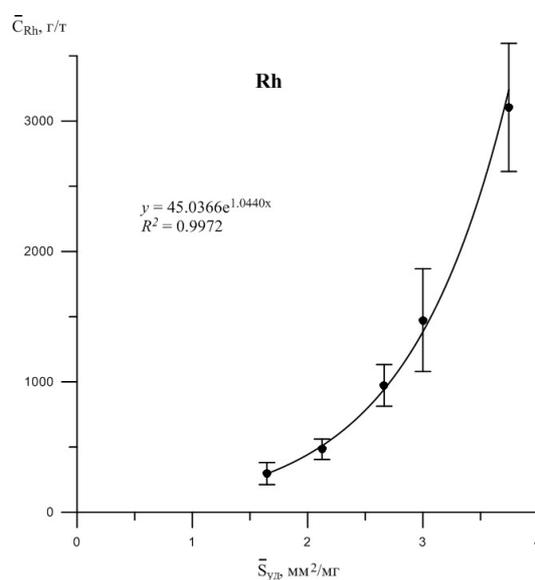
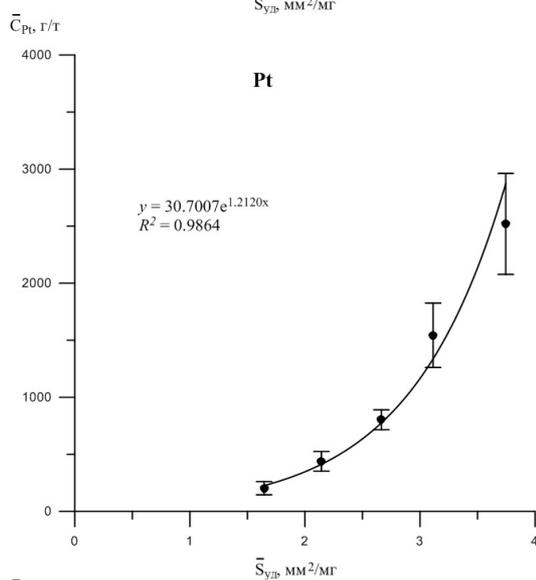
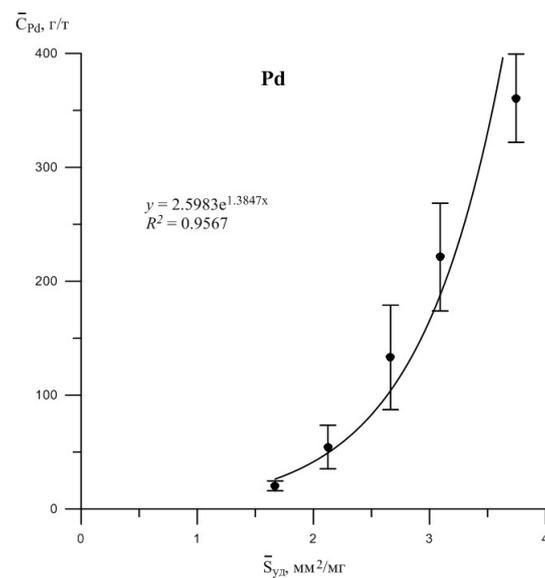
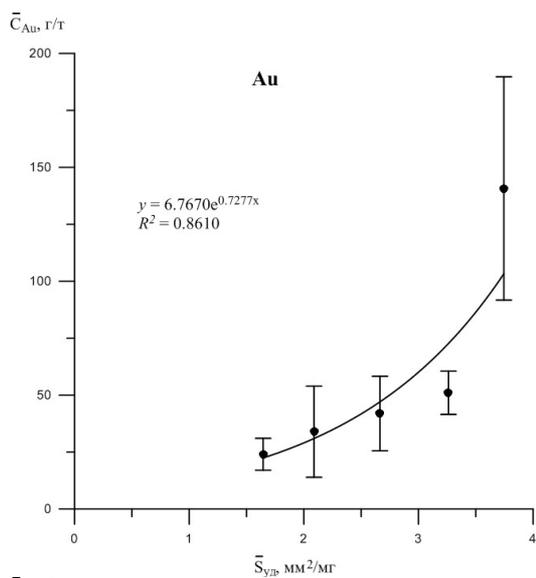


Рисунок 4. Характерные зависимости среднего содержания равномерно распределенных БМ от удельной поверхности среднего кристалла в размерной фракции. Проба М-129/10. Арсенопирит. Наталкинское месторождение (Северо-Восток РФ).

Раздел 4. Кристаллохимия: Новые и необычные кристаллические структуры силикатов; синтез и свойства кристаллов, минералы – сенсоры

4.1. Методами высокотемпературной рентгенографии и РФЭС изучены структурные и химические изменения лазурита из Прибайкалья с НТМ - несоразмерно трехмерно модулированной структурой. Показано, что независимо от степени развития или сохранения модуляции преобладающими полостными анионами при различных условиях температуры и времени отжига кристаллов на воздухе (600-800°C, 0.3-30 ч) являются сульфат и сульфит-ионы, в подчиненном количестве (~7-17 ат.%) присутствуют полисульфид (S_x^{2-} , $x > 2$) и моносουλфид-ионы (рисунок 5). Отсюда предположили, что кластеры, ответственные за восстановление НТМ, это серосодержащие катионы с различными отношениями Ca/Na, а само восстановление НТМ представляет собой уникальный пример обратимого вынужденного равновесия. Система самопроизвольно возвращается в термодинамически неустойчивое (в традиционном смысле) состояние благодаря реализации запасенной энергии структуры упорядоченных кластеров. Регенерация состояния вынужденного равновесия связана с действием полностью воспроизводимого вынуждающего фактора, обеспечивающего компромиссное состояние с фиксированным внутренним параметром (длиной волны модуляции).

Проведено уточнение кристаллической структуры двух образцов быстрита, формульного аналога лазурита, различающихся содержанием калия. Первый образец извлечен из лазуритового кальцифира и практически не содержит калия (~ 0.2 вес % K_2O), второй образец из лазурит-быстрит-диопсидовой породы существенно обогащен этим элементом (~ 8 % K_2O). Съемка выполнена на автоматическом монокристалльном дифрактометре Bruker AXS D8 Venture (Мо-излучение, координатный детектор Photon 100) при комнатной и низкой (100° K) температурах. В процессе уточнения установлены позиции атомов калия в структуре быстрита, локализованы атомы сульфидной серы, определены тип и форма полисульфидных ионов. Все эти данные получены впервые, по результатам работы готовятся публикации

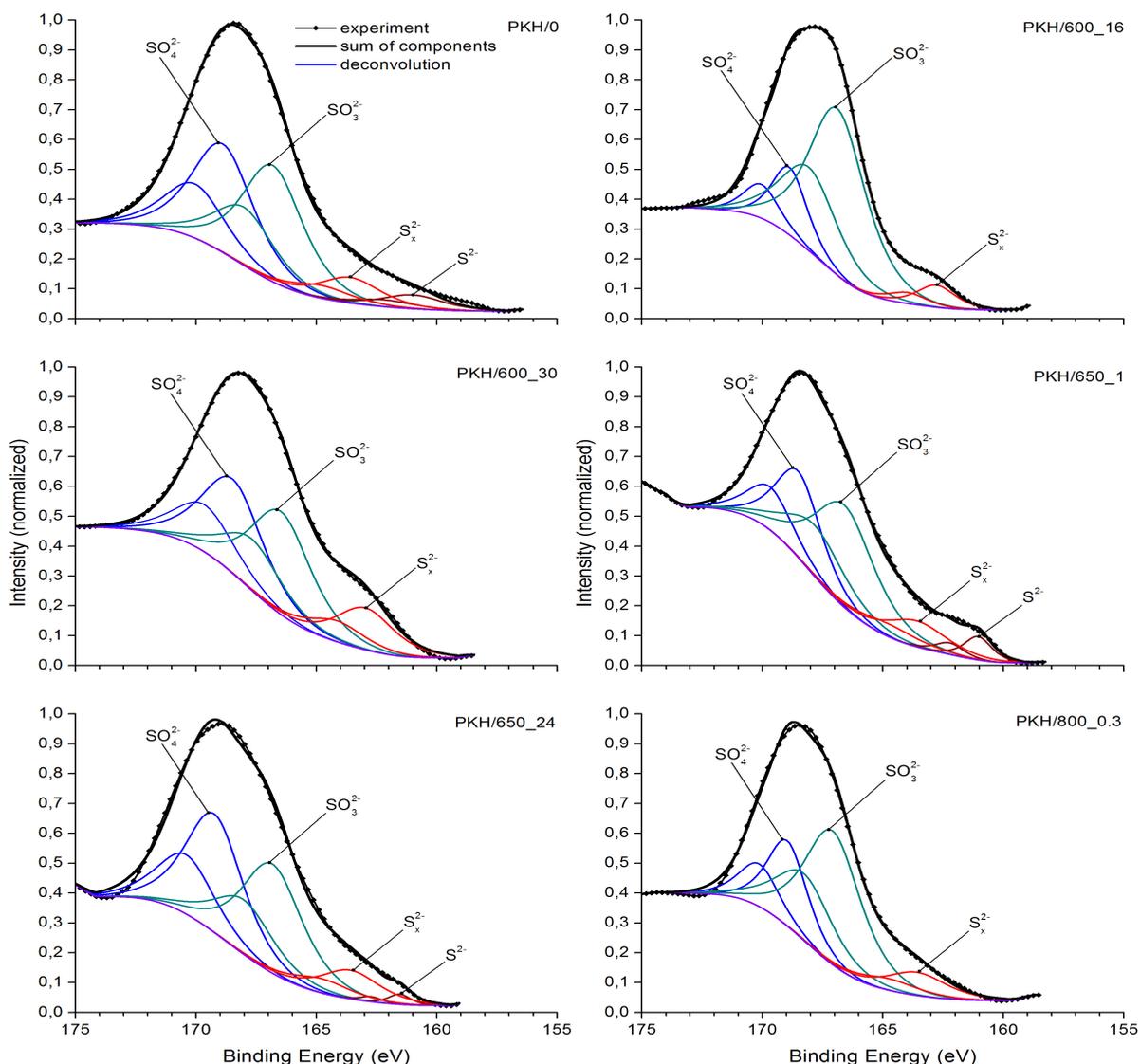


Рисунок 5. Анионный состав серы в структуре НТМ лазурита из Прибайкалья по данным РФЭС S 2p.

Образец РКН (м-ние Похабиха): 0-исходный, цифры за косой чертой – температура (°C) и время (ч) отжига в воздушной среде. Модуляция не восстанавливается в двух последних случаях (650_24 и 800_0.3).

4.2. Синтезированы новые калиевые силикаты и алюмосиликаты РЗЭ (Sm, Tb, Gd, Yb), определены их кристаллические структуры. Новый структурный тип определен для силиката К и Yb состава $K_4Yb_2Si_8O_{21}$. Структура представляет собой смешанный каркас, состоящий из трубок, образованных Si-O-тетраэдрами, которые связаны парами Yb-октаэдров с поделенными ребрами (рисунок 6).

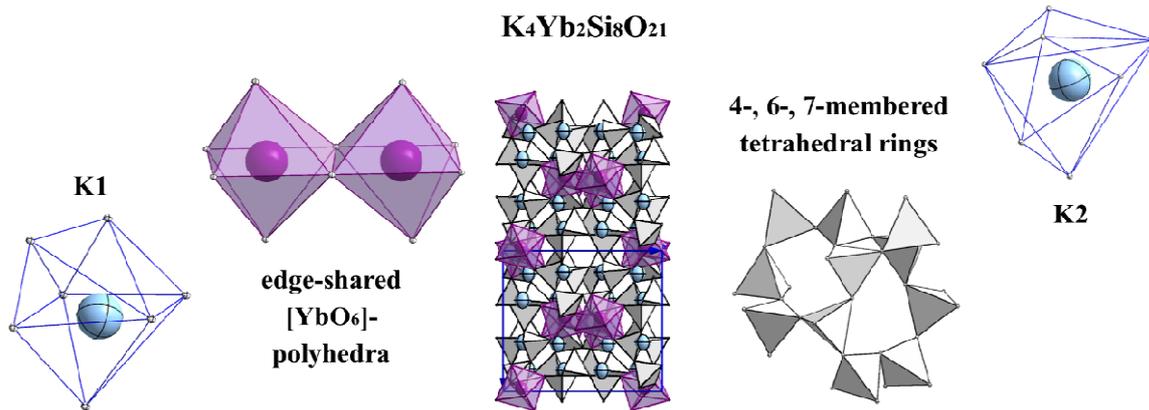


Рисунок 6. Структура нового силиката калия и иттербия, синтезированного в лаборатории экспериментальной геохимии ИГХ СО РАН.

Основные результаты проведённого исследования

Выполнен анализ размерных фракций кристаллов арсенопирита месторождения Наталка (Северо-Восток РФ). Определены содержания благородных металлов (БМ). Наблюдаются высоко детерминированные размерные зависимости содержаний элементов. Концентрации структурных форм варьируют в интервалах 0.01 - 6.77 г/т (Au), 15.5 - 47.5 г/т (Pt), 0.63 - 5.85 г/т (Pd), 10.4 - 47.6 г/т (Ru), 17.0 - 45.0 г/т (Rh). Содержания поверхностно-связанных форм более чем на порядок выше указанных. Согласно полученным данным, возможны значительные потери БМ с мелкой фракцией арсенопирита в хвостах при переработке и обогащении руд.

В гидротермальных условиях синтезированы новые калиевые силикаты и алюмосиликаты редкоземельных элементов (Sm, Tb, Gd, Yb), определены их кристаллические структуры. Новый структурный тип определен для силиката K и Yb состава $K_4Yb_2Si_8O_{21}$. Структура представляет собой смешанный каркас, состоящий из трубок, образованных Si-O-тетраэдрами, которые связаны парами Yb-октаэдров с поделенными ребрами. Полученные кристаллы исследуются с точки зрения люминесцентных и других практически важных свойств. Структурные данные депонированы в Международный банк структурных данных ICSD.

Список публикаций по теме

1. Babkin V.A., Medvedeva E.N., Neverova N.A., Levchuk A.A., Sapozhnikov A.N. Mechanical composites of rimantadine and larch arabinogalactan / V.A.Babkin, E.N.Medvedeva, N.A.Neverova, A.A.Levchuk, A.N.Sapozhnikov // Chemistry of natural compounds.- 2014.- V. 50. - № 2. - P. 225-229.
2. Брюквина Л.И., Липко С.В., Кузнецов А.В., Мартынович Е.Ф. Структурная модификация фторида лития в процессе образования центров окраски фемтосекундными лазерными импульсами / Л.И.Брюквина, С.В.Липко, А.В.Кузнецов, Е.Ф.Мартынович // Неорганические материалы.- 2014- Т. 50. - № 6. - С. 675-681.
3. Лесничая М.В., Александрова Г.П., Долмаа Г., Сапожников А.Н., Сухов Б.Г., Рэгдэл Д., Трофимов Б.А. Синтез серебросодержащих нанокмполитов на основе гуминовых веществ бурого угля и их антиоксидантная активность / М.В.Лесничая, Г.П.Александрова, Г.Долмаа, А.Н.Сапожников, Б.Г.Сухов, Д.Рэгдэл, Б.А.Трофимов // Доклады Академии наук. – 2014. - Т. 456. - № 1. - С. 56-59.
4. Лесничая М.В., Сухов Б.Г., Сапожников А.Н., Сафронова Л.А., Евсеенко О.В., Иляш В.М., Подгорский В.С., Трофимов Б.А. Новые нанобиокмполиты аммония+магния фосфата и каррагинана как эффективные пребиотики / М.В.Лесничая, Б.Г.Сухов, А.Н.Сапожников, Л.А.Сафронова, О.В.Евсеенко, В.М.Иляш, В.С.Подгорский, Б.А.Трофимов // Доклады Академии наук, 2014 - Т. 457. - № 5. - С. 546-549.
5. Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Смагунов Н.В., Спиридонов А.М., Гребенщикова В.И., Будяк А.Е. Структурное и поверхностно-связанное золото в пиритах месторождений разных генетических типов / В.Л.Таусон, Р.Г.Кравцова, Н.В.Смагунов, А.М.Спиридонов, В.И.Гребенщикова, А.Е.Будяк // Геология и геофизика.- 2014.- Т. 55. - № 2.- С. 350-369.
6. Таусон В.Л., Липко С.В., Смагунов Н.В., Арсентьев К.Ю., Логинов Б.А. Влияние поверхностных нанофаз на процессы образования кристаллов в многофазных минеральных системах /В.Л.Таусон, С.В.Липко, Н.В.Смагунов, К.Ю.Арсентьев, Б.А.Логинов // Доклады Академии наук. – 2014. - Т. 455. - № 2. - С. 210-215.
7. Tauson V.L., Sapozhnikov A.N., Kaneva E.V., Lipko S.V. Reversion of incommensurate modulation in cubic lazurite: Example of reversible forced equilibrium? / V.L.Tauson, A.N.Sapozhnikov, E.V.Kaneva, S.V.Lipko // Natural Resources. - 2014. - V. 5. - № 12.- P.761-771.