

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



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

12.01.16г.

Иркутск 2016

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель
темы, д-р химических наук


12.01.16г.

В.Л. Таусон


Ответственные исполнители темы:

д-р химических наук


12.01.16г.

В.В. Акимов (раздел 2)

кандидат химических наук


12/01/16


С.В. Липко (раздел 1)

д-р химических наук


12.01.16

В.Л. Таусон (раздел 3)

кандидат геолого-
минералогических наук


12.01.16

А.Н. Сапожников (раздел 4)

УДК 549.01.08:[53+54

Реферат

Отчет включает 13 стр., 3 илл.

Ключевые слова: эксперимент, распределение элементов, формы нахождения, благородные металлы, поверхность, минералы, неавтономные фазы, коэффициент сокристаллизации.

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

Задачи на 2015 г.:

1. Уточнить механизм агрегации наночастиц неавтономных фаз при гидротермальном росте и механизм сегрегации примесных компонентов (методы СЗМ, СЭМ-ЭДС, РФЭС).
2. Определить формы нахождения микроэлементов, включая благородные металлы, оценить их влияние на коэффициенты распределения.
3. Получить новые силикаты РЗЭ и изучить особенности их строения.

Выполнен анализ рудовмещающих сланцев и размерных фракций кристаллов пирита месторождения Дегдекан (Северо-Восток РФ). Определены содержания благородных металлов (БМ) в структурной и поверхностно-связанной формах, диагностированы формы нахождения углерода и серы. Наблюдаются высоко детерминированные размерные зависимости содержаний БМ (Au,Pt,Pd,Ru), которые должны учитываться как при анализе образцов руд, так и при разработке технологии извлечения полезных компонентов. Присутствие серы в разных химических состояниях могло способствовать концентрированию микроэлементов, включая БМ, в поверхностно-связанных формах. На примере магнетита с помощью РФЭС экспериментально установлено, что восстановительная адсорбция на минеральных поверхностях не является доминирующим механизмом концентрирования БМ рудными минералами: при повышенных температурах и давлениях БМ частично поглощаются поверхностными неавтономными фазами. Определен коэффициент сокристаллизации Mn и Fe в магнетите в растворах на основе хлорида аммония при 450 и 500°C и давлении 1 кбар. Он сохраняет постоянство в широкой области отношений Mn/Fe и заметно не меняется в системах с сульфидами. Поэтому состав магнетита можно использовать для оценки соотношения Mn и Fe во флюидных фазах (aq), равновесных с магнетитом (mt): $(\text{Mn/Fe})_{\text{aq}} \cong 100 (\text{Mn/Fe})_{\text{mt}}$. В области низких содержаний Mn ($\leq 0.0n\%$) для мелких кристаллов ($\leq 0.1-0.2$ мм) необходимо учитывать явление фракционирования Mn в поверхностную неавтономную фазу.

Содержание

Введение	6
Раздел 1. Механизмы поверхностной агрегации нанофаз и фазовой сегрегации примесей в многокомпонентных системах: экспериментальные данные	7
Раздел 2. Формы нахождения благородных металлов и сопутствующих им элементов на рудных месторождениях: типоморфизм и генетические аспекты	8
Раздел 3. Коэффициенты распределения и сокристаллизации: особенности применения в гидротермальных многофазных минеральных системах	10
Раздел 4. Новые и необычные кристаллические структуры силикатов; синтез и свойства кристаллов, природные минералы	11
Основные результаты проведённого исследования	12
Список публикаций по теме	13

Определения, обозначения, сокращения

БМ – благородные металлы

РЗЭ – редкоземельные элементы

ЭДС – энерго-дисперсионная спектрометрия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

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

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

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

ПНФ – поверхностная неавтономная фаза

СВАДМ – статистические выборки аналитических данных для монокристаллов

ЭПВ – элементы переменной валентности

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

T – температура

P - давление

Введение

Этап исследований 2015 г. характеризуется детальным анализом ранее предложенных механизмов взаимодействия элементов (БМ, ЭПВ) с поверхностными наноразмерными фазами, их эволюции в процессе роста кристалла, поиска подобных явлений в природной обстановке. Особенность используемого подхода – комбинация методов эксперимента при повышенных Т и Р и современных средств исследования вещества на наноуровне, включая поверхностные нанослои кристаллов (СЭМ-ЭДС, АСМ, РФЭС, XANES), в сопряжении с анализом природных объектов. Полученные таким способом данные очень информативны и позволяют решать фундаментальные вопросы геохимии и минералогии. На настоящем этапе работы они касаются механизмов концентрирования БМ минеральными кристаллами при повышенных Т, Р - параметрах, воспроизводимости валовых коэффициентов распределения и сокристаллизации, генетических аспектов поверхностного нано- и микроразмерного фазообразования. Знакомство с литературными источниками показывает, что такого рода исследования уникальны в России и единичны в мировой практике геологических наук.

Раздел 1. Механизмы поверхностной агрегации нанофаз и фазовой сегрегации примесей в многокомпонентных системах: экспериментальные данные

В гидротермальных ростовых экспериментах изучались механизмы агрегации поверхностных наноразмерных фаз и фазовой сегрегации примесей в многокомпонентных системах. Применяли методы СЭМ-ЭДС и АСМ. Установлено, что ПНФ участвуют в процессе роста, обнаруживая механизмы, сходные с таковыми при росте наночастиц (Оствальдово созревание, ориентированная агрегация). Эти процессы происходят как на наноуровне, так и на мезоуровне (микроны). Данные спектроскопии поверхности показывают, что благородные металлы (Pt, Pd) при этом частично сбрасываются в элементной форме, а частично сохраняются в химически связанном состоянии в составе поверхностной неавтономной фазы. Спектры РФЭС подтверждают наличие двух форм БМ – элементной (0) и окисленной (вероятно, II) на поверхности кристаллов магнетита (рис.1). Полученные данные свидетельствуют о том, что восстановительная адсорбция на минеральных поверхностях – не единственный механизм концентрирования БМ рудными минералами: при повышенных T и P, БМ частично поглощаются ПНФ.

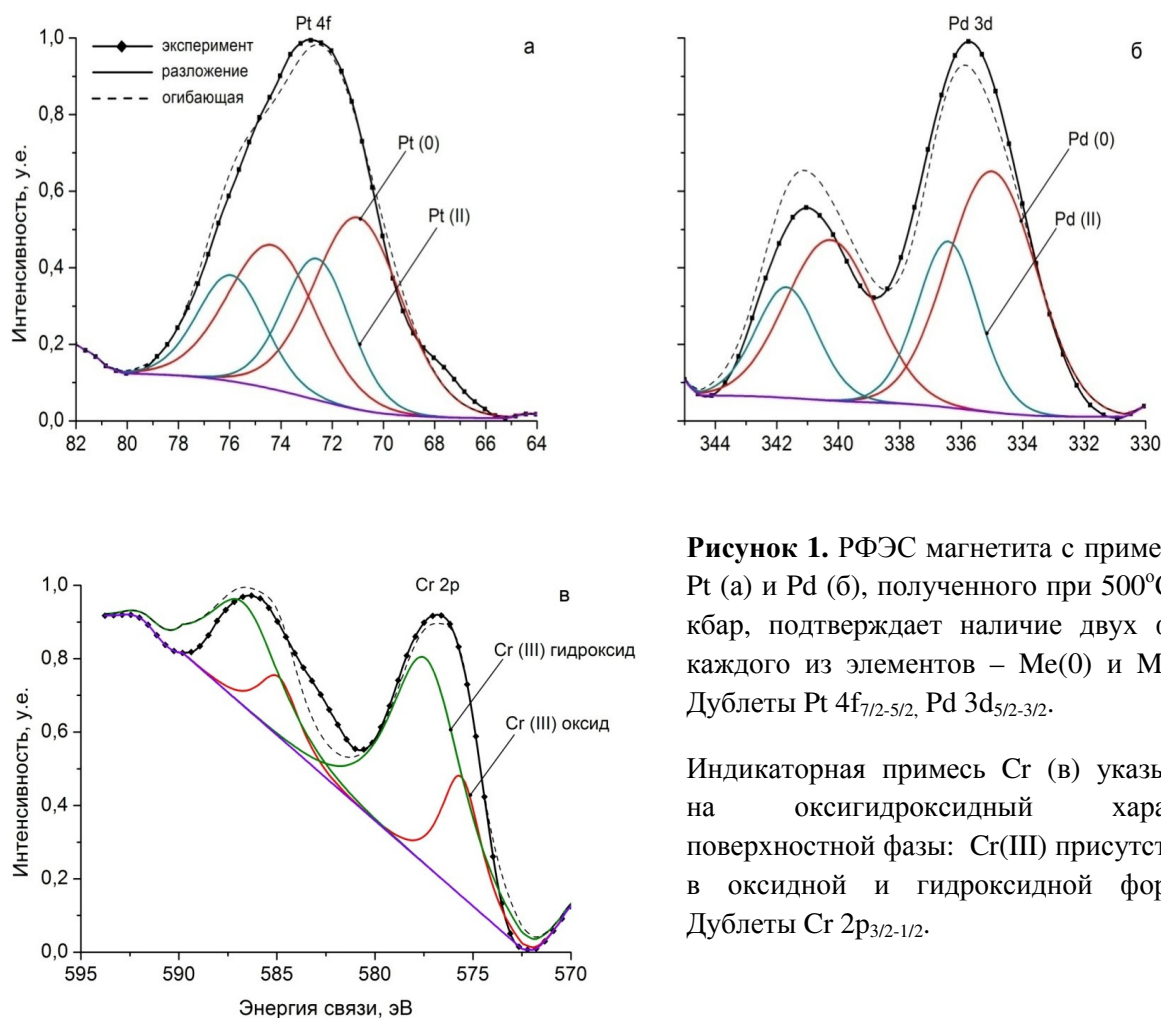


Рисунок 1. РФЭС магнетита с примесями Pt (а) и Pd (б), полученного при 500°C и 1 кбар, подтверждает наличие двух форм каждого из элементов – Me(0) и Me(II). Дублеты Pt 4f_{7/2-5/2}, Pd 3d_{5/2-3/2}.

Индикаторная примесь Cr (в) указывает на оксигидроксидный характер поверхностной фазы: Cr(III) присутствует в оксидной и гидроксидной формах. Дублеты Cr 2p_{3/2-1/2}.

Раздел 2. Формы нахождения благородных металлов и сопутствующих им элементов на рудных месторождениях: типоморфизм и генетические аспекты

2.1. На примере месторождений Дегдекан и Наталка (Северо-Восток РФ) впервые показано присутствие в основных рудных минералах (пирите и арсенопирите) не только Au, но и платиноидов (Pt, Ru, Pd) в двух равномерно распределенных формах – структурной и поверхностно-связанной. Высоко детерминированные экспоненциальные зависимости содержаний благородных металлов (БМ) от удельной поверхности кристалла (рис. 2) согласуются с экспериментальными данными и обосновывают геохимическую роль поверхностных неавтономных фаз в распределении микроэлементов. Размерная зависимость их содержаний должна учитываться как при анализе образцов руд, так и при разработке технологии извлечения полезных компонентов.

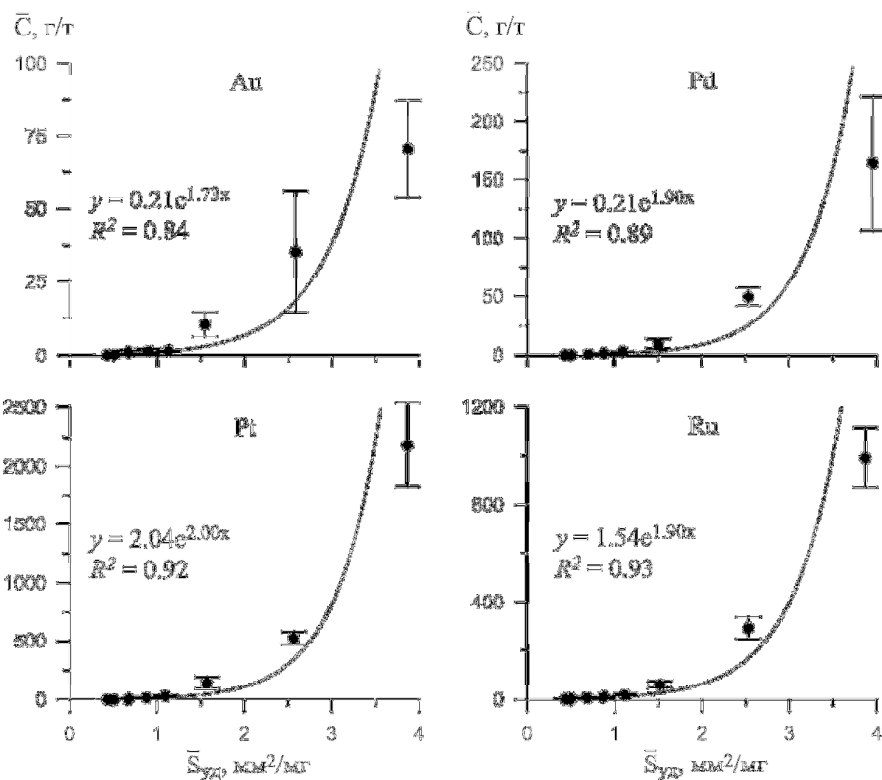


Рисунок 2. Зависимость среднего содержания равномерно распределенных БМ в пирите от удельной поверхности среднего кристалла в размерной выборке. Образец М-163/10. Месторождение Дегдекан, Северо-Восток России.

2.2. Показано, что хотя критерии потенциальной рудоносности черносланцевых пород (наличие, содержания, минеральные формы сульфидов, бортовое содержание Au и т.д.) являются общими для разных объектов, их минералого-геохимические характеристики могут

существенно различаться. Так ассоциация C-FeS₂-Au является основной на таких черносланцевых объектах, как Сухой Лог и Дегдекан, но формы углерода свидетельствуют о более низкой метаморфизованности сланцев Дегдекана. Формы серы на поверхности пирита подтверждают более низкотемпературный характер рудообразующих процессов по сравнению с Сухим Логом и амагматогенное (метаморфогенно-гидротермальное) происхождение рудообразующих растворов, с которыми связывают продуктивную золотосульфидную минерализацию Дегдекана. Присутствие серы в разных химических состояниях могло способствовать концентрированию микроэлементов, включая БМ, в поверхностно-связанных формах. Однако вследствие низких температур рудообразования процесс их агрегации был проявлен слабо и не привел к существенной консолидации БМ в форме их собственных поверхностных фаз. Закономерное поведение содержаний БМ в зависимости от размера (удельной поверхности) кристаллов пирита, узкий интервал соотношения структурной и поверхностной составляющих концентрации разных БМ указывают на соосаждение БМ с пиритом в ходе одной продуктивной стадии из раствора с содержанием Au ~0.6 – 2.1 г/т. При этом, в отличие от Сухого Лога, не происходило захвата пиритом содержащих БМ углеродистых фаз, нарушающего размерную закономерность распределения золота в его кристаллах.

Раздел 3. Коэффициенты распределения и сокристаллизации: особенности применения в гидротермальных многофазных минеральных системах

3.1. При температурах 450 и 500°C и давлении 1 кбар определен коэффициент сокристаллизации Mn и Fe в магнетите в растворах на основе хлорида аммония. Он сохраняет постоянство в широкой области отношений Mn/Fe (~4 порядка, рис.3) и заметно не меняется в системах с сульфидами. Поэтому состав магнетита можно использовать для оценки соотношения Mn и Fe во флюидных фазах (aq), равновесных с магнетитом (mt): $(\text{Mn}/\text{Fe})_{\text{aq}} \cong 100 (\text{Mn}/\text{Fe})_{\text{mt}}$. В области низких содержаний Mn ($\leq 0.0n\%$) для мелких кристаллов ($\leq 0.1-0.2$ мм) необходимо учитывать явление фракционирования Mn в поверхностную неавтономную фазу. Это особенно важно для анализа дисперсных объектов – индикаторов геохимической эволюции океана (железо-марганцевых конкреций и корок).

3.2. При изучении поведения элементов переменной валентности (ЭПВ) группы железа в многокомпонентных, многофазных гидротермальных системах установлено, что валовый коэффициент сокристаллизации $D_{\text{Me}/\text{Fe}}$ (Me=Cr,V,Mn) относительно постоянен в железосодержащих минералах даже в сложных минеральных ассоциациях. Вместе с тем, «обычный», валовый коэффициент распределения, выраженный отношением концентраций в минерале и в растворе (K_p), испытывает значительные колебания и его вариации в 3 и более раз выше по сравнению с валовым коэффициентом сокристаллизации. Этот результат может реанимировать понятие коэффициента сокристаллизации среди геохимиков, заиклившись на коэффициентах распределения, определяющих, как считается, геохимическую совместимость элементов. Его преимущество перед K_p вызвано тем, что он применяется к изоморфным элементам близкой химической природы, которые ведут себя похожим образом, как в твердой, так и в жидкой фазе.

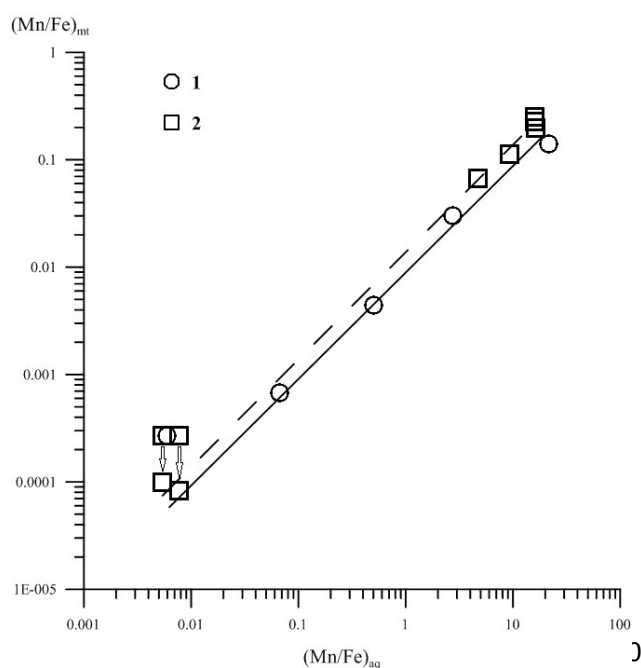


Рисунок 3. Зависимости между атомными отношениями Mn/Fe в магнетите и гидротермальном растворе при 450 (1) и 500°C (2). Стрелки показывают смещение состава магнетита при использовании ЛА-ИСП-МС для получения «объемных» концентраций.

Раздел 4. Новые и необычные кристаллические структуры силикатов; синтез и свойства кристаллов; природные минералы

4.1. Выполнено новое определение химического состава канкринитоподобного минерала быстрига, обнаруженного в 1991 году на Малобыстринском лазуритовом месторождении. Низкотемпературный по отношению к лазуриту быстриг развивается за счет лазурита – замещает его. Микронзондовое исследование образцов быстрига выявило существование двух близких по составу минеральных фаз этого минерала, различающихся содержанием добавочных анионов. Одна из фаз содержит серу и хлор, другая – практически бесхлорная, содержит большее количество серы. Бесхлорная фаза представлена в Комиссию по новым минералам и утверждена в 2015 г. в качестве нового минерала с названием «сульфгидрилбыстриг» (Sulfhydrylbystrite, IMA 2015-010. CNMNC Newsletter No. 25, June 2015, page 534; Mineralogical Magazine, 79, 529-535). Другую фазу, обогащенную хлором, предлагается рассматривать как собственно быстриг.

4.2. С помощью спектроскопии XANES определены валентные формы лантаноидов в их новых силикатах и алюмосиликатах, гидротермально синтезированных в ИГХ СО РАН. Для Eu, Tb, Sm и Yb установлено состояние окисления +3 как в окислительных (Cu-Cu₂O), так и в восстановительных условиях (Ni-NiO). Ce в окислительных условиях присутствует в двух формах: +3 и +4. Синтезировано новое соединение церия состава K₇Ce₃(Si₁₂O₃₂)·nH₂O, подобное ранее полученным калиевым Er- и Sm-силикатам. Свойства и особенности структуры в настоящее время исследуются.

Основные результаты проведённого исследования

Выполнен анализ рудовмещающих сланцев и размерных фракций кристаллов пирита месторождения Дегдекан (Северо-Восток РФ). Определены содержания благородных металлов (БМ) в структурной и поверхностно-связанной формах, диагностированы формы нахождения углерода и серы. Наблюдаются высоко детерминированные размерные зависимости содержаний БМ (Au,Pt,Pd,Ru), которые должны учитываться как при анализе образцов руд, так и при разработке технологии извлечения полезных компонентов. Присутствие серы в разных химических состояниях могло способствовать концентрированию микроэлементов, включая БМ, в поверхностно-связанных формах. На примере магнетита с помощью РФЭС экспериментально установлено, что восстановительная адсорбция на минеральных поверхностях не является доминирующим механизмом концентрирования БМ рудными минералами: при повышенных температурах и давлениях БМ частично поглощаются поверхностными неавтономными фазами. Определен коэффициент сокристаллизации Mn и Fe в магнетите в растворах на основе хлорида аммония при 450 и 500°C и давлении 1 кбар. Он сохраняет постоянство в широкой области отношений Mn/Fe и заметно не меняется в системах с сульфидами. Поэтому состав магнетита можно использовать для оценки соотношения Mn и Fe во флюидных фазах (aq), равновесных с магнетитом (mt) : $(\text{Mn/Fe})_{\text{aq}} \cong 100 (\text{Mn/Fe})_{\text{mt}}$. В области низких содержаний Mn ($\leq 0.0n\%$) для мелких кристаллов ($\leq 0.1-0.2$ мм) необходимо учитывать явление фракционирования Mn в поверхностную неавтономную фазу. При изучении поведения элементов переменной валентности (ЭПВ) группы железа в многокомпонентных, многофазных гидротермальных системах установлено, что валовый коэффициент сокристаллизации $D_{\text{Me/Fe}}$ (Me=Cr,V,Mn) относительно постоянен в железосодержащих минералах даже в сложных минеральных ассоциациях. Вместе с тем, «обычный» валовый коэффициент распределения, выраженный отношением концентраций в минерале и в растворе (K_p), испытывает значительные колебания и его вариации в 3 и более раз выше. Это позволяет заключить, что, по крайней мере, для ЭПВ, использование D предпочтительно по сравнению с K_p . С помощью спектроскопии XANES определены валентные формы лантаноидов в их новых силикатах и алюмосиликатах, гидротермально синтезированных в ИГХ СО РАН. Для Eu, Tb, Sm и Yb установлено состояние окисления +3 как в окислительных (Cu-Cu₂O), так и в восстановительных условиях (Ni-NiO). Ce в окислительных условиях присутствует в двух формах: +3 и +4. Синтезирован новый калиевый силикат церия.

Список публикаций по теме

1. Таусон В.Л. К механизму образования штриховки на гранях кристаллов пирита / В.Л.Таусон // Записки Российского минералогического общества.- 2015.- № 4. - С. 92-101.
2. Кравцова Р.Г., Таусон В.Л., Никитенко Е.М. Формы нахождения золота, платины и палладия в арсенопиритах золоторудного месторождения Наталкинское (Северо-Восток России) / Р.Г.Кравцова, В.Л.Таусон, Е.М.Никитенко // Геохимия. - 2015. - № 11.- С. 991-999.
3. Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Липко С.В. Об использовании коэффициентов сокристаллизации изоморфных примесей для определения концентраций элементов в рудоносных растворах (на примере Mn/Fe-отношения в магнетите) / В.Л.Таусон, Н.В.Смагунов, С.В.Липко // Геология и геофизика. - 2015. - Т.56. - № 8. - С. 1441-1447.
4. Таусон В.Л., Рычагов С.Н., Акимов В.В., Липко С.В., Смагунов Н.В., Герасимов И.Н., Давлетбаев Р.Г., Логинов Б.А. Роль поверхностных явлений в концентрировании некогерентных элементов: золото в пиритах гидротермальных глиен термальных полей Южной Камчатки / В.Л.Таусон, С.Н.Рычагов, В.В.Акимов, С.В.Липко, Н.В.Смагунов, И.Н.Герасимов, Р.Г.Давлетбаев, Б.А.Логинов // Геохимия. - 2015. - № 11. - С.1000-1014.
5. Арсентьев К.Ю., Таусон В.Л., Липко С.В. Явления агрегации нанофаз и фазовой сегрегации микроэлементов на поверхности кристаллов рудных минералов в многокомпонентных гидротермальных системах / К.Ю.Арсентьев, В.Л.Таусон, С.В.Липко // Вопросы естествознания. - 2015. - № 2. - Вып.6. - С. 14-18.
6. Кравцова А.Н., Гуда А.А., Солдатов А.В., Готтлихер Й., Тароев В.К, Кашаев А.А., Суворова Л.Ф., Таусон В.Л. Рентгеноспектральная диагностика электронной структуры лантаноидсодержащих силикатов /А.Н.Кравцова, А.А.Гуда, А.В.Солдатов, Й.Готтлихер, В.К.Тароев, А.А.Кашаев, Л.Ф.Суворова, В.Л.Таусон // Оптика и спектроскопия. - 2015. - Т. 119. - № 5. - С. 110-115.
7. Belykh L.B., Skripov N.I., Stepanova T.P., Akimov V.V., Tauson V.L., Schmidt F.K. The catalytic properties of Pd nanoparticles modified by phosphorus in liquid-phase hydrogenation of o-chloronitrobenzene / L.B. Belykh, N.I. Skripov, T.P. Stepanova, V.V. Akimov, V.L. Tauson, F.K.Schmidt // Current Nanoscience. - 2015. - V. 11. - № 2.- P. 175-185.
8. Taroev V.K., Kashaev A.A., Malcherek T., Goettlicher J., Kaneva E.V., Vasiljev A.D., Suvorova L.F., Suvorova D.S., Tauson V.L. Crystal structures of new potassium silicates and aluminosilicates of Sm, Tb, Gd, and Yb and their relation to the armstrongite (CaZr(Si₆O₁₅)·3H₂O) structure / V.K. Taroev, A.A. Kashaev, T. Malcherek, J. Goettlicher, E.V. Kaneva, A.D. Vasiljev, L.F. Suvorova, D.S. Suvorova, V.L. Tauson // J. Solid State Chem.- 2015.- V. 227. - P. 196-203.