

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)

УДК 549.01.08:[53+54]  
Рег.№ НИОКТР  
АААА-А17-117041910035-2

УТВЕРЖДАЮ  
Директор ИГХ СО РАН,  
д. г.-м.н.

А.Б.Перепелов  
« 29 » января 2020 г.



ОТЧЕТ  
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ  
Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов  
по теме:  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
ТИПОМОРФИЗМА И ТИПОХИМИЗМА МИНЕРАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ,  
ИХ ПОВЕРХНОСТИ, ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ, НАНО- И  
МИКРОНЕОДНОРОДНОСТИ  
(промежуточный, этап 3)

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

 09.01.2020

В.Л. Таусон (раздел 2, п.2.2,  
раздел 4, введение,  
заключение)

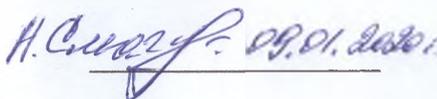
Ответственные исполнители:

Ведущий науч. сотр.,  
докт. химических наук

 09.01.2020

В.В. Акимов (раздел 3)

Старший науч. сотр., канд.  
химических наук

 09.01.2020

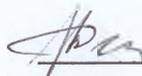
Н.В. Смагунов (раздел 1, п.  
1.1, раздел 2, п. 2.1)

Старший науч. сотр., канд.  
химических наук

 09.01.2020

С.В. Липко (раздел 1, п. 1. 2,  
раздел 2, пп. 2.2, 2.3)

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

 09.01.2020

А.Н. Сапожников (раздел 4)

Нормоконтроль

 09.01.2020

Т.Ю. Сизова

УДК 549.01.08:[53+54]

## РЕФЕРАТ

Отчет 28 с., 1 кн., 11 рис., 2 табл., 19 источн., 2 прил.

ЭКСПЕРИМЕНТ, МИКРОЭЛЕМЕНТЫ, РАСПРЕДЕЛЕНИЕ, СОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ, НАНОЧАСТИЦЫ, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ПОВЕРХНОСТЬ, БИООКИСЛЕНИЕ, СУЛЬФИДЫ, ОКСИДЫ, СИЛИКАТЫ

Основная цель исследования: выявить фундаментальные закономерности процессов кристаллизации и распределения элементов в многофазных системах, представленных реальными кристаллами и моделирующими природные минеральные парагенезисы.

Получены численные значения коэффициентов распределения и сокристаллизации в гидротермальных системах минерал-флюид основных примесных элементов сфалерита (Fe, Mn, Cd, Hg, Co, Ni, Ag). В плане типохимизма сфалерита важно, что устойчивое поведение демонстрируют Fe, Mn, Co и Cd. Выполнены первые эксперименты по сокристаллизации полного ряда РЗЭ в магнетите и гематите. Показано, что Eu гораздо лучше других РЗЭ удерживается в растворе при закалке, поэтому европиевый минимум во флюидно-минеральных системах может быть вызван его высокой закомплексованностью.

Предложен новый механизм гидротермального роста кристаллов, предполагающий участие в процессе роста поверхностной неавтономной фазы (ПНФ). Поверхностное обогащение как следствие механизма роста посредством ПНФ является универсальным фактором распределения скрытых (“невидимых”) форм элементов. Это показано на примере Au, Ag, Pt, Pd и Ru в сосуществующих пирите и арсенопирите из золоторудных месторождений Северо-Востока РФ. Дефицит серы является благоприятным фактором вхождения в структуры минералов данной ассоциации серебра и платиноидов. Получены данные по биоокислению пирита, впервые с учётом структуры поверхности кристаллов.

Установлено, что наиболее важным фактором, обуславливающим свойства Pd-P нанокатализатора гидрирования антрахинона при получении пероксида водорода, является обогащение его поверхности, электронодефицитным палладием в составе аморфизованного слоя на основе твердого раствора Pd-P.

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.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	6
Раздел 1. Распределение и сокристаллизация элементов во флюидно-минеральных системах: типохимизм минералов переменного состава.....	8
1.1 Сокристаллизация элементов примесей в сфалерите по результатам гидротермальных экспериментов.....	8
1.2 Эксперименты по распределению РЗЭ: особенности поведения “универсальных” геохимических индикаторов.....	10
Раздел 2. Поверхностная сегрегация и структурные дефекты как факторы распределения и концентрирования скрытых («невидимых») форм микроэлементов: благородные металлы в пирите и арсенопирите.....	12
2.1 Поверхностное обогащение, как следствие механизма роста посредством поверхностной неавтономной фазы — универсальный фактор распределения «невидимых» форм элементов.....	12
2.2 Факторы концентрирования и разделения БМ в пирит-арсенопиритовой ассоциации.....	14
2.3 Бактериальные процессы на реальной кристаллической поверхности: роль ПНФ в биоокислении пирита.....	16
Раздел 3. Структура, свойства, стабильность наночастиц в технологических процессах: нанокатализаторы системы Pd-P.....	18
Раздел 4. Типохимизм микропористых кристаллов: структуры новых силикатов К и РЗЭ.....	20
Заключение.....	23
Список использованной литературы.....	25
Приложение А. Перечень статей, опубликованных по тематике проекта в 2019 г. в соответствии с государственным заданием.....	27
Приложение Б. Копия плана НИР по данной теме-проекту.....	28

## ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ

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

ИРНИТУ – Иркутский национальный исследовательский университет

ИГУ – Иркутский государственный университет

ЦКП – центр коллективного пользования

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

БМ – благородные металлы

РЗЭ – редкоземельные элементы

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия

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

ПО – предел обнаружения (элемента)

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

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

$D_{Me/Zn}$ ,  $D_{REE/Fe}$  – коэффициенты сокристаллизации металл/цинк в сфалерите, РЗЭ/Fe в магнетите, гематите

$D_{s/aq}$  – коэффициент распределения элемента между твердой фазой и раствором

Pу – пирит

Asp – арсенопирит

## ВВЕДЕНИЕ

Работа проводилась в соответствии с планом на 2019 г. (Приложение Б), расширенным согласно задачам Программы развития ИГХ СО РАН и Стратегии научно-технического развития РФ. Данный этап работы над проектом был посвящен выявлению фундаментальных физико-химических закономерностей фракционирования и межфазного распределения малых элементов с учетом реальной структуры минеральных фаз, анализу кристаллических структур новых цеолитоподобных фаз — микропористых силикатов К и РЗЭ, а также изучению структуры и состава наночастиц системы Pd-P как возможных катализаторов гидрирования антрахинона.

Исследования, направленные на получение численных значений коэффициентов сокристаллизации элементов примесей в рудных минералах переменного состава продолжались на примере сфалерита, одного из наиболее распространенных и богатых изоморфными примесями “проходящих” минералов, то есть практически идеального объекта для изучения типохимизма минералов. Зависимость состава твердого раствора (Zn, Fe)S от физико-химических параметров в различных минеральных ассоциациях обуславливает его ценность как геохимического индикатора. Продолжались и работы с редкоземельными элементами, общепризнанными и широко используемыми геохимическими и петрологическими индикаторами, для которых, тем не менее, до сих пор отсутствуют надежные и полные данные по сокристаллизации во флюидно-минеральных системах. Мы выполнили эксперименты практически с полным рядом РЗЭ (кроме прометия), сокристаллизующихся в магнетите и гематите, результаты которых позволят в дальнейшем разработать методику получения корректных значений коэффициентов распределения и сокристаллизации, которые можно будет использовать для реставрации состава минералообразующих флюидов.

Изучались следствия для распределения элементов в рудных системах установленного нами нового механизма гидротермального роста кристаллов, предполагающего участие в процессе роста поверхностной неавтономной фазы (ПНФ). Применение оригинальной аналитической технологии СВАДМ позволяет разделить структурную и поверхностно-связанную формы нахождения элементов, что важно как в теоретическом, так и в практическом аспекте. Значение для теории рудообразования в том, что только первая из этих форм может быть использована для моделирования состава гидротермального раствора, из которого кристаллизовался минерал. В практическом плане, 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. На данном этапе проекта задача решается на примере пирит-арсенопиритовых ассоциаций золоторудных месторождений Северо-Востока РФ. При этом особое внимание уделяется выявлению факторов, способствующих концентрированию благородных металлов (БМ) и связанных с дефектами структуры минералов.

В плане изучения наноразмерных форм БМ и псевдоморфизма наночастиц, все чаще обнаруживаемых в природных условиях и широко используемых в технологиях, рассматривается система палладий-фосфор, в которой наночастицы используются в реакции гидрирования антрахинона при получении пероксида водорода. Большой интерес вызывает вопрос о том, чем определяется химическая активность, устойчивость и селективность наночастиц, какова роль их строения и состава поверхностных оболочек. Эти вопросы в равной степени актуальны и для природных микро- и наночастиц, обнаруживаемых в природной обстановке, особенно частиц легкоокисляемых металлов.

Завершает отчет описание кристаллических структур синтезированных нами в гидротермальных условиях новых силикатов и алюмосиликатов калия и РЗЭ. Полученные фазы относятся к семейству микропористых гетеросиликатных минералов, подобных по свойствам цеолитам, и вполне могут иметь природные аналоги в высококалийевых щелочных системах.

Получение представленных в отчете результатов было бы невозможным без применения самых современных аналитических средств и методов – атомно-абсорбционного анализа в версии СВАДМ, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (включая лазерную абляцию для твердых фаз), рентгенодифракционного монокристалльного и порошкового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа. Список опубликованных в 2019 г. печатных работ по теме проекта приведен в Приложении А.

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

### **1.1 Сокристаллизация элементов примесей в сфалерите по результатам гидротермальных экспериментов**

Сфалерит является широко распространенным в различных геохимических обстановках минералом-индикатором переменного состава. Он включает большое число элементов в качестве изоморфных примесей. Благодаря применению высокочувствительных, локальных методов анализа в настоящее время накоплено большое число аналитических данных по составам сфалеритов месторождений разных генетических типов. Эти результаты в значительной мере остаются не востребованными. Фракционирование конкретного элемента связывают с такими факторами как температура кристаллизации, источник металлов, история охлаждения системы [1]. За редкими исключениями [2], 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 методику гидротермального термоградиентного синтеза кристаллов в пассивированных титановых вкладышах при 450 °С и давлении 100 МПа (1 кбар) с 15-градусным перепадом температуры по внешней стенке автоклава, в растворах на основе хлорида аммония [3]. Использовали внутренний пробоотбор флюида в перфорированные титановые ловушки. Шихта включала металлы (Fe, Ag), сульфиды (Zn, Cd, Hg, Mn), оксиды (Ni, Co). В отдельных опытах добавляли элементную серу. Опыт выдерживали в изотермических условиях в течение 4 сут. для гомогенизации системы, затем в условиях перепада температуры в течение 20 сут. Закалку автоклавов производили в холодную проточную воду со скоростью ~5 К/с. Растворы из ловушек, после проведения необходимых химических операций, анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборах фирмы Perkin-Elmer (США). Анализ ртути - на спектрометре РА-915+. Полученные кристаллические фазы (в основном, кристаллы сфалерита) анализировали методом рентгеноспектрального микроанализа (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  $1\sigma$ , при этом количество точек для каждого образца составляло  $\sim 50 - 70$ . Результаты представлены на рисунках 1 и 2 и в таблице 1.

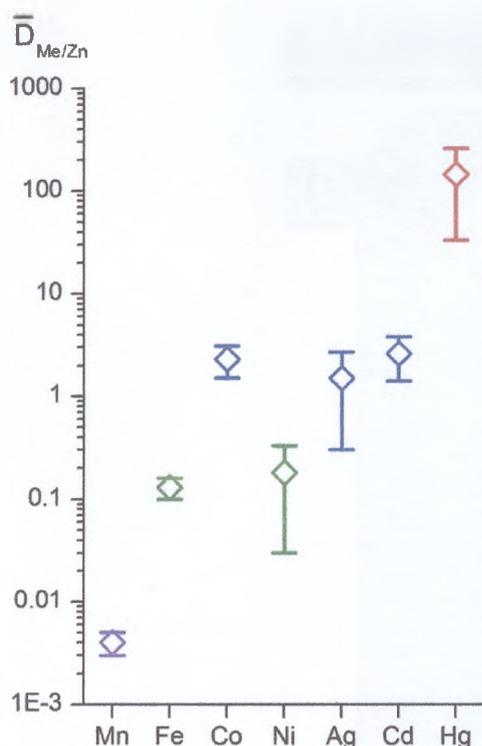


Рисунок 1 – Коэффициенты сокристаллизации элементов-примесей в сфалерите. Одинаковым цветом показаны точки для элементов с близкими  $D$

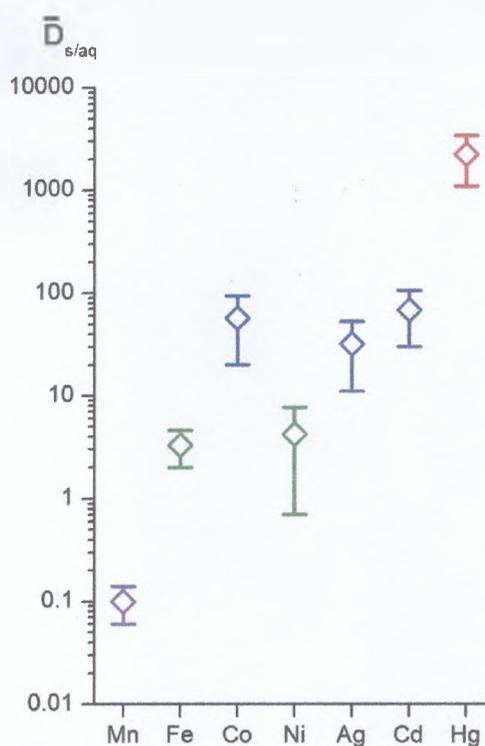


Рисунок 2 – Коэффициенты распределения элементов-примесей между сфалеритом и раствором

Таблица 1 – 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, все изученные элементы-примеси могут быть разбиты на четыре группы (Таблица 1). 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 ( $v=25\%$ ), 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 pH 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  $\sim 340-730$  ppm. Такая возможность подтверждается данными ЛА-ИСП-МС природных сфалеритов [1]. Таким образом, наиболее постоянными в отношении констант распределения можно считать Fe, Mn, Co и (с некоторой долей условности) Cd. Полученные результаты согласуются с величинами произведения растворимости для данных сульфидов [4].

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  $\sim 730$  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  $D_{Me/Zn}$  имеют преимущество по сравнению с “обычными” коэффициентами распределения  $D_{s/aq}$  [5], так как их вариации существенно ниже (таблица 1).

## 1.2 Эксперименты по распределению РЗЭ: особенности поведения “универсальных” геохимических индикаторов

При температуре  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении 100 МПа выполнены первые эксперименты по сокристаллизации всего ряда РЗЭ в магнетите и гематите. Экспериментальная техника подобна описанной выше в опытах со сфалеритом. В шихту  $Fe_2O_3+FeO$  (синтез магнетита)

либо  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (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  $\text{CeO}_2$ . 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 7500се, платформа NWR UP-213, ЛИН 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  $D_{\text{REE/Fe}}$  и коэффициентов распределения кристалл-флюид, особенно для тяжелых РЗЭ, вследствие значительного влияния поверхностной составляющей примеси РЗЭ [6]. Не исключается также влияние тонкой примеси ферритов РЗЭ. Природа данного эффекта уточняется. Интерес представляет поведение элементов при закалке (рисунок 3). При охлаждении системы с гематитом (при более высокой  $f\text{O}_2$ ) в растворе остается ~1.3-7.5% РЗЭ (кроме Ce и Eu, сохраняющих высокотемпературные содержания на 17 и 33% соответственно). В системе с магнетитом, при более низкой  $f\text{O}_2$ , в закалочном растворе остается несколько больше РЗЭ (3.3 - 18% для большинства элементов), при этом Ce сохраняется на 33%, а Eu – полностью (рисунок 3б).

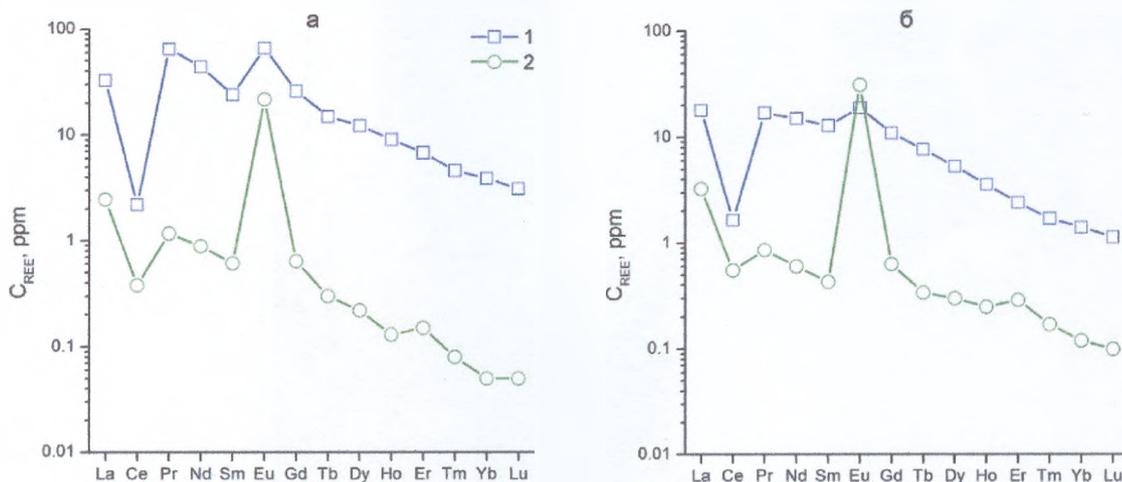


Рисунок 3 – Содержания РЗЭ во флюиде из ловушки (1) и в закаленном растворе из вкладыша (2) в опыте с гематитом (а) и с магнетитом (б)

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 Поверхностная сегрегация и структурные дефекты как факторы распределения и концентрирования скрытых («невидимых») форм микроэлементов: благородные металлы в пирите и арсенопирите

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

Предложен новый механизм гидротермального роста кристаллов [6], предполагающий участие в процессе роста поверхностной неавтономной фазы (ПНФ). Поверхностное обогащение как следствие механизма роста посредством ПНФ является универсальным фактором распределения скрытых или «невидимых» форм элементов, включая благородные металлы (БМ). 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 сосуществующих пирите и арсенопирите для образцов из золоторудных месторождений Северо-Востока РФ, относящихся к черносланцевой формации руд (Наталка, Золотая Речка, Дегдекан) [7]. Они представлены на рисунке 4 для Pt и Pd (в качестве примера). Использовался атомно-абсорбционный анализ (ААС) с электротермической атомизацией и экстракционное концентрирование платиноидов. Данные обрабатывались по технологии СВАДМ (статистические выборки аналитических данных для монокристаллов). Эти результаты имеют абсолютный мировой приоритет и важны для теории рудообразования и 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 2. 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 [8].

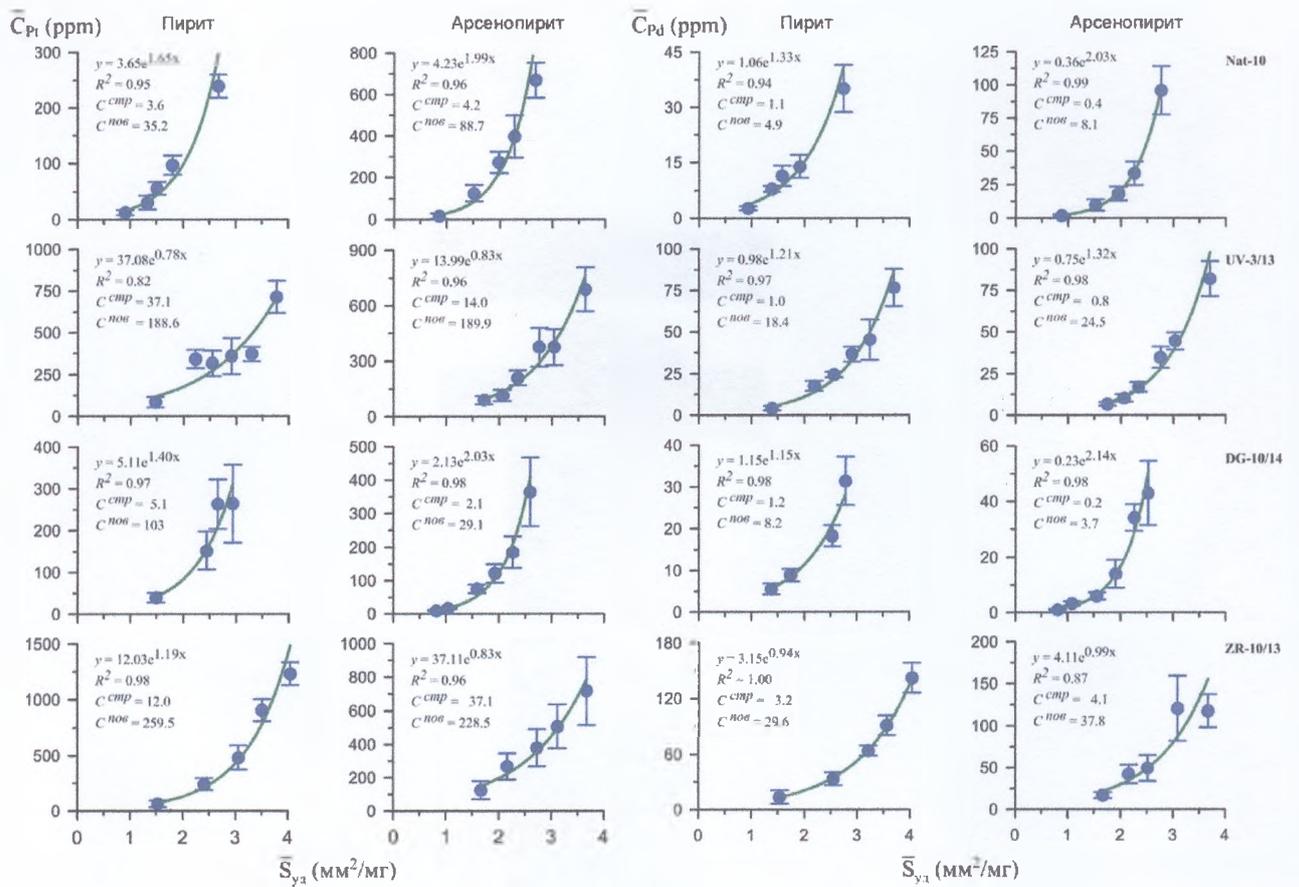


Рисунок 4 – Зависимость средней концентрации равномерно распределенных Pt и Pd в пирите и арсенопирите от удельной поверхности среднего кристалла в размерной фракции. Показаны выражения аппроксимирующих кривых и содержания структурной ( $C^{стр}$ ) и поверхностной ( $C^{пов}$ ) форм элемента. Образцы из месторождений: Наталкинское (Нат-10, ЮВ-3/13), Дегдекан (ДГ-10/14), Золотая Речка (ЗР-10/13)

Таблица 2 – 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

## 2.2 Факторы концентрирования и разделения БМ в пирит-арсенопиритовой ассоциации

На образцах из упомянутых выше (п.2.1) месторождений, изученных методами РСМА и РФЭС, установлены два тренда зависимости между атомными содержаниями S и As в пирите – стехиометрический и нестехиометрический (рисунок 5). Для обоих наблюдается преимущественное замещение  $S^{I-}$  на  $As^{I-}$  в тетраэдрической координации, что характерно для восстановительных условий минерализации в углеродсодержащих породах [9]. Но если для нестехиометрического (“дефектного”) тренда замещение идет практически “атом на атом”, то для стехиометрического, по-видимому, отвечающего более высокой летучести серы, на атом серы приходится немного больше атома мышьяка, часть As замещает железо в октаэдрической позиции, что показывает приведенный спектр РФЭС As 3d (рисунок 6). Спектр получен на фотоэлектронном спектрометре SPECS с энергоанализатором PNOIBOS 150 MCD 9 (Красноярский ЦКП СО РАН). Замещение  $Fe^{2+}$  в пирите на  $As^{2+}$  или  $As^{3+}$  характерно для окислительных гидротермальных и диагенетических условий, включая богатые сульфидами эпитермальные месторождения и поверхностные водные системы [9].

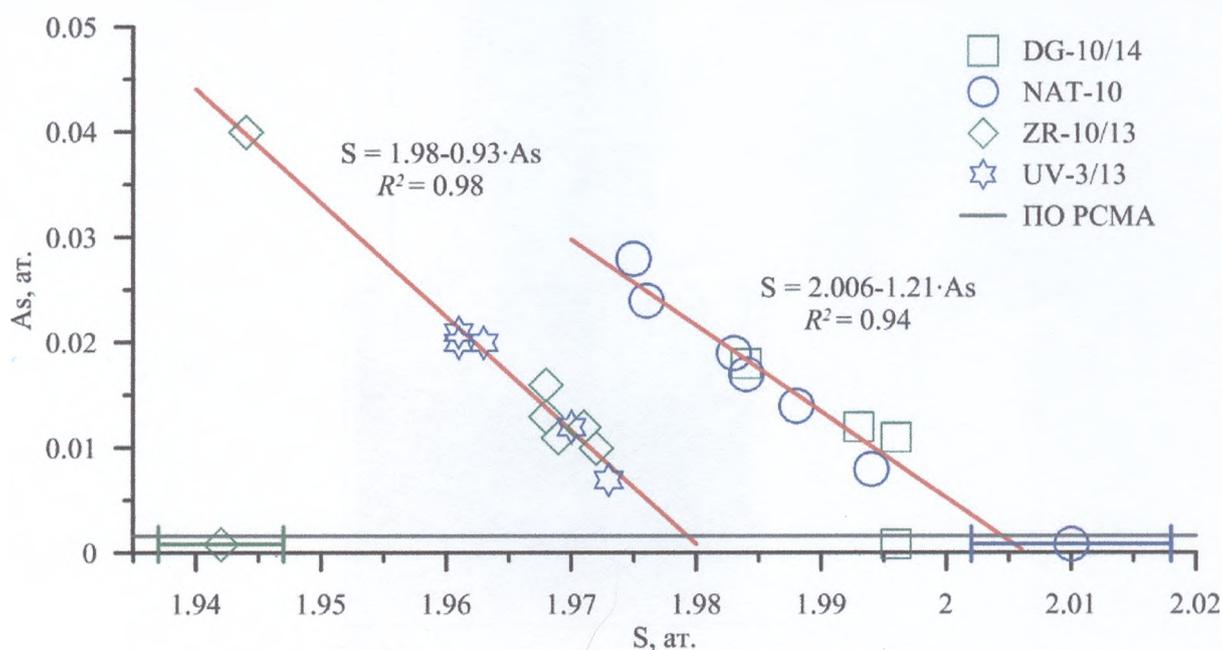


Рисунок 5 – Два типа зависимости S-As в As-пирите. Стехиометрический тренд (линия справа) выходит на  $Fe/S=2.006$  при экстраполяции на условно чистый (без As) пирит, тогда как нестехиометрический тренд отвечает  $Fe/S=1.98$  (линия слева) и вдобавок не коррелирует с «чистым» пиритом, еще более дефектным

Пириты “дефектного” тренда характеризуются повышенным содержанием Ag и платиноидов (Pt, Pd, Ru). Полученные результаты показывают, что избыток металла (или присутствие вакансий S) в пирите способствует повышению содержания в его структуре

Ag и Pt, в меньшей степени – Ru, Pd и Au. Для арсенопирита существует явная тенденция повышения содержания Pt, Ru и Pd для образцов с избытком мышьяка в отношении серы. Дефицит серы является благоприятным фактором вхождения в структуры минералов ассоциации серебра и платиноидов. Возможно, к этому приводит более низкая летучесть серы в среде минералообразования в данном случае, что отражают два тренда зависимости между S и As в пирите (рисунок 5).

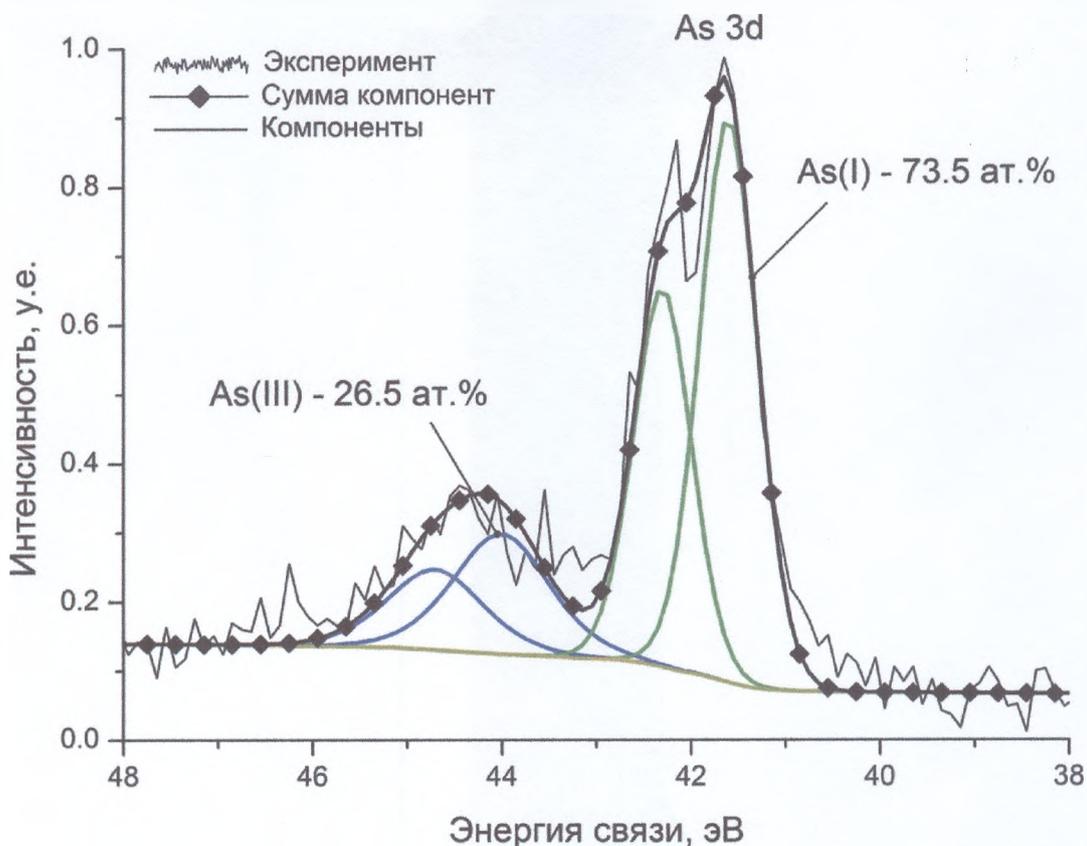


Рисунок 6 – Рентгеновский фотоэлектронный спектр As 3d мышьяковистого пирита, относящегося к стехиометрическому тренду. Содержание As в пирите ~1 мас.%. Видно, что примерно четверть As не замещает S в положении ее дианиона в пирите

С учетом экспериментальных данных, подтверждающих структурное вхождение Pt в пирит на позиции Fe в двухвалентной форме [10], можно полагать, что для платиноидов с более крупными ионами по сравнению с  $Fe^{2+}$  энергетически выгоднее вхождение в дефектный кристалл с вакансиями серы. Последние возникают в пирите, например, в области дефекта упаковки типа монослоя FeS в структуре  $FeS_2$  [11]. Для золото-редкоземельно-платиноидных руд черносланцевых месторождений отмечали приуроченность повышенных содержаний платиноидов к двойниковым швам и другим внутрикристаллическим границам в пирите [12].

### 2.3 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 [13]. Выбор пирита в качестве объекта исследования геохимически обоснован тесными связями сульфидов железа с органическим веществом в различных обстановках, включая гидротермальные условия [14].

Для исследований по биоокислению поверхности пирита мы использовали культуру ацидофильных железooksисляющих бактерий, выделенных из природных мест обитаний (сульфидных рудопоявлений) 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 [15].

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 НФ толщиной до ~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 [15]. 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.

### 3 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]. Нами 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.

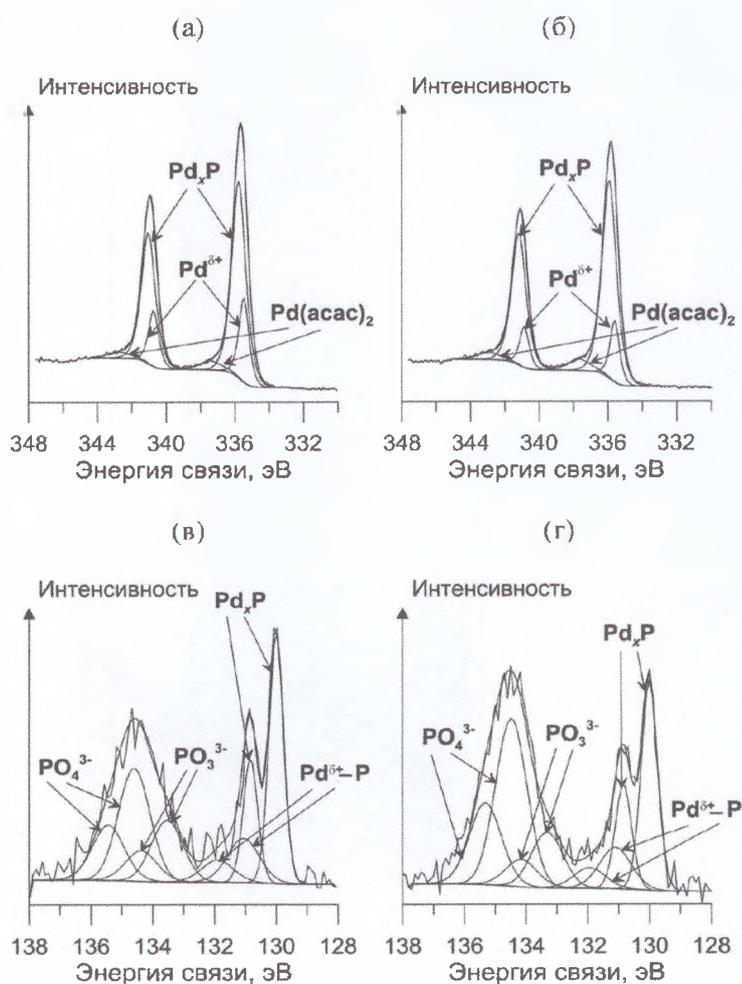


Рисунок 7 – РФЭ-спектры линий Pd3d (а, б) и P2p (в, г) Pd-P-катализатора до (а, в) и после (б, г) травления Ag<sup>+</sup>. Ломаная линия представляет экспериментальный спектр. Линия, огибающая экспериментальный спектр, соответствует сумме компонентов разложения линии РФЭС, а подписанные линии – компонентам 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)

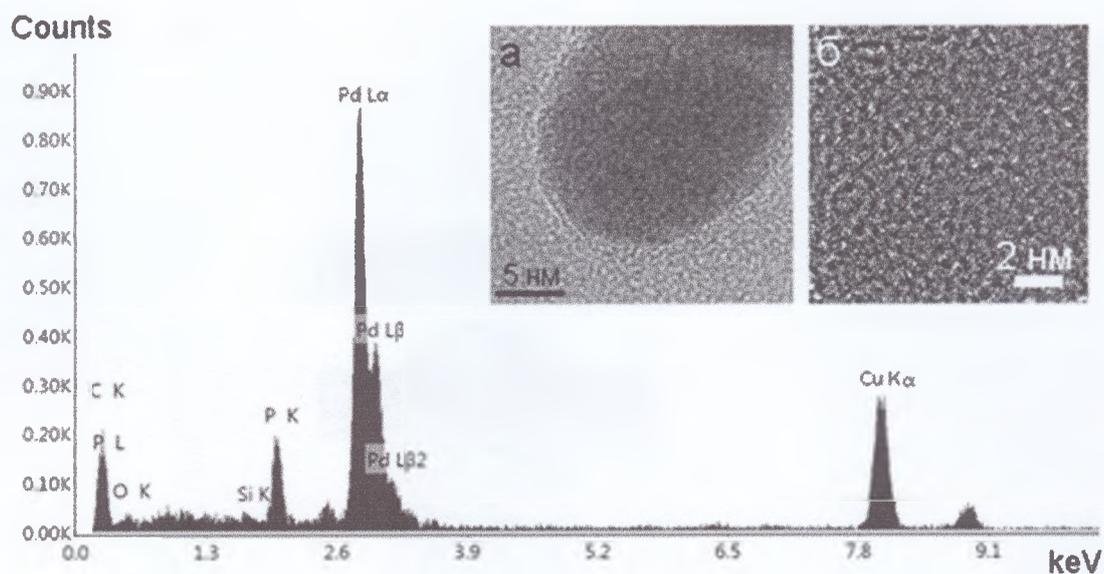


Рисунок 8 – EDX-спектр Pd-P-катализатора. На вставках (а, б) приведены снимки ПЭМ ВР разного масштаба, полученные на электронном микроскопе ЦКП “Байкальский центр нанотехнологий” ИРНИТУ

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 7), в присутствии стабилизаторов частиц – октиловых эфиров фосфорных кислот [17]. По данным РФЭС, рентгеновской дифракции и ПЭМ ВР (рисунок 8) не происходит поверхностного окисления Pd до оксида Pd, а возникает структурно-неупорядоченный твердый раствор между палладием и фосфором.

#### 4 Типохимизм микропористых кристаллов: структуры новых силикатов К и 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 Се и Ер с гетерополиэдрическими каркасами, образованными слоями силикатных тетраэдров и Се или Ер октаэдров [18]. Структура содержит две системы параллельных каналов, в которых располагаются К и молекулы воды (рисунок 9). Канал I ограничен 6-членными кольцами  $\text{SiO}_4$  и содержит только К, тогда как канал II состоит из 8-членных колец тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и содержит и атомы К, и молекулы воды. Полиэдры лантаноидов представлены изолированными октаэдрами  $\text{LnO}_6$  и димерами октаэдров  $\text{Ln}_2\text{O}_{10}$  (рисунок 10). 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.

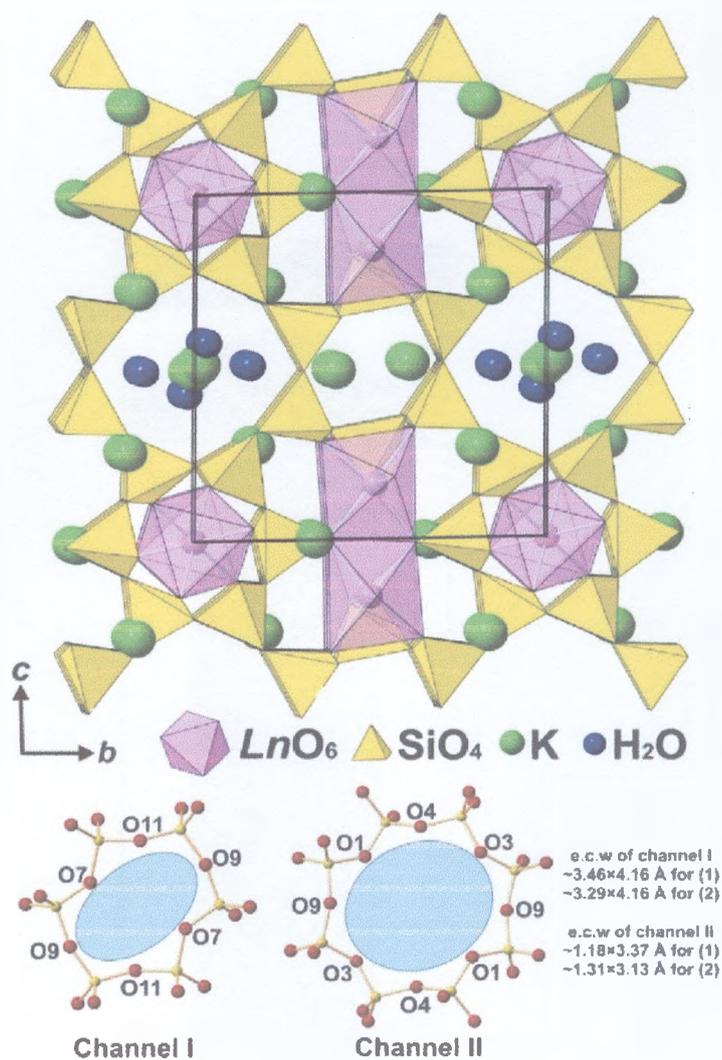


Рисунок 9 – Общий вид гетерополиэдрического каркаса калиевых силикатов Ce и Er состава  $K_7[Ln_3(Si_{12}O_{32})] \cdot 2H_2O$  со структурными каналами I и II типа [18]

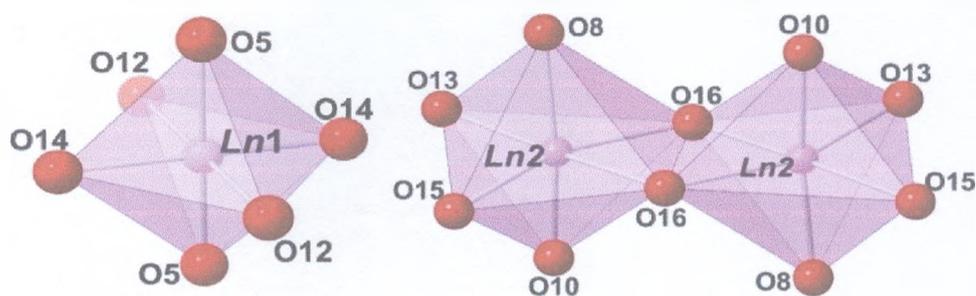


Рисунок 10 – Полиэдры лантаноидов (Ce, Er) - октаэдры  $LnO_6$  и димеры октаэдров  $Ln_2O_{10}$

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 КТm силиката, в

котором Tm присутствует в 2- и 3-валентной форме [19]. Общие виды решенных структур показаны на рисунке 11.

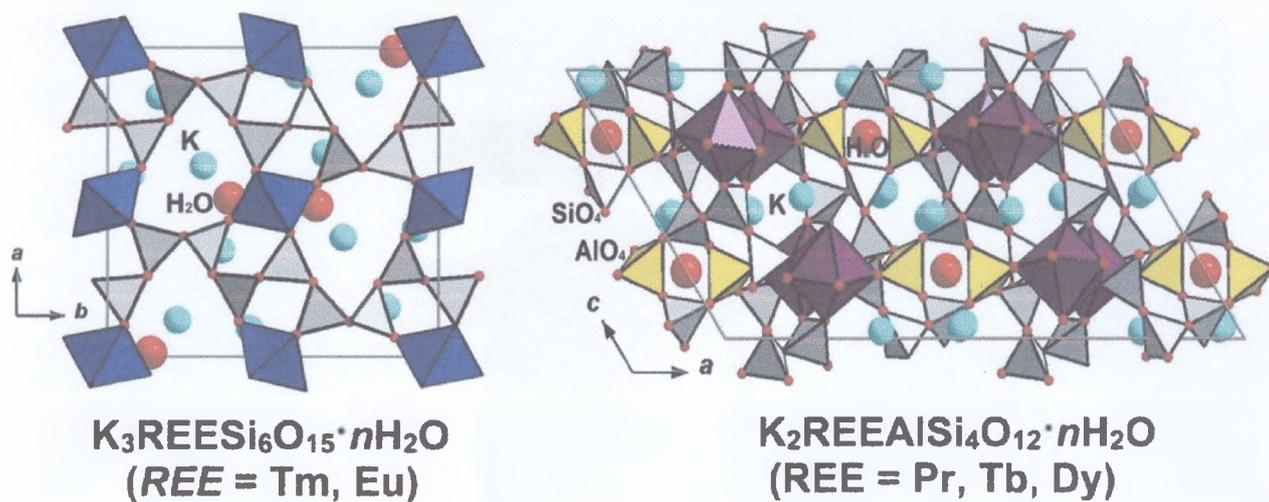


Рисунок 11 – Кристаллические структуры синтезированных силикатов и алюмосиликатов редкоземельных элементов

Установленная плотность каркаса синтезированных фаз – 19.5 – 20.5 – позволяет отнести их к семейству микропористых гетеросиликатных минералов, по свойствам подобных цеолитам [19].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования, направленные на получение численных значений коэффициентов сокристаллизации элементов примесей в рудных минералах переменного состава. На данном этапе реализации проекта методом внутреннего пробоотбора получены первые данные по  $D_{Me/Zn}$  в сфалерите таких элементов как Co, Ni, Ag и уточнены их значения для Fe, Mn, Hg и Cd в различных условиях по активности серы и рН. Наиболее перспективными в плане изучения типохимизма сфалерита элементами, обнаруживающими относительно устойчивое поведение, являются Fe, Mn, Co и Cd. Впервые предпринята попытка установить константы распределения практически всех редкоземельных элементов, совместно присутствующих во флюидно-минеральной системе с магнетитом и гематитом. Возникшие при этом трудности, связанные с образованием “паразитных”, хотя возможно и интересных в иных отношениях фаз (мало изученных ферритов РЗЭ) и малым размером целевых кристаллов оксидов железа, пока не позволили получить надежные численные значения. Однако выяснились некоторые особенности поведения РЗЭ в таких системах, которые будут учтены в методике дальнейших экспериментов. Оказалось, что Eu гораздо лучше других РЗЭ удерживается в растворе при закалке, поэтому европиевый минимум во флюидно-минеральных системах может быть вызван его высокой закомплексованностью и, следовательно, более низким коэффициентом сокристаллизации по сравнению с другими РЗЭ.

Предложенная модель кристаллообразования с участием поверхностных неавтономных фаз в процессе роста кристаллов в гидротермальных системах позволила продвинуться в понимании важнейшего для рудной геохимии и практической оценки рудных месторождений явления поверхностного обогащения минералов благородными металлами. 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. Образование гетерогенных монокристаллов пирита, состоящих из свободных от As и обогащенных As участков, может являться следствием особого механизма роста кристалла, предусматривающего участие ПНФ. Эти поверхностные фазы также влияют на процессы биоокисления пирита – бактерии лучше закрепляются на поверхностях, модифицированных в ПНФ. Обнаружились и другие факторы, способствующие вхождению БМ в основные их минералы-концентраторы и обусловленные структурными дефектами реального

кристалла, в частности, вакансиями серы в области дефекта упаковки типа монослоя FeS в структуре FeS<sub>2</sub>.

Изучение структуры и свойств 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) позволило объяснить их активность обогащением 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.

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.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 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.
- 2 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.
- 3 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.
- 4 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.
- 5 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.
- 6 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*. – 2019б. – Т. 64, № 3. – С. 465-476.
- 7 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.
- 8 Таусон В.Л. Принцип непрерывности фазообразования на минеральных поверхностях // *Доклады АН*. - 2009. - Т. 425, № 5. - С. 668-673.
- 9 Deditius A.P., Utsunomiya S., Renock D., Ewing R.C., Ramana C.V., Becker U., Kesler S.E. A proposed new type of arsenian pyrite: Composition, nanostructure and geological significance // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2008. – V. 72. – P. 2919-2933.
- 10 Filimonova O.N., Nickolsky M.S., Trigub A.L., Chareev D.A., Kvashnina K.O., Kovalchuk E.V., Vikentyev I.V., Tagirov B.R. The state of platinum in pyrite studied by X-ray absorption spectroscopy of synthetic crystals // *Econ. Geol.* – 2019. – V. 114, No. 8. – P. 1649-1663.
- 11 Таусон В.Л. К механизму образования штриховки на гранях кристаллов пирита // *Зап. Росс. минерал. о-ва*. - 2015. - № 4. - С. 92-101.

- 12 Ермолаев Н.П., Созинов Н.А., Флициян Е.С., Чиненов В.А., Хорошилов В.Л. Новые вещественные типы руд благородных и редких элементов в углеродистых сланцах. М.: Наука, 1992. -188 с.
- 13 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.
- 14 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.
- 15 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.
- 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 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.
- 19 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.* - 2019. DOI: 10.1007/s10870-019-00793-6.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Перечень статей, опубликованных по тематике проекта в 2019 г. в соответствии с государственным заданием

1 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.

2 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.

3 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.

4 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.

5 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. - 2019. DOI: 10.1007/s10870-019-00793-6.

6 Бельх 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.

7 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.

8 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.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Копия плана НИР по данной теме-проекту

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.