

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 550.4:551.2 + 550.4:551.3
Рег. № НИОКТР 121041600115-8



УТВЕРЖДАЮ

Директор ИГХ СО РАН, д. г.-м.н.

А.Б. Перепелов

2022 г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ


Экспериментальная минералогия и петрология по теме:

ИЗУЧЕНИЕ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В РЕАЛЬНЫХ
КРИСТАЛЛАХ И РОСТОВЫХ СРЕДАХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ И
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ
(промежуточный)

Направление фундаментальных и поисковых исследований
1.5.3. Минералогия и петрология

Шифр темы: 0284-2021-0002

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


18.01.2022 г.

В.Л. Таусон

Иркутск 2021

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

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

В.Л. Таусон 18.01.22г.

В.Л. Таусон (раздел 1,
пп.1.2.1, 1.3.2, введение,
заключение)

Ответственные исполнители:

Ведущий науч. сотр.,
докт. химических наук

В.В. Акимов 18.01.22г.

В.В. Акимов (раздел 1,
п.1.3.1)

Старший науч. сотр., канд.
химических наук

Н.В. Смагунов 18.01.22г.

Н.В. Смагунов (раздел 1, п.
1.1.2)

Старший науч. сотр., канд.
химических наук

С.В. Липко 18.01.22г.

С.В. Липко (раздел 1, п.
1.1.1)

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

А.Н. Сапожников 18.01.22г.

А.Н. Сапожников (раздел 1,
п.1.2.2)

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

В.А. Бычинский 18.01.22г.

В.А. Бычинский (раздел 2, п.
2.5, раздел 3)

Ведущий науч. сотр., докт.
геолого-минералогических
наук

Р.Г. Кравцова 18.01.22г.

Р.Г. Кравцова (раздел 2,
пп.2.1, 2.2)

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

А.С. Макшаков 18.01.22г.

А.С. Макшаков (раздел 2, пп.
2.3, 2.4)

Нормоконтроль

Т.Ю. Гармышева 18.01.22г.

Т.Ю. Гармышева

УДК 550.4:551.2 + 550.4:551.3

РЕФЕРАТ

Отчет 62 с., 1 кн., 15 рис., 8 табл., 45 источн., 3 прил.

ЭКСПЕРИМЕНТ, ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, РУДНЫЕ ПРОЦЕССЫ, РАСПЛАВЫ, РАСПРЕДЕЛЕНИЕ, СОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, СУЛЬФИДЫ, БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ, НАНОЧАСТИЦЫ, КАТАЛИЗАТОРЫ, СИЛИКАТЫ, ТЕХНОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ, ГЕОЭКОЛОГИЯ.

Основная цель исследования: получение новых знаний в области вещественного состава, условий образования и методов поиска рудных месторождений, создания наносистем и материалов с практически важными свойствами, анализа процессов трансформации окружающей среды при техногенном воздействии на природные экосистемы.

Впервые показано влияние фугитивности серы на коэффициенты распределения и сокристаллизации ряда основных изоморфных примесей в сфалерите (Fe, Co, Mn).

Получены характеристики дислокационной структуры механоактивированного суперкварцита и изучено ее поведение в различных условиях термообработки, что может быть применено в технологиях получения высокочистых кварцевых концентратов.

Композит структурно-неупорядоченных наночастиц Pd_xP на углеродистом носителе предложен в качестве нового катализатора при производстве пероксида водорода антрахиноновым методом.

На примере сульфидного содалита показано, что буферирование активностей S_2 и SO_2 в области низких значений и условия последующего отжига кристаллов позволяют варьировать анион-радикальный состав структурных полостей. Возможно создание образцов сравнения для изучения форм серы в различных объектах, включая щелочно-сульфидные батареи.

Показано, что состав микровключений и примесей в сульфидных минералах золоторудного месторождения Наталкинское (Северо-Восток РФ) может служить эффективным критерием оценки ее продуктивности. Подтверждена эффективность бриолитохимического метода поисков руд в вершинах водотоков, там, где рыхлые отложения отсутствуют.

Впервые рассчитаны термодинамические свойства щелочных орто- и дигерманатов, не изученных экспериментально.

Показано, что сочетание методов геоинформационных систем и физико-химического моделирования позволяет определить формы миграции и накопления наиболее опасных веществ, оценить динамику изменения состояния окружающей среды и открывает новые возможности геоэкологического мониторинга.

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ ОПРЕДЕЛЕНИЙ, СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 Экспериментальное моделирование форм нахождения и распределения элементов в реальных кристаллах и ростовых средах геохимических и технологических систем	11
1.1 Формы нахождения и коэффициенты распределения и сокристаллизации основных изоморфных элементов-примесей и примесей БМ в сфалерите в гидротермальной ультисистеме.....	11
1.1.1 Зависимость коэффициента сокристаллизации от летучести серы.....	11
1.1.2 Распределение БМ в системе сфалерит-гидротермальный раствор.....	13
1.2 Формы нахождения серы в лазурите и его разновидностях: типы ион-радикалов и механизмы заполнения ими структурных полостей.....	14
1.2.1 Условия и механизм образования сульфидных анион-радикалов в структурах клатрасилов (на примере лазурита)	14
1.2.2 Кристаллохимия новотипного высокосернистого лазурита из Прибайкалья с видообразующим анион-радикалом S_3^-	15
1.3 Моделирование поведения микро- и наноразмерных компонентов геохимических и технологических систем.....	17
1.3.1 Получение образцов наноструктурированной синтетической породы.....	17
1.3.2 Синтез и изучение нового катализатора на основе наносистемы Pd-P на углеродном носителе	20
2 Формы нахождения БМ и сопутствующих элементов в породах, рудах, минералах, ореолах рассеяния золоторудных месторождений; условия формирования рудообразующих флюидов	22
2.1 Минералого-геохимические особенности магматических пород Омсукчанского прогиба и их связь с золото-серебряным и серебряным оруденением (Северо-Восток России).....	22
2.2. Петролого-геохимические особенности рудной минерализации золото-кварцевого месторождения Наталкинское (Северо-Восток России).....	23
2.3 Микровключения и примеси в сульфидных минералах золоторудного месторождения Наталкинское (Северо-Восток России).....	25
2.4 Особенности формирования экзогенных аномальных геохимических полей на примере Пестринской рудообразующей системы.....	27

2.5 Особенности формирования рудообразующего флюида месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь, Россия).....	28
3 Физико-химическое моделирование как инструмент для анализа состояния элементов в различных геохимических и техногенных средах и обстановках.....	33
3.1 Термодинамические свойства – энтальпия образования, стандартная энтропия и стандартная теплоемкость щелочных и щелочноземельных германатов, силикатов, алюминатов.....	33
3.2 Моделирование уровня техногенной нагрузки и форм существования элементов как действительных факторов экологической опасности	38
3.2.1 Модели для определения степени техногенной нагрузки на Иркутско-Шелеховский промышленный район.....	38
3.2.2 Физико-химическое моделирование взаимодействия почв и техногенных отложений с природными водами (месторождение Шаабет-Эль-Хамра, Алжир).....	42
3.3 Физико-химические особенности флюидов, сформировавших апогипербазитовые и апокарбонатные нефриты.....	46
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	48
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	52
ПРИЛОЖЕНИЕ А Перечень статей, опубликованных по тематике проекта в 2021 г. в соответствии с государственным заданием.....	57
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Список конференций, в которых участвовали исполнители в 2021 г.....	61
ПРИЛОЖЕНИЕ В Копия Государственного задания на 2021 г. по данной теме– проекту.....	62

ПЕРЕЧЕНЬ ОПРЕДЕЛЕНИЙ, ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

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

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия

АГХП – аномальное геохимическое поле

БМ – благородные металлы

ГИС – геоинформационные системы

ГТО – гидротермальная обработка

ИГУ – Иркутский государственный университет

ИркаЗ – Иркутский алюминиевый завод

Клатрасилы – силикаты с изолированными структурными полостями, содержащими клатратные группы

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

ЛПР – литохимические потоки рассеяния

МА – механоактивация

НЧ – наночастицы

РЗЭ – редкоземельные элементы

РС – рудообразующая система

РСА – рентгеноструктурный анализ

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СК – суперкварцит

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТО – термо-обработка

ФХМ – физико-химическое моделирование

ЭПГ – элементы платиновой группы

$D_{Me1/Me2}$ – коэффициент сокристаллизации элементов (металлов) 1 и 2

fS_2 – фугитивность кислорода

$K_p^{s/aq}$ – коэффициент распределения элемента между твердой фазой (s) и раствором (aq)

ppm, ppb – концентрации элементов в частях на миллион, на миллиард (по массе), рус.

эквиваленты – г/т, мг/т.

S_3^- , $S_3^{\cdot-}$ – трисульфидный ион-радикал (точка означает неспаренный электрон)

ВВЕДЕНИЕ

Работа проводилась в соответствии с планом ФНИ на 2021 г. (Приложение В) с учетом задач Программы развития ИГХ СО РАН и Стратегии научно-технического развития РФ.

Несмотря на лавинообразное накопление эмпирической информации, появившейся (особенно в последнее время) благодаря применению новых аналитических методов и технологий, характер поведения элементов в эндогенных и экзогенных геохимических процессах остается во многом неясным. Это не позволяет в полной мере использовать индикаторные свойства элементов-примесей и их форм нахождения для выяснения условий и механизмов процессов образования минералов переменного состава. Для них по-прежнему практически отсутствуют коэффициенты распределения и сокристаллизации основных типоморфных элементов-примесей для гидротермальной области параметров. Несмотря на очевидную новизну потенциальных результатов, подобные исследования не привлекают экспериментаторов ввиду их трудоемкости и сложности организации. Выход мы видим в объединении экспериментальных работ с компьютерным физико-химическим моделированием (ФХМ). Но такие исследования требуют более точного знания факторов, влияющих на сокристаллизацию и формы нахождения элементов как в минерале, так и в равновесном с ним флюиде. В настоящем отчете представлены первые данные о влиянии фугитивности серы (fS_2) на коэффициенты распределения и сокристаллизации основных металлических изоморфных примесей, а также некоторых БМ в сфалерите. Увеличение $D_{Me/Zn}$ с падением fS_2 отмечается для Fe и Co и, в небольшой степени, для Mn. Последний становится совместимым в сфалерите, что позволяет объяснить образование в различных природных сульфидных проявлениях высокомарганцовистых сфалеритов и вюртцитов [1], [2].

С развитием прецизионных и чувствительных физических методов, основанных на применении синхротронного излучения, появился значительный интерес к минералам типа клатрасилов. Они характеризуются закрытыми полостями в алюмосиликатном каркасе, в которых могут располагаться различные кластерные группировки, ион-радикалы и т.д. В этой связи актуально создание образцов сравнения для изучения полисульфидных ион-радикальных форм серы спектроскопическими методами. В последнее время эти формы обнаруживаются в природных условиях в газовой-жидких включениях в минералах [3], с ними связывают возможность переноса тяжелых и драгоценных металлов в гидротермальных растворах. Их диагностика важна как для изучения процессов в электрохимических приборах (натрий- и литий-сульфидные батареи [4], [5]), так и для

исторических изысканий в области происхождения материалов и их распространения в древнем мире и средневековье [6], [7]. В настоящем отчете представлены данные по трансформации S-содалита в различных условиях по температуре и активности компонентов газовой фазы, а также впервые обосновывается видообразующая роль трисульфидного ион-радикала $S_3^{\cdot-}$ на примере неотипного образца высокосернистого лазурита из Прибайкалья.

Минералы, подвергнутые механической активации, не только обладают собственными структурно-химическими свойствами, но и во много определяют физико-химические свойства всей системы (растворимость минералов при повышенных P, T-параметрах, активности летучих компонентов и химическую активность минералов в "сухих" системах). На примере наноструктурированной синтетической породы, содержащей нано- и микрочастицы БМ, можно оценить эффективность традиционных методов и разработать новые методы обогащения и извлечения наноразмерных форм БМ из упорных руд и концентратов. В представленном отчете показана эволюция тонкой структуры кварцита и пирита – обычных спутников золотого оруденения на разных месторождениях. Механоактивация (МА), термическая обработка (ТО) и гидротермальная обработка (ГТО) фаз могут с успехом использоваться для получения материалов (например, на основе кремнезема) с заранее заданными или требуемыми функциональными свойствами. В экспериментальном режиме опробована установка для формирования синтетической породы с нано- и микро-размерными частицами металлов и наноструктурированными минеральными матрицами.

Системы, содержащие наночастицы (НЧ), нередко отличаются повышенной реакционной способностью и каталитической активностью. В отчетный период, совместно с сотрудниками ИГУ, продолжалось изучение наносистемы Pd-P. Структурно-неупорядоченные НЧ Pd_xP, сформированные на углеродистом носителе, показали высокую эффективность в реакции гидрирования 2-этил-9,10 антрахинона при получении пероксида водорода.

Важное значение для практики оценки и разработки золоторудных, золото-серебряных и серебряных месторождений имеет оценка форм нахождения этих металлов, как и сопутствующих им элементов. В настоящем отчете представлена детальная геохимическая и минералогическая характеристика различных типов руд на крупном Наталкинском золоторудном месторождении (Северо-Восток РФ), с особым вниманием к формам нахождения элементов в сульфидных минералах. Кроме традиционно применяемых высоко информативных методов, таких как рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), используются оригинальные разработки,

учитывающие характер распределения различных форм нахождения элемента в минералах [8]. Также уделено внимание методикам отбора геохимических проб при изучении формирования экзогенных аномальных геохимических полей, выявляемых по литохимическим потокам рассеяния (на примере Пестринской РС в Магаданской области) [9].

Исследование физико-химических свойств германатных и силикатных систем необходимо для организации высокотемпературных технологических процессов и для получения корректной модели магматического расплава. Экспериментальные исследования расплавов достаточно трудоемки и могут быть выполнены только для систем, относительно простых по составу. В связи с этим, перспективно использование методов ФХМ для выявления закономерностей изменения структуры расплавов в зависимости от их химического состава и температуры. Однако для того, чтобы воспользоваться квазикристаллическим приближением при анализе распределения кремний (германий) – кислородных структурных единиц и катионов-модификаторов в расплавах, необходимы надежные и согласованные термодинамические данные по соответствующим силикатам и германатам в широком интервале параметров. В настоящем отчете впервые приводятся расчетные значения термодинамических функций для щелочных орто- и дигерманатов, не изученных экспериментально. Это расширяет возможности построения физико-химической модели расплавов при дополнении результатами спектроскопии комбинационного рассеяния света [10].

В геоэкологических исследованиях до сих пор недостаточно внимания уделялось изучению форм существования элементов в газопылевых выбросах, атмосферных водах, редко анализировался и минеральный (фазовый) состав твердых аэрозолей. Это не позволяло точно определить степень техногенной нагрузки, поскольку некоторые элементы не являются токсичными, в то время как их отдельные формы нахождения могут быть потенциально опасны. Следовательно, формы существования элементов во многом определяют реальную экологическую опасность техногенного воздействия, накопление компонентов в почвах, их вынос из зоны загрязнения поверхностными и грунтовыми водами и в результате атмосферного переноса. Сочетание методов геоинформационных систем (ГИС) и ФХМ позволяет определить формы миграции и накопления наиболее опасных веществ, оценить динамику изменения состояния окружающей среды и открывает новые возможности геоэкологического мониторинга. С помощью такой комбинации методов определены ассоциации элементов-идентификаторов главных источников загрязнения окружающей среды в Иркутско-Шелеховском промышленном районе [11].

Для адекватной оценки состояния окружающей среды необходимы знания не только о валовых концентрациях химических элементов-загрязнителей, но и характеристика их

подвижности и доступности для живых организмов, т.е. сведения о формах их нахождения. Экспериментальное моделирование сложных природных процессов неизбежно связано с их упрощением, поскольку в лабораторных условиях невозможно воспроизвести все многообразие компонентов и фаз природных систем и адекватно отразить время протекания процессов в естественных условиях. Альтернативным методом исследования геохимических процессов является ФХМ. В настоящем отчете его применение продемонстрировано на примере решения различных научных задач – от оценки состава метаморфизирующих флюидов до прогнозирования изменений минерального состава почв и техногенных отложений и оценки потенциально возможного загрязнения грунтовых вод в районах добычи полезных ископаемых и складирования отходов.

Список опубликованных в 2021 г. печатных работ по теме проекта приведен в Приложении А.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1 Экспериментальное моделирование форм нахождения и распределения элементов в реальных кристаллах и ростовых средах геохимических и технологических систем

1.1 Формы нахождения и коэффициенты распределения и сокристаллизации основных изоморфных элементов-примесей и примесей БМ в сфалерите в гидротермальной мультисистеме

1.1.1 Зависимость коэффициента сокристаллизации от летучести серы

Ранее в гидротермальных экспериментах с термоградиентным ростом смешанных кристаллов сфалерита и внутренним пробоотбором флюида при 450 °С и давлении 1 кбар были получены значения коэффициентов распределения и сокристаллизации Mn, Fe, Co, Ni, Ag, Cd и Hg [12]. В изученном интервале железистости сфалерита (1-3 мас.%) не наблюдалось ее влияния на $D_{Me/Zn}$. В этой работе были выявлены элементы с наиболее устойчивым поведением $D_{Me/Zn}$ в зависимости от физико-химических условий (Fe, Mn, Co и Cd) и, следовательно – пригодные для реставрации состава палеофлюидов. Поэтому важно установить, насколько это постоянство выдерживается при низких летучестях серы, когда сфалерит кристаллизуется совместно с пирротинном. Интересно также определение этих величин и для самого пирротина.

Методика эксперимента практически не отличалась от описанной в упомянутой выше работе, за исключением состава шихты, в которой, кроме ZnS, основными компонентами были железо и сера. Летучесть серы определяли по уравнениям работы [13], в которых аргументом является содержание FeS в сфалерите, сосуществующем с пирротинном либо с пиритом (точки при $-lgfS_2 = 3.5$, Рисунок 1).

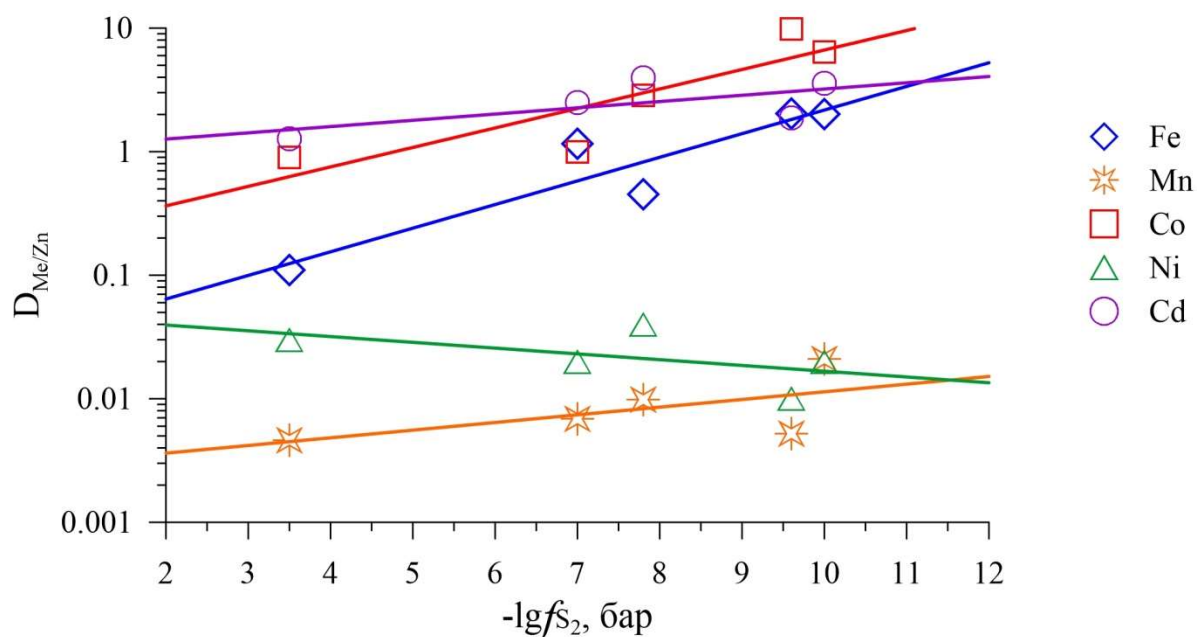


Рисунок 1 – Зависимости коэффициентов сокристаллизации металлических примесей в сфалерите от летучести серы в системе

В условиях низкой активности серы отмечается небольшой рост $D_{Mn/Zn}$ - от 0.004 до 0.01; при этом Mn становится совместимым элементом в сфалерите, и его содержание в нем достигает 3 мас.%. По-видимому, это именно те условия, в которых могли образоваться высокомарганцовистые сфалериты и вюртциты в природе [14], [15]. Практически не влияет f_{S_2} на поведение Cd ($D_{Cd/Zn}$ составляет в среднем 2.6 и 3.0 для низко- и высокожелезистых сфалеритов соответственно), поэтому появление в природных условиях обогащенных Cd сфалеритов скорее всего объясняется влиянием кислотности среды [12]. Ni очень плохо входит в сфалерит при всех условиях, и $D_{Ni/Zn}$ несколько уменьшается при понижении летучести серы (Рисунок 1), хотя и в пределах погрешности. Fe и Co – два элемента, которые в равной мере (почти одинаковые углы наклона зависимости к оси f_{S_2}) подвержены влиянию летучести серы – увеличению $D_{Me/Zn}$ с ее понижением (Рисунок 1). Поскольку существует четкая зависимость между $D_{Me/Zn}$ и соотношением произведений растворимости (ПР) соответствующих чистых сульфидов, то согласно общему выражению для коэффициента сокристаллизации [16], наиболее вероятной причиной повышения $D_{Me/Zn}$ Co и Fe является увеличение отношений закомплексованности Zn и этих элементов в растворе. Более подробный анализ поведения элементов позволят сделать проводимые в настоящее время физико-химические расчеты для конкретных условий экспериментов.

По $D_{Me/Fe}$ в пирротине пока получены ограниченные сведения. Они относятся только к 3 элементам, определенным в пирротине методом РСМА – Co, Ni и Mn. В среднем, $D_{Me/Fe}$ составили 2.9 (Co), 1.0 (Ni) и $1 \cdot 10^{-4}$ (Mn) в тех же условиях (450 °C, 1 кбар, растворы на

основе хлорида аммония, ассоциации со сфалеритом). Mn оказывается несовместимым элементом в пирротине ($K_p^{Po/aq} \approx 0.1$), тогда как Ni и Co существенно когерентны ($> \sim 10^3$).

1.1.2 Распределение БМ в системе сфалерит-гидротермальный раствор

С помощью упомянутой выше методики при тех же параметрах (450 °C, 1 кбар) предпринята попытка изучения распределения и сокристаллизации БМ (Ag, Au, Pt, Pd). При анализе синтезированных кристаллов сфалерита использованы методы РСМА и ЛА-ИСП-МС. Эксперименты выполнены в системе ZnS-Ag₂S-Au-Pt-Pd-(±Fe,S)-2m NH₄Cl. Au и Pt в кристаллах распределены крайне неравномерно и в большинстве точек анализа методом РСМА не обнаруживаются. В отношении Au это подтверждает данные [17] о низкой растворимости Au в сфалерите при этих параметрах – 0.7 и 5 ppm для мало- и высокожелезистого сфалерита соответственно. Ag и Pd распределены более однородно и определяются РСМА в большом числе точек анализа (>70%). Содержания Pd составили 330-460 ppm при железистости сфалерита от 0.05 до 2.55 мас.% Fe. Его коэффициент сокристаллизации оказался неожиданно высоким (80±30) для изученных условий относительно высокой летучести серы (~10⁻² бар). По этим данным, Pd является высоко когерентным элементом в сфалерите. РСМА не дал указаний на присутствие каких-либо собственных фаз Pd, но вопрос сохранности его концентраций в растворах, полученных из захваченных в ловушки флюидов, остается актуальным. Что касается Ag, то в изученных условиях его содержания в сфалерите находятся на уровне 100-300 ppm. В перенесенном сульфидном материале обнаруживаются отдельные тонкие пластинки, которые, по данным рентгенофазового анализа, являются акантит/аргентитом (Ag₂S) с примесями оксидов серебра. Поэтому указанные содержания, скорее всего, являются предельными в данных условиях. Более высокие концентрации Ag (340-2210 ppm) в сфалерите отмечаются в мультисистеме, где присутствуют все его основные металлические примеси - Mn, Fe, Co, Ni, Ag, Cd и Hg. При этом коэффициент сокристаллизации $D_{Ag/Zn}$ составляет в среднем 1.5, а коэффициент распределения (~30) свидетельствует о когерентности Ag в сфалерите. Однако предположение о том, что какие-либо элементы (или элемент) повышают растворимость Ag в твердой фазе, пока не может быть подтверждено, в связи с ограниченным набором данных.

В высокотемпературных опытах (750-850 °C), выполненных методами газовой-транспортной реакции и раствора в солевом расплаве [18], в безжелезистом Mn и Cd-содержащем сфалерите (0.76 и 0.56 мас.% соответственно) определили 610±350 ppm Ag (РСМА), тогда как Pt и Pd практически отсутствовали (<ПО=30 ppb, ЛА-ИСП-МС). Сфалерит с 1.73 мас.% Fe неоднороден по Ag, при этом Au, напротив, распределено

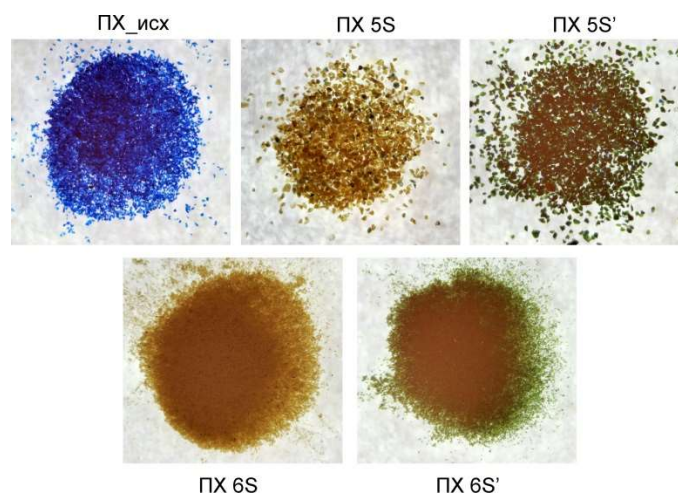
равномерно, и его содержание составляет 234 ± 34 ppm и достигает 3000 ± 460 ppm в присутствии примесей Mn, In, Se и Cd. Химическая обстановка в этих опытах неясна и, очевидно, совершенно не соответствует условиям образования природных сфалеритов.

1.2 Формы нахождения серы в лазурите и его разновидностях: типы ион-радикалов и механизмы заполнения ими структурных полостей

1.2.1 Условия и механизм образования сульфидных анион-радикалов в структурах клатрасилов (на примере лазурита)

Минералы семейства клатрасилов с закрытыми полостями в алюмосиликатном каркасе, занятыми кластерами (включающими ион-радикалы), могут служить индикаторами летучих компонентов в гидротермальных и метаморфических системах. Такие минералы как скаполит, содалит и лазурит являются потенциальными носителями информации о физико-химических условиях процессов минералообразования [19], [20]. Высвобождение серы и ее анион-радикалов S_x^- в условиях метаморфизма пород может иметь принципиальное значение для экстракции и транспорта в виде соответствующих полисульфидных комплексов тяжелых и благородных металлов (Au, Pt и т.д.) [21]. Естественно считать, что присутствующие в системе (экспериментальной или природной) клатрасилы могут служить индикаторами наличия в геохимической среде такого рода компонентов. Проблема в том, что условия и механизмы формирования в их структуре определенных кластеров практически не изучены.

На этапе проекта 2021 г. установлено, что наполнение полостей определенными ион-радикалами может быть задано условиями отжига кристаллов. Буферирование активностей S_2 и SO_2 в области низких значений обеспечивает тонкую настройку анион-радикального состава. При буфере Fe-FeS (700 °C, 3 сут) происходит формирование из лазурита S-содалита, желто-коричневая окраска которого обязана ион-радикалу S_2^- . Последующий отжиг на воздухе при 800 °C приводит к зеленому цвету зерен вследствие образования синего хромофора S_3^- (подтвержденного РФЭС) и наложения цветов (Рисунок 2).



ПХ_исх – исходный лазурит, ПХ 5S – отжиг ПХ_исх в зернах 0.1-0.2 мм при буфере Fe-FeS (700 °С, 3 сут), ПХ 5S' - последующий отжиг на воздухе (800 °С, 24 ч), ПХ 6S, ПХ 6S' – то же, в частицах < 0.04 мм.

Рисунок 2 – Изменение окраски при отжиге зерен лазурита разного размера из месторождения Похабиха (Прибайкалье)

Аналогичные эксперименты проведены при буфере Zn-ZnS. Результаты говорят о том, что полученный из природного лазурита (или из синтетического нозеана) S-содалит может быть трансформирован в фазы, содержащие ион-радикалы в полостях структуры, состав которых определяется условиями, заданными буферами fS_2 и fSO_2 и параметрами последующей термообработки.

1.2.2 Кристаллохимия новотипного высокосернистого лазурита из Прибайкалья с видообразующим анион-радикалом S_3^-

На примере неотипного образца высокосернистого лазурита из Прибайкалья (Рисунок 3), с помощью комплекса современных спектроскопических методов, термического анализа, порошковой и монокристаллической рентгенографии, кристаллохимических расчётов впервые показано, что роль видообразующего компонента в минерале может принадлежать ион-радикалу [22]. В лазурите это трисульфидный анион-радикал (Рисунок 4), являющийся синим хромофором. Идеализированная формула высокосернистого лазурита $Na_7Ca(Al_6Si_6O_{24})(SO_4)^{2-}S_3^- \cdot H_2O$ утверждена Комиссией ММА 2 марта 2021 г. Лазурит, силикатный минерал клатратного типа (клатрасил), 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, а также его поведения в более широком интервале температур и давлений, нежели это возможно для свободных частиц. Предварительные данные показывают, что S_3^-

способен димеризоваться с образованием кольца S_6^0 в структуре триклинной модификации лазурита.

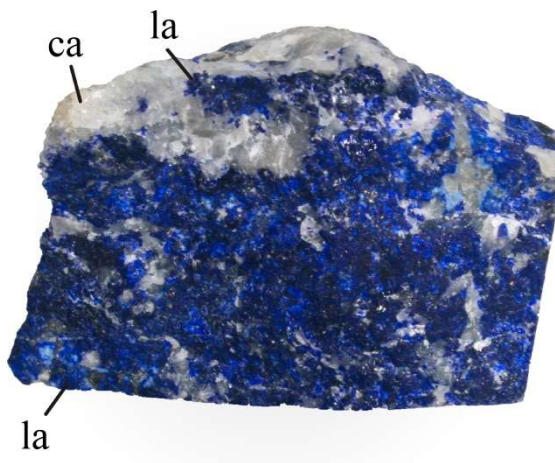
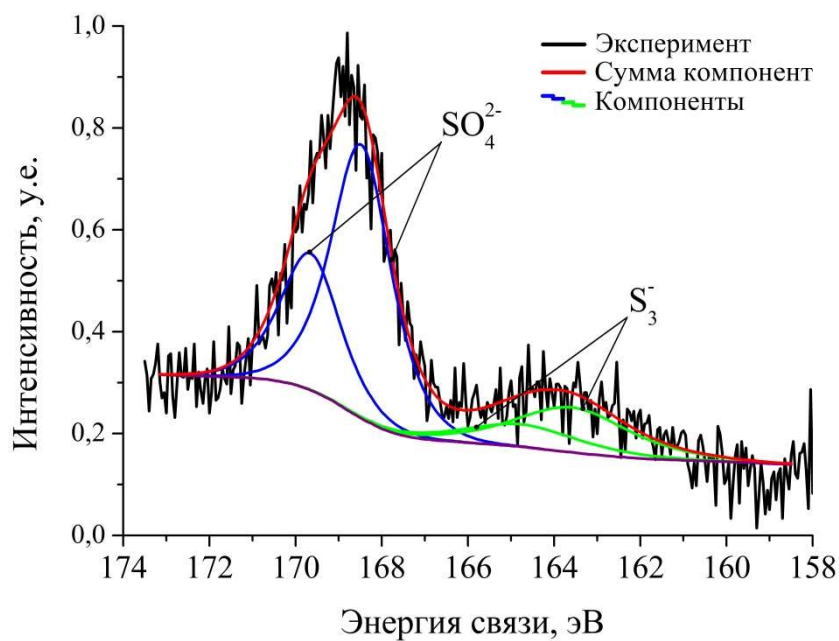


Рисунок 3 – Образец породы с высокосернистым лазуритом (la) и кальцитом (ca).
Месторождение Малобыстринское, Прибайкалье



Спин-орбитальные дублеты ($S 2p_{3/2-1/2}$) высокосернистого лазурита с хромофором S_3^- .
Рисунок 4 – Рентгеновский фотоэлектронный спектр серы образца высокосернистого лазурита из месторождения Малобыстринского (Прибайкалье).

1.3 Моделирование поведения микро- и наноразмерных компонентов геохимических и технологических систем

1.3.1 Получение образцов наноструктурированной синтетической породы

Минералы и продукты синтеза, прошедшие механохимическую активацию, меняют свои структурно-химические свойства (сорбционную емкость, химическую активность, дефектность, дисперсность, пористость) по сравнению с исходными фазами. Они используются в технологических цепочках получения материалов с необычными свойствами (механохимический синтез неорганических материалов), сорбентов с повышенной селективностью, эффективных добавок, которые катализируют определенные химические реакции (например, получение новых марок бетона), в гидрометаллургии и др. Кварц и пирит – основные фазы, связанные с золотым оруденением на разных месторождениях. Претерпевшие механическое воздействие пирит и кварц, введенные в состав модельной синтетической породы, моделируют поведение этих минералов в рудообразующих и тектонических процессах, внутрирудных подвижках, вызывающих естественную деформацию минералов и перераспределение при этом ценных компонентов [23], а также в процессах обогащения руд. Вместе с тем, роль механохимически активированных кварца и пирита в геологических и геохимических процессах исследована слабо. Нами получены данные по поведению механоактивированных кварца и пирита при гидротермальной обработке (ГТО) при $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 1\text{ кбар}$, а также при термической обработке (ТО) при $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ в "сухих" системах с контролируемой активностью серы для пирита и на воздухе для кварца.

Методами РСА (модифицированного метода Вильямсона-Холла, учитывающего анизотропию уширения рентгеновских линий в зависимости от доминирующей дислокационной структуры), СЭМ, термического анализа, лазерного определения размеров частиц, определения удельной поверхности и пористости по изотермам низкотемпературной адсорбции аргона изучены структурно-химические свойства компонентов синтетической породы – механоактивированных разное время образцов пирита (м-ние Сухой Лог) и суперкварцита (СК, м-ние Бурал-Сардык).

Таблица 1 – Характеристики субмикроскопической структуры образца СК

Время механоактивации, мин	Характер распределения дислокаций	Параметры дислокационной структуры		
		D, нм	d, нм	$\rho \times 10^{15}, \text{м}^{-2}$
0	хаотическое	56	30	1.1
20	упорядоченное	46	15	4.4
40	упорядоченное	52	9	12.4
60	упорядоченное	40	12	6.9
120	упорядоченное	36	14	5.1
ГТО (40)	хаотическое	43.5	43	0.5
ГТО (120)	хаотическое	44	27	1.4
ТО (120)	упорядоченное	45	17	3.5

Примечание – D - размер ОКР (областей когерентного рассеяния рентгеновский лучей), d - расстояние между дислокациями, ρ – плотность дислокаций

Особое внимание привлекает вопрос о природе и толщине (h) дефектного (аморфизованного) слоя, образующегося при механоактивации (МА). Согласно данным РСА, природа этого слоя связана с пластической деформацией СК. Хотя она не характерна для силикатных матриц, но при локальном разогреве и повышенных давлениях, возникающих при МА, этот процесс вполне реален. Тогда параметры упорядоченных дислокационных структур должны описывать структурное состояние приповерхностного слоя и толщина (h) должна находиться в пределах $d < h < D$, т.е. составлять несколько десятков нанометров (Таблица 1). О химической активности этого слоя можно судить по данным о гигроскопичности МА образцов. Наибольшей гигроскопичность (до 2 мас.%) обладает образец с более дефектным слоем, а именно, образец с 40 мин МА и наибольшей плотностью дислокаций - $12.4 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$. При ГТО этот дефектный слой не сохраняется. По-видимому, он или растворяется, или перекристаллизуется, при этом характер распределения дислокаций вновь становится хаотическим, удельная поверхность и микропористость уменьшаются. Не сохраняется он и при ТО. По-видимому, он отслаивается от основного "ядра" частицы и самодиспергируется. Об этом свидетельствуют резкое увеличение удельной поверхности, снижение микропористости и уменьшение медианного диаметра частиц логнормального распределения до значений первых нанометров (1.7 нм).

Таким образом, как видно на примере кварцита, МА, ТО и ГТО могут с успехом использоваться для получения материалов (на основе кремнезема) с заранее заданными или требуемыми функциональными свойствами.

В отличие от суперкварцита, у механоактивированных разное время пиритов аморфизованный слой практически отсутствует. Однако это не означает, что объем частиц

не насыщен структурными дефектами. Его химическая активность проявляется в особенностях реакции разложения и превращения в пирротин. Во-первых, более чем на сто градусов смещается температура начала разложения пирита. Во-вторых, более интенсивно выделяется газ S_2 (на порядок, если судить по площади масс-спектрометрических пиков). В-третьих, появляется дополнительный пик в средне- температурной области 300-400 °С, который отсутствует на термограмме неактивированного образца пирита. Все это говорит о том, что механоактивированные пириты могут существенно влиять на активность серы, особенно в закрытых системах. Проведенные эксперименты по отжигу синтетической породы, содержащей НЧ Au или Pt в запаянных кварцевых ампулах, подтверждают этот вывод. Активность серы была выше в ампулах, когда в качестве буфера использовался механоактивированный пирит, чем в ампулах с не активированным пиритом. По данным СЭМ, НЧ БМ укрупняются до размеров ~ 1-10 мкм, но значительная их часть остается в нано-размерном состоянии.

Таким образом, механоактивированные кварцит и пирит не только обладают собственными структурно-химическими свойствами, но и во много определяют физико-химические свойства всей системы (растворимость минералов при повышенных Р, Т- параметрах, активности летучих компонентов и химическую активность минералов в "сухих" системах). На примере наноструктурированной синтетической породы, содержащей нано- и микрочастицы БМ, можно будет оценить эффективность традиционных методов и разработать новые методы обогащения и извлечения наноразмерных форм БМ из упорных руд и концентратов. Методы механохимической активации, безусловно, влияют на процессы выщелачивания и разложения упорных руд и концентратов. В настоящее время изучается метод обогащения руд и концентратов, связанный с добавлением к синтетической породе с известными структурно-химическими свойствами различных флюсов, способствующих извлечению ценных наноразмерных компонентов. В отчетном 2021 г. нами приобретена и опробована в экспериментальном режиме установка для формирования синтетической породы с нано- и микро-размерными частицами металлов и наноструктурированными минеральными матрицами (Рисунок 5). Представленные здесь материалы в настоящее время подготовлены к опубликованию.



Рисунок 5 – Термопрессовая установка для формирования синтетической породы с нано- и микро-размерными частицами металлов и наноструктурированными минеральными матрицами

1.3.2 Синтез и изучение нового катализатора на основе наносистемы Pd-P на углеродном носителе

Система Pd-P, в которой присутствуют нано-размерные частицы, является перспективной каталитической системой для многих практически важных химических процессов [24], [25].

В результате продолжения совместных исследований с Иркутским госуниверситетом в 2021 г. нами получены новые данные о структурно-неупорядоченных наночастицах Pd-P, позволившие предложить их в качестве эффективных катализаторов при производстве пероксида водорода антрахиноновым методом.

Установлена высокая эффективность нового катализатора – структурно-неупорядоченных наночастиц Pd_xP на углеродистом носителе (сibunит) – в реакции гидрирования 2-этил-9,10 антрахинона (eAQ) (Рисунок 6). По выходу H₂O₂ (96%) катализатор превосходит известные ранее композиции Pd/C, Pd/Al₂O₃. Раскристаллизация структурно-неупорядоченных наночастиц Pd-P и их десорбция с поверхности носителя в раствор рассматриваются как основные причины деактивации катализатора [26].

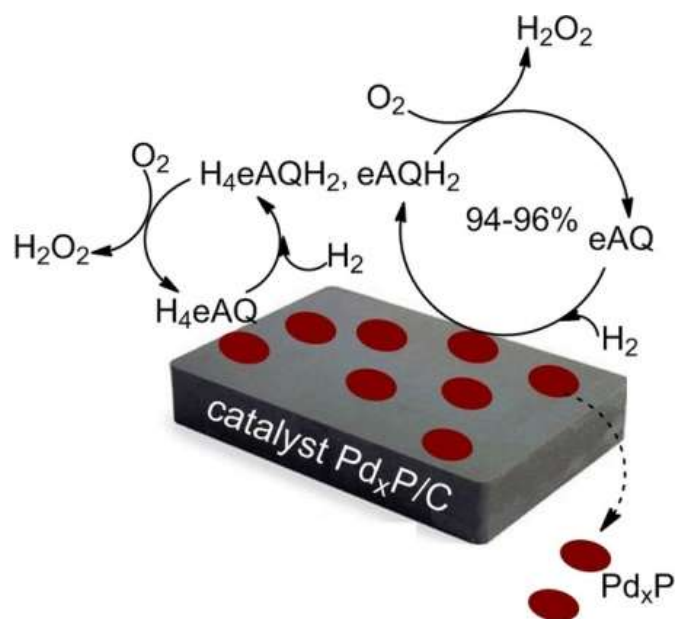


Рисунок 6 – Схема действия катализатора - структурно-неупорядоченных наночастиц Pd_xP на углеродистом носителе – в реакции гидрирования 2-этил-9,10 антрахинона (eAQ) с выходом пероксида водорода до 96%

2 Формы нахождения БМ и сопутствующих элементов в породах, рудах, минералах, ореолах рассеяния золоторудных месторождений; условия формирования рудообразующих флюидов

2.1 Минералого-геохимические особенности магматических пород Омсукчанского прогиба и их связь с золото-серебряным и серебряным оруденением (Северо-Восток России)

Проведено изучение минералого-геохимических особенностей магматических пород и руд Омсукчанского рифтогенного прогиба, одной из крупнейших на Северо-Востоке России рудоносных структур центральной части Охотско-Чукотского вулканогенного пояса (ОЧВП). Магматические породы здесь представлены двумя петрохимическими сериями – ранней субдукционной известково-щелочной андезитовой и более поздней постсубдукционной контрастной трахириолит-базальтовой.

Породы субдукционной известково-щелочной андезитовой серии, имеют подчиненное развитие и характеризуют начальные этапы формирования прогиба. Широким распространением из образований этой серии пользуется андезит-гранодиоритовая вулканоплутоническая ассоциация, с которой тесно связаны месторождения, относящиеся к типичной вулканогенной эпитермальной Au-Ag формации руд (Лунный, Арылах, Приморское). «Первичные» Au-Ag руды в виде реликтов сохранились на Au-Ag месторождениях Дукат и Роговик, сформировались они в первый догранитный этап и широкого распространения не имеют.

Наибольшим развитием на площади Омсукчанского прогиба пользуются магматические породы более поздней, постсубдукционной трахириолит-базальтовой серии. Кислые члены этой серии образуют самостоятельную риодацит-лейкогранитную вулканоплутоническую ассоциацию, специализированную на Ag, Sn, Mo, W. С ней связаны многочисленные, в основном небольшие по масштабам Ag-Pb, Sn-Ag, Sn Mo-W месторождения и рудопроявления (Мечта, Тидит, Гольцовое, Мало-Кэнское и др.) и крупнейшее месторождение Ag Дукат. На этом месторождении, наряду с Ag, широко проявлены «реювенированные» Au-Ag руды второго позднего продуктивного этапа, которые сформировались под влиянием внедрившейся одноименной гранит-лейкогранитной интрузии.

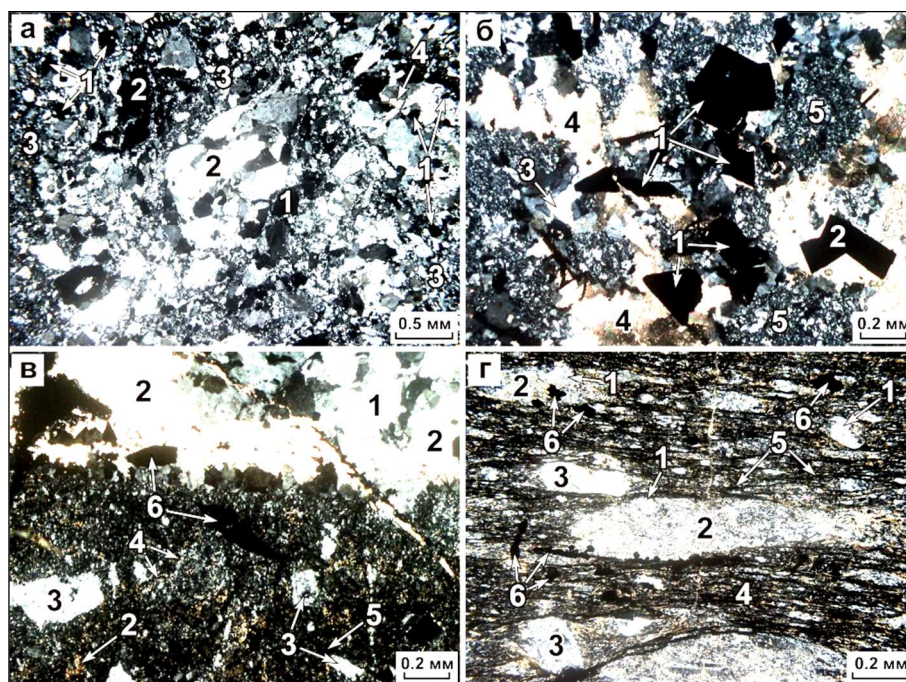
Анализируя и обобщая полученные результаты, можно говорить о том, что большая часть минерализации Омсукчанского прогиба, по источнику рудного вещества, парагенетически тесно связана с очагами кислой магмы. Формирование Ag, Ag-Pb, Sn-Ag, Sn и «реювенированных» Au-Ag руд обусловлено в основном процессами развития внутриплитового гранитоидного магматизма с хорошо проявленными здесь процессами

эманационной дифференциации. Формирование вулканогенной эпитеpmальной Au-Ag минерализации связано со становлением более ранних субдукционных гранитоидов. Предполагается, что большая часть Au имеет глубинный мантийный источник, представленный андезитовыми магмами. Поздними субщелочными кислыми расплавами Au было заимствовано [27].

2.2 Петролого-геохимические особенности рудной минерализации золото-кварцевого месторождения Наталкинское (Северо-Восток России)

С помощью оптической микроскопии, РСМА и при широком использовании химико-аналитических методов изучены минеральный и геохимический состав Наталкинского золоторудного месторождения (Северо-Восток России). В ходе исследования было выделено четыре типа руд. К наиболее богатым можно отнести жильные и прожилково-жильные руды, к менее богатым – прожилково-вкрапленные, к бедным – вкрапленные (Рисунок 7). Установлено, что минерализация во всех выделенных типах руд характеризуется в целом близким элементным и минеральным составом, отличаясь только по степени проявления.

Основной отличительной особенностью жильных и прожилково-жильных руд служат высокие содержания Au, As, Ag, Bi, Se, Te, W, РЗЭ. Для этих руд характерен самый богатый качественный и количественный минеральный состав. Практически, только для них характерно видимое самородное золото пробностью от 770 ‰ до 860 ‰.



(а-г – Николи X): а – жильный. Кварцевая жила брекчиевой текстуры. 1 – арсенопирит; 2 – зерна кварца (до 1.6x0.6 мм); 3 – микрозернистый кварцевый агрегат с примесью карбоната, серицита, углеродистого вещества (микрографита); 4 – карбонат; б – прожилково-жильный.

Альбит-арсенопирит-карбонат-кварцевая жила с реликтами вмещающей породы. 1 – арсенопирит; 2 – пирит; 3 – жильный кварц; 4 – жильный карбонат; 5 – реликты вмещающей породы; в – прожилково-вкрапленный. Окварцованный, альбитизированный, карбонатизированный метаморфизованный диамиктит (внизу) с прожилком арсенопирит-карбонат-кварцевого состава (вверху). 1 – кварц; 2 – карбонат; 3 – альбит; 4 – чешуйки серицита; 5 – углеродистое вещество; 6 – вкрапленность арсенопирита; г – вкрапленный. Углеродсодержащий диамиктит с редкой вкрапленностью сульфидов, в основном, пирита. 1 – зерна кварца; 2 – обломки серицит-кварцевого метасоматита; 3 – крупные зерна альбита; 4 – агрегат из мельчайших чешуек серицита, удлинённых зерен кварца, карбоната и частиц углеродистого вещества; 5 – углеродистое вещество, образующее волосовидные прослойки, обтекающие контуры линзовидных обломков; 6 – вкрапленность пирита.

Рисунок 7 – Типы рудной минерализации Наталкинского золото-кварцевого месторождения

В прожилково-вкрапленных рудах при том же качественном составе количество элементов, образующих аномальные концентрации, снижается. Повышенные содержания кроме Au, отмечены только для As, Ag, W, РЗЭ. При этом уровень концентраций As и Ag резко снижается по сравнению с выше названными рудами, а W и РЗЭ повышается. Качественный и количественный минеральный состав становится значительно беднее. Видимое золото встречается значительно реже. Пробность тоже снижается (730-800‰).

Руды вкрапленного типа, несмотря на значительные площади их проявления, практического применения не имеют. Есть два основных недостатка. Первый – это низкие средние содержания Au (0.08 г/т), что позволяет отнести эти руды к крайне бедным. Второй – преобладает тонкодисперсное Au, которое тесно ассоциирует с сульфидами, в основном, с

пиритом. Такое Au принято называть «упорным» или «невидимым», а сами руды относить к категории труднообогатимых.

Значительный интерес представляют первые данные по анализу монофракций сульфидов на ЭПГ. С помощью разработанной в ИГХ СО РАН методике фазового химического анализа установлено, что арсенопириты и пириты всех типов руд Наталкинского месторождения являются концентраторами не только Au, но и платиноидов. Высокие концентрации (в г/т) ЭПГ отмечены в монофракциях арсенопирита – Au до 1383, Pt до 128, Pd до 20, Ru до 86 и Rh до 21, менее высокие пирита – Au до 158, Pt до 29, Pd до 15, Ru до 58 и Rh до 5.9.

Выделение типов руд, изучение их вещественного и геохимического состава дают наиболее полное представление о перспективах золоторудного месторождения, служат выбору технологической схемы обогащения руд. И не только на Au, но и на сопутствующие полезные компоненты, например, Ag и Pt, повышая тем самым ценность добываемого сырья и вовлекая в эксплуатацию бедные руды, которые на сегодняшний день считаются забалансовыми [28].

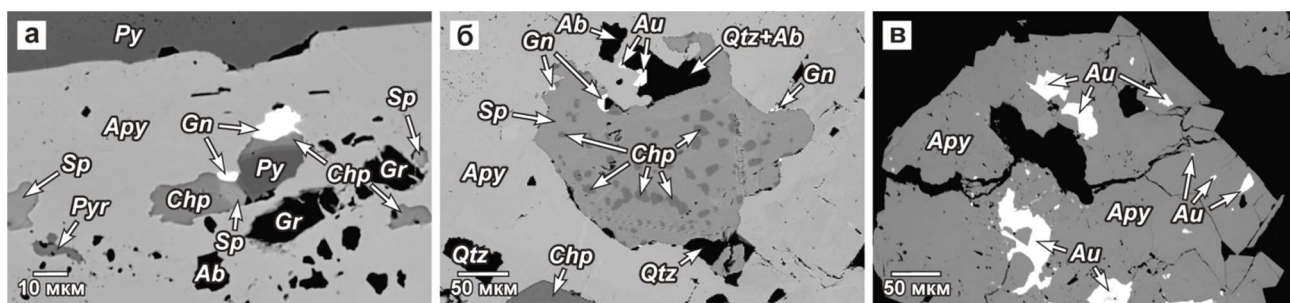
2.3 Микровключения и примеси в сульфидных минералах золоторудного месторождения Наталкинского (Северо-Восток России)

Детально изучен состава микровключений и примесей в сульфидных минералах (арсенопирит, пирит, галенит, сфалерит и халькопирит) золоторудного месторождения Наталкинского (Северо-Восток России). Изучение проводилось с помощью метода РСМА на микроанализаторе JXA-8200 SuperProbe (JEOL Ltd., Япония). На месторождении выделено четыре типа руд. К наиболее бедным отнесены – вкрапленные, к бедным – прожилково-вкрапленные, к богатым – прожилково-жильные и жильные руды.

Сульфиды, отобранные из вкрапленных и прожилково-вкрапленных руд, представлены пиритом, реже арсенопиритом. Включения рудных минералов найдены только в арсенопирите. Представлены они оксидами Ti и тонкодисперсным золотом, заполняющим каверны и трещины. Из примесей в единичных случаях отмечено Au (0.12 мас.%), а в пиритах еще и As (0.62 мас.%). В прожилково-жильных и жильных рудах, наряду с арсенопиритом и пиритом, на долю которых приходится до 99% от всех рудных минералов, появляются галенит, сфалерит и халькопирит. Все эти сульфиды характеризуются большим количеством микронных и субмикронных включений нерудных и рудных минералов и разнообразной примесной составляющей.

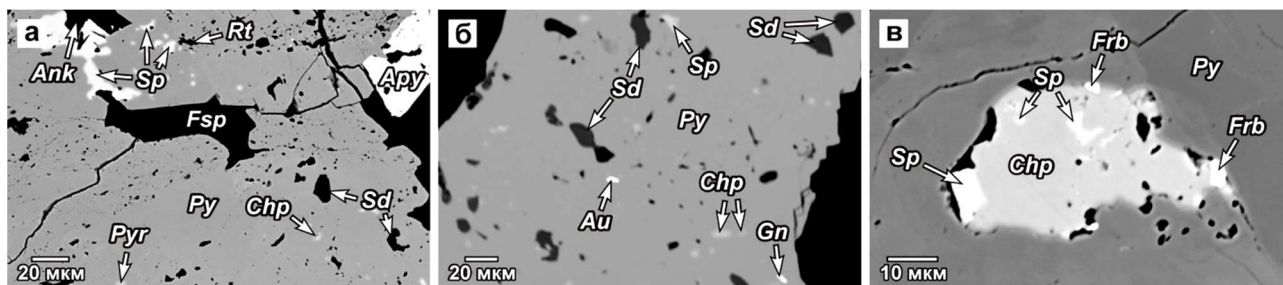
В арсенопирите рудные включения представлены преимущественно пиритом, самородным золотом, галенитом, сфалеритом, халькопиритом и пирротинном (Рисунок 8). Из примесей отмечены (в мас. %) Ni (до 0.57), Cu (до 0.94) и W (до 0.26), реже Ti (до 0.74) и Co (до

0.25), в единичных случаях Pt (до 0.29) и Au (0.16). В пирите среди включений чаще всего отмечались арсенопирит, халькопирит, пирротин, сфалерит, галенит, тетраэдрит, фрейбергит, оксиды Ti и самородное золото (Рисунок 9). Постоянно отмечается примесь As (0.10-3.51 мас. %), реже Cu (0.10-0.94 мас. %), еще реже Ni (0.10-0.48 мас. %) и Co (0.10 мас. %). Мышьяк распределяется внутри зерен зонально. Прослеживается закономерная приуроченность микровключений рудных минералов к участкам зерен пирита, обогащенных As.



а – зерно арсенопирита в сростании с пиритом (*Py*) и включениями халькопирита (*Chp*), сфалерита (*Sp*), галенита (*Gn*), пирита, пирротина (*Pyr*), альбита (*Ab*) и углеродистого вещества (микрографита) (*Gr*); б – агрегат арсенопирита с включениями халькопирита, самородного золота (*Au*), галенита, сфалерита с эмульсионной вкрапленностью халькопирита, кварца (*Qtz*) и альбита; в – тонкодисперсные, мелкие и крупные выделения самородного золота в арсенопирите. Изображения даны в обратно-рассеянных электронах.

Рисунок 8 – Включения в арсенопирите (*Apy*)



а – корродированное зерно пирита с включениями арсенопирита (*Apy*), сфалерита (*Sp*), халькопирита (*Chp*), пирротина (*Pyr*), рутила (*Rt*), КФШ (*Fsp*), анкерита (*Ank*) и сидерита (*Sd*); б – пирит с включениями тонкодисперсного золота (*Au*), галенита (*Gn*), сфалерита, халькопирита и сидерита; в – пирит с включением халькопирита в ассоциации со сфалеритом и фрейбергитом (*Frb*).

Рисунок 9 - Включения в пирите (*Py*)

Галенит чаще всего находится в сростании с халькопиритом, пиритом, сфалеритом и золотом. Микровключений, практически, не установлено. Наиболее частой примесью является Fe (0.69-4.78 мас.%). Реже встречается Cu (0.15-0.45), еще реже Ag (0.10-0.14 мас.%). В единичных случаях отмечаются (в мас.%) Ce (0.16), La (0.14), Se (0.12) и Te (0.10).

В сфалерите основным включением является халькопирит, образующий тонкодисперсную эмульсионную вкрапленность, реже галенит. Отмечены микронные

включения золота в ассоциации с халькопиритом. Наиболее частые примеси (в мас.%): Fe (1.77-10.44), реже Cu (0.18-1.88). В единичных случаях отмечены As (0.11-3.23), Au (0.13-0.24) и W (0.14-0.18).

Для халькопирита из включений типичны тонкодисперсные выделения сфалерита и фрейбергита. Примеси также встречаются редко. Это As (0.10-1.44 мас. %), в единичных случаях (в мас. %) – W (0.10, 0.26), Ti (0.12), Se (0.1, 0.19), Zn (0.10), Co (0.10) и Au (0.12).

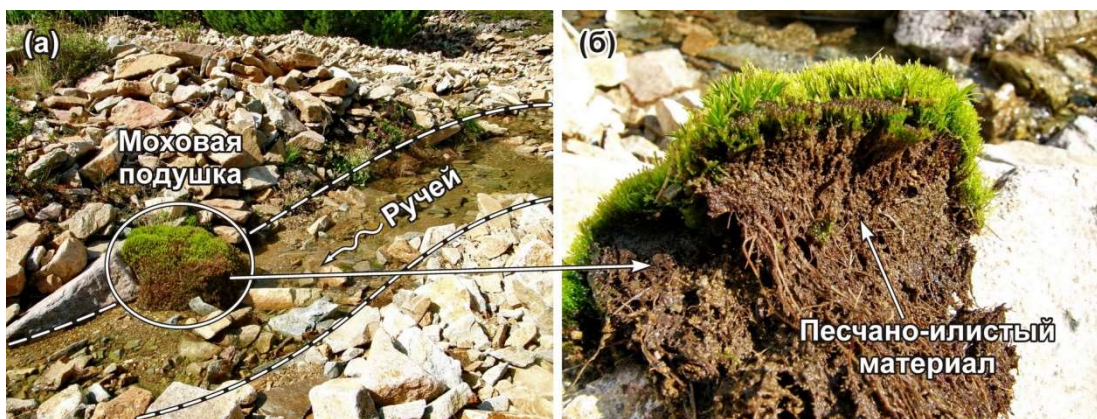
Изучение сульфидных минералов Наталкинского золоторудного месторождения показало, что состав микровключений и примесей на разных этапах формирования рудной минерализации различен. Сульфиды из вкрапленных и прожилково-вкрапленных руд раннего метаморфогенного этапа содержат включения, в основном, нерудных минералов и практически не имеют примесей. Для сульфидов прожилково- жильных и жильных руд более поздних продуктивных стадий гидротермального этапа характерно большое количество включений и примесей.

Выявленный качественный и количественный состав микровключений и примесей в сульфидных минералах месторождения тесно связан с последовательностью и условиями формирования рудной минерализации и может служить эффективным критерием оценки ее продуктивности [29].

2.4 Особенности формирования экзогенных аномальных геохимических полей на примере Пестринской рудообразующей системы

Рассмотрены состав, строение и особенности формирования экзогенных аномальных геохимических полей (АГХП), выявленных по литохимическим потокам рассеяния (ЛПР). Исследования проводились на территории южной части Балыгычано-Сугойского прогиба (Магаданская область, Северо-Восток России). На основании выявленной зональности в строении АГХП пришли к выводу, что Пестринскую РС можно отнести к глубоко эродированным Au-Ag системам. Анализируя имеющиеся и полученные нами данные, сделано предположение о том, что сопряженные с Пестринской РС площади являются перспективными на выявление не только Ag, но и Au-Ag минерализации [9].

Проведенные бриолитохимические исследования в вершине водотока I порядка (ручей Прямой), дренирующего рудные зоны Ag-Pb месторождения Гольцовое (Пестринская РС) показали эффективность их использования при проведении площадных съемок по ЛПР, не только при поисках Au-Ag, но и при поисках Ag-Pb минерализации. Подтвердилась универсальность разработанного нами бриолитохимического метода поисков руд, основанного на отборе проб мхов, совместно с тонкой фракцией аллювия, удерживаемого моховой подушкой, в вершинах водотоков, там, где рыхлые отложения отсутствуют (Рисунок 10).



а – моховая подушка, произрастающая в верховьях ручья, б – захваченный ею песчано-илистый материал аллювия

Рисунок 10 – Отбор проб по бриолитохимическому методу поиска

2.5 Особенности формирования рудообразующего флюида месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь, Россия)

С помощью термодинамической модели исследованы основные закономерности образования рудообразующего флюида гигантского золоторудного месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь, Россия). Определены основные физико-химические параметры метаморфогенно-метасоматического процесса на стадии прогрессивного метаморфизма. Рудообразующий флюид формируется при температуре ~ 385 °С и давлении 2430 бар. Ведущую роль в рудогенезе играли гидротермальные растворы, источником которых является интрузивный гранитоидный магматизм. Данное месторождение имеет метаморфогенно-гидротермальное происхождение, – золото и элементы спутники извлечены из вмещающих черносланцевых толщ на этапе метаморфического преобразования региона.

Процесс формирования золоторудной минерализации месторождения Сухой Лог включает три этапа. Первый – конседиментационный этап (седиментация и диагенез, 610–580 млн. лет), во время которого происходит накопление и диагенетическое преобразование осадков. На этом этапе золото связано с рассеянной пиритовой минерализацией. На втором «раннеколлизийном» этапе (570–540 млн. лет), происходит катагенное преобразование осадков. В результате бассейн седиментации заполнялся осадками молласоидного типа. Миграция катагенного флюида и нагнетание его в сводовые части пологих антиклиналей обеспечило аномальный фон золота и формирование сульфидной минерализации. На третьем, «коллизийном» этапе (450–420 млн. лет) происходит формирование рудных тел. Подэтап 3а характеризуется T, P – условиями, характерными для зеленосланцевой фации метаморфизма: 300–390 °С, > 3 кбар. Органическое вещество, сосредоточенное в

апикальных частях антиклиналей, графитизируется. Распад металлоносных флюидов сопровождается образованием воды, углекислоты, метана, сероводорода. Золото и сопутствующие элементы теряют связь с органическим веществом, частично переходят в метаморфогенные углекислые растворы. Часть рудных элементов восстанавливается и образует рассеянную в объеме пород минерализацию. В результате формируется минеральная ассоциация кальцит, кварц, пирротин, арсенопирит. Подэтап 3б характеризуется более низкими значениями Т и Р: 270 – 320 °С, ~ 0.5 кбар. Декомпрессия обусловлена метаморфическими преобразованиями и появлением зон трещиноватости. Флюид, поступающий в зоны разуплотнения, формирует прожилково-вкрапленную минеральную ассоциацию, где происходит сульфидирование высокотемпературного пирротина до пирита, с образованием полиметаллической минеральной ассоциации с золотом. Подэтап 3в можно считать пострудным (соответствующим четвертой стадии). Рудоотложение становится более низкотемпературным и характеризуется формированием сидерит – анкерит – кварцевой минеральной ассоциации с незначительным количеством дисперсного золота.

Термодинамическое моделирование условий формирования золоторудной минерализации выполнено с помощью ПК Селектор-С. Модель включает 24 химических элемента: Ag, Al, As, Au, C, Cl, Cu, Ca, F, Fe, H, K, Mg, Mo, N, Na, Ni, O, P, Pb, S, Si, Ti, Zn, позволяющих учитывать в модели 184 минеральных фазы, 27 компонентов газовой фазы и 504 компонента водного раствора. Термодинамические свойства взяты из [30], [31], [32] а также, для форм нахождения золота в водном растворе - из [33]. Составы вмещающих пород, минерализованных сланцев (пород надрудной зоны) и руды даны в Таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав пород и руд месторождения Сухой Лог

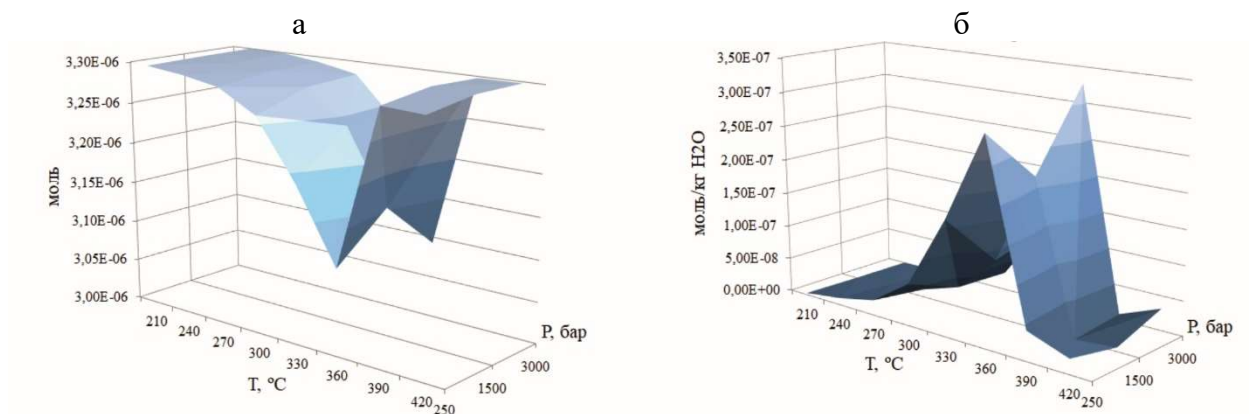
Формула	Вмещающие породы ¹	Мин. сланцы ²	Руда ³
Мас. %			
SiO ₂	59.95	58.8	57.6
TiO ₂	0.98	1.09	0.88
Al ₂ O ₃	17.64	18.07	15.53
Fe ₂ O	6.7	2.55	7.47
MnO	0.08	0.08	0.11
MgO	2.98	2.85	3.06
CaO	0.53	0.69	1.06
Na ₂ O	1.67	1.72	1.28
K ₂ O	3.1	3.24	2.85
п.п.п.	н.д.	6.14	9.5
P ₂ O ₅	0.2	0.19	0.12
S	0.15	0.53	1.02
C _{org}	2.77	3.49	0.93
число проб	40	23	н.д.
Σ	96.75	94.95	100
г/т			
Au	0.002	0.13	2.5
Ag	0.20	0.2	0.47
Mo	3.00	0.1	0.95
Ni	45.00	54.2	50
Zn	150	135	97
Pb	20	25	14.9
Cu	50	44.2	39
As	50	47.9	46

Примечание – 1 - углеродистые сланцы хомолхинской свиты Байкало-Патомского нагорья [34], 2 - минерализованные сланцы из надрудной зоны [35], 3 - СЛГ-1: черные сланцы в контуре промышленного золоторудного тела; н.д. - нет данных; п.п.п. - потери при прокаливании.

С целью определения состава рудоносного флюида моделировался процесс взаимодействия гидротермального раствора, содержащего H₂O + CO₂ + CH₄, с рудой (СЛГ-1), минерализованными сланцами и вмещающими породами при Т, Р - условиях,

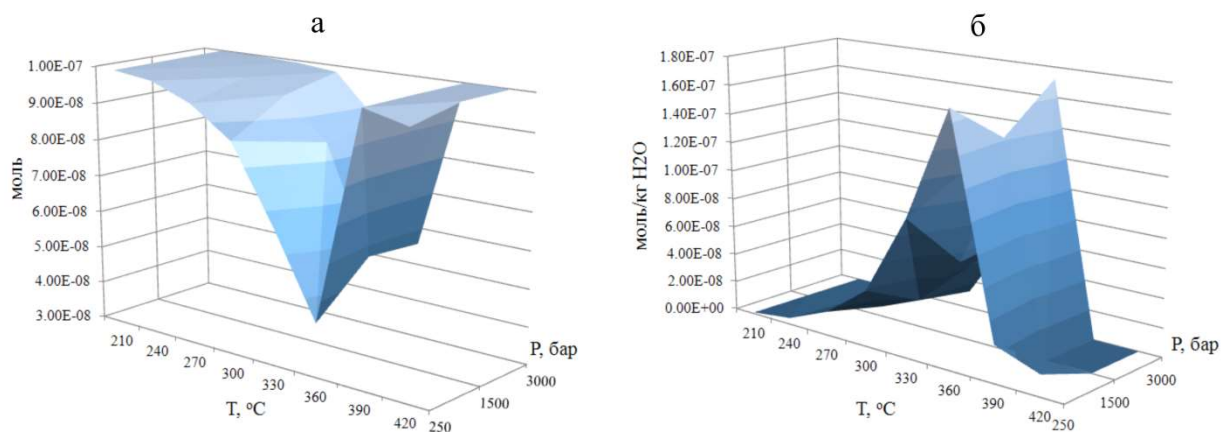
характерных для прогрессивного регионального метаморфизма и пострудного этапа в интервале температур 210 – 420 °С (шаг 30°), давлений 250 - 3000 бар (500 бар) при соотношениях флюид/порода 1/10, 1/5, 1/1, 10/1. В результате установлено, что содержание золота во флюиде изменяется от 1.23×10^{-7} (1/10, 360 °С, 1500 бар) до 8.40×10^{-7} (1/1, 360 °С, 3000 бар) моль/ кг H₂O.

При взаимодействии гидротермального раствора с минерализованными сланцами равновесный с породой флюид образовывался при соотношениях 1/10, 1/5. Все золото находится в растворенном виде, это следствие низкого содержания золота в минерализованных сланцах. Распределение золота между флюидом и твердой фазой при соотношении 1/5 представлено на Рисунке 11. Содержание золота во флюиде меняется от 1.25×10^{-7} (1/10, 360 °С, 1500 бар) до 3.26×10^{-7} (1/5, 360 °С, 3000 бар) моль/ кг H₂O.



а – твёрдая фаза (минерализованные сланцы), б – флюид. Соотношение флюид/порода 1/5.
Рисунок 11 – Распределение золота между минерализованным сланцем и флюидом

В системе гидротермальный раствор – вмещающая порода золота на два порядка меньше в твердой фазе, чем в системе с минерализованными сланцами. Содержание золота во флюиде меняется в интервале $1.42 - 1.73 \times 10^{-7}$ (моль/ кг H₂O). Максимального содержания во флюиде Au достигает при температуре 360 °С и давлении 3000 бар (Рисунок 12).



а – твёрдая фаза (вмещающая порода), б – флюид. Соотношение флюид порода 1/10.
Рисунок 12 – Распределение золота между вмещающими породами и флюидом

При температуре 360 °С и давлении 500 бар содержание золота во флюиде, формирующемся из вмещающих пород, достигает 1.75×10^{-7} (моль/кг H₂O). Данные P, T – условия приняты за оптимальные для формирования рудного флюида. Содержания химических элементов в рассчитанных флюидах дают хорошую сходимость с данными по Na, K, Mg, Au и Pb, представленными в [36] (Таблица 3).

Таблица 3 – Составы рудобразующих флюидов при 360 °С и 500 бар, соотношение флюид/порода 1/10

Химический элемент	Флюид (моль/кг H ₂ O)			
	СЛГ-1	Минерализованные сланцы	Вмещающие сланцы	По М.А. Юдовской и др., 2016 [36]
Na	0.296	0.317	0.315	0.241
K	1.42×10^{-2}	2.99×10^{-2}	1.76×10^{-2}	1.59×10^{-2}
Mg	4.47×10^{-4}	2.34×10^{-3}	2.84×10^{-3}	6.60×10^{-3}
Ca	2.82×10^{-6}	7.60×10^{-6}	8.23×10^{-6}	3.70×10^{-3}
As	2.55×10^{-6}	2.06×10^{-6}	1.76×10^{-6}	9.70×10^{-5}
Ag	3.41×10^{-6}	3.29×10^{-6}	3.47×10^{-6}	6.58×10^{-5}
Au	2.36×10^{-7}	2.31×10^{-7}	2.68×10^{-7}	1.02×10^{-7}
Zn	6.42×10^{-8}	2.37×10^{-7}	2.25×10^{-7}	3.68×10^{-3}
Pb	1.45×10^{-6}	1.46×10^{-6}	1.58×10^{-6}	9.60×10^{-6}
Ni	3.20×10^{-3}	2.73×10^{-3}	2.50×10^{-3}	2.13×10^{-4}
pH	6.21	6.15	6.15	
Eh, V	-0.53	-0.52	-0.53	
Состав твердой фазы	Chl, Mnt, Mgs, Mag, Ap, Pl, Ms, Pg, Apy, Dol, Ccp, Gn, Qz, Au, Ni, Arg, Fl, Ilm, Py, Sp	Chl, Mnt, Mgs, Mag, Ap, Pl, Ms, Pg, Apy, Dol, Ccp, Gn, Qz, Au, Arg, Fl, Ilm, Py, Sp	Chl, Mnt, Mgs, Ap, Pl, Ms, Pg, Apy, Dol, Ccp, Gn, Qz, Au, Ni, Arg, Fl, Ilm, Py, Sp	

Примечание – Mgs - магнезит, Mnt - монтмориллонит, Dol - доломит, Ccp - халькопирит, Fl - флюорит, Hem - гематит, Qz - кварц, Au - самородное золото, Ilm - ильменит, Py - пирит, Sp - сфалерит, Ap - апатит, Mag - магнетит, Chl - хлорит, Pl - плагиоклаз, Gn - галенит, Apy - арсенопирит, Ms - мусковит, Pg - парагонит

Таким образом, на стадии прогрессивного метаморфизма, при $P \sim 3$ кбар и $T > 360$ °С, Au в самородной форме рассеяно во вмещающих породах. При раскрытии системы, связанном с тектоническим срывом и снижением давления и температуры, образуется флюид с содержанием рудных элементов, соответствующих наблюдаемым в газовой-жидких включениях в минералах сульфидно-кварцевых прожилков. С образованием зон трещиноватости температура и давление снижаются до 210 °С и 0.5 кбар, и Au переходит в самородное состояние, отлагаясь совместно с кварцем, кальцитом, доломитом, сульфидами (пиритом, галенитом, аргентитом и др.). Образование рудообразующего флюида, равновесного с вмещающими сланцами, подтверждает концепцию формирования месторождения за счет ресурса вмещающих черносланцевых толщ, без участия глубинных источников золота.

3 Физико-химическое моделирование как инструмент для анализа состояния элементов в различных геохимических и техногенных средах и обстановках

3.1 Термодинамические свойства – энтальпия образования, стандартная энтропия и стандартная теплоемкость щелочных и щелочноземельных германатов, силикатов, алюминатов

Методом регрессионного анализа с учетом погрешности исходных данных (весов) впервые рассчитаны термодинамические свойства щелочных германатов. Эти величины могут быть использованы в физико-химических моделях расплавов, как аналогов магматических силикатных расплавов [37]. Если кремний изменяет свое координационное число (КЧ) лишь при высоких давлениях, то германий при атмосферном давлении, помимо тетраэдрической координации, может находиться в пента- и октаэдрической координации. Способность германия менять свое КЧ при добавлении оксида щелочного металла, известная как “германатная аномалия” [38], позволяет использовать физико-химические свойства германатов для расчета свойств высокобарических силикатных систем.

Формирование физико-химической модели подразумевает существование базы термодинамических свойств веществ, согласованных с экспериментальными результатами, например, по данным спектроскопии комбинационного рассеяния. Это позволяет экспериментально обосновывать математическое прогнозирование структуры расплавов, так же как для силикатов. Вместе с тем, многие соединения до сих пор слабо изучены, необходимы способы теоретической оценки свойств соединений, не изученных экспериментально.

Представленные расчеты термодинамических свойств выполняли с помощью регрессионного анализа на основе классического аддитивного метода Неймана–Коппа:

$$F(A_k B_l) = kF(A) + lF(B), \quad (1)$$

где F – произвольный термодинамический или термохимический потенциал; A и B – структурные единицы (элементы, ионы, оксиды и т.д.), на которые могут быть разложены исследуемые вещества; k и l – количество структурных единиц.

Аддитивный метод Неймана–Коппа и его разновидности с успехом применялись ранее при расчете термодинамических свойств силикатных минералов, точность расчетов может быть менее 5%, что сопоставимо с точностью экспериментальных методов.

Уравнение множественной регрессии, устанавливающее зависимость между величинами термодинамических (термохимических) потенциалов и структурой веществ (базовых веществ), имеет вид:

$$y_i = \sum b_j x_{ij}, \quad i=1, m \quad (2)$$

где y_i – i -тое зависимое значение известного потенциала (численная величина исследуемого термодинамического свойства i -того базового вещества); b_j – коэффициенты множественной регрессии; x_{ij} – независимые параметры известного потенциала (количество i -той структурной единицы).

Выбор единственного решения системы (2) не может быть произведен на основании только математических критериев, таких как коэффициент корреляции, среднеквадратичное отклонение и т.п. Необходимо введение дополнительных термодинамических ограничений, обусловленных свойствами базовых компонентов. Для термодинамических потенциалов (например, стандартной энтропии) изоструктурных соединений величины b_j структурных составляющих имеют ярко выраженную зависимость от молекулярной массы структурных единиц. Такая особенность позволяет выбрать единственное решение системы (2).

Для термохимических потенциалов (например, энтальпии образования из простых веществ) зависимость величины b_j от молекулярной массы структурных составляющих обычно не проявляется. Поскольку в качестве структурных единиц A и B нами выбраны оксид кремния и оксиды щелочных металлов, величину b_j можно представить в виде:

$$b_j = b_j(Str) + b_j(Ex), \quad (3)$$

где $b_j(Str)$ – величина исследуемого термодинамического или термохимического потенциала структурной составляющей x_{ij} как индивидуального вещества (в соответствующем фазовом состоянии); $b_j(Ex)$ – избыточная функция структурной составляющей x_{ij} при образовании соединения с термодинамическим или термохимическим потенциалом y_i .

Исходные значения термодинамических функций представлены в таблицах 4–6. Ввиду небольшого количества данных по термодинамическим свойствам щелочных

германатов в качестве дополнительных соединений для построения матрицы были выбраны щелочные и щелочноземельные силикаты, алюминаты и щелочноземельные германаты.

Однако классический регрессионный анализ имеет серьезные ограничения, он не позволяет учитывать погрешности исходных величин, иногда различающиеся на порядки (Таблицы 4–6). Очевидно, что вклад значений с большой погрешностью должен быть минимальным. Ранее в работе [39] для расчета термодинамических свойств силикатов применялся метод последовательных итераций: на первом шаге выполняется классический регрессионный анализ, затем в исходную матрицу подставляется одна из вычисленных величин, позволяющая при дальнейших итерациях снижать отклонения от исходных значений. Эти итерации повторяются до момента, когда отклонения расчетных величин для всех соединений не будут находиться в изначально принятом диапазоне, а свободный коэффициент регрессии $b_0 \rightarrow 0$.

Таблица 4 – Стандартные энтропия, энтальпия образования и теплоемкость германатов в кристаллическом состоянии

Соединение	$S^\circ(298.15 \text{ K}),$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}),$ кДж моль ⁻¹	$C_p^\circ(298.15 \text{ K}),$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
MgGeO ₃	81.6 ± 1.26	-1200 ± 4	90.4 ± 0.42
Mg ₂ GeO ₄	102.5 ± 4.18	-1825 ± 6	–
CaGeO ₃	100.8 ± 1.26	-1295 ± 3	94.6 ± 0.42
Ca ₂ GeO ₄	142.3 ± 12.55	-1999 ± 4	–
Ca ₃ GeO ₅	188.3 ± 16.74	-2612 ± 5	–
BaGeO ₃	123 ± 2.09	-1236 ± 7	100.4 ± 0.42
Ba ₂ GeO ₄	184.1 ± 16.74	-1860 ± 15	–
Ba ₃ GeO ₅	255.2 ± 25.1	-2455 ± 21	–
Li ₂ GeO ₃	89.5 ± 1.67	–	101.8 ± 0.42
Na ₂ GeO ₃	118.4 ± 2.51	–	121.8 ± 0.42
K ₂ GeO ₃	159 ± 4.18	–	129.1 ± 0.42

Таблица 5 – Стандартные энтропия, энтальпия образования и теплоемкость силикатов в кристаллическом состоянии

Соединение	$S^\circ(298.15 \text{ K}),$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}),$ кДж моль ⁻¹	$C_p^\circ(298.15 \text{ K}),$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
Be ₂ SiO ₄	64.2 ± 0.42	-2149 ± 2.5	95.6 ± 0.42
MgSiO ₃	67.9 ± 1.05	-1549 ± 1.7	81.9 ± 0.84
Mg ₂ SiO ₄	95.2 ± 1.26	-2172 ± 2.1	118.7 ± 1.26
CaSiO ₃	80.8 ± 1.46	-1635 ± 1.7	85.2 ± 1.26
Ca ₂ SiO ₄	120.8 ± 0.84	-2317 ± 4.2	126.8 ± 0.84
Ca ₃ SiO ₅	168.6 ± 1.05	-2930 ± 2.9	171.9 ± 0.63
Ca ₃ [Si ₂ O ₇]	210.7 ± 1.67	-3956 ± 4.2	214.6 ± 0.84
BaSiO ₃	109.6 ± 1.67	-1617 ± 2.6	90 ± 0.29
Ba ₂ SiO ₄	176.1 ± 2.09	-2276 ± 4.6	134.9 ± 0.42
Ba ₂ Si ₃ O ₈	258.2 ± 2.93	-4170 ± 6.3	224.5 ± 0.84
Ba ₂ [Si ₄ O ₁₀]	305.9 ± 3.35	-5063 ± 7.5	268.2 ± 0.84

SrSiO ₃	96.4 ± 1.05	-1631 ± 2.1	88.5 ± 0.42
Sr ₂ [SiO ₄]	153.6 ± 1.26	-2300 ± 2.5	134.3 ± 0.42
K ₂ SiO ₃	146.2 ± 0.8	-1568 ± 50	118 ± 1.05
K ₂ Si ₂ O ₅	190.6 ± 0.84	-2496 ± 18	160.7 ± 0.44
Na ₂ SiO ₃	113.8 ± 4	-1545 ± 23.5	111.8 ± 0.26
Na ₂ Si ₂ O ₅	164.8 ± 4	-2440 ± 39.5	156.7 ± 0.87
Li ₂ SiO ₃	81.8 ± 2.22	-1630 ± 24	99.8 ± 1.04
Li ₂ Si ₂ O ₅	123.8 ± 2.09	-2561 ± 4	144.7 ± 0.42
K ₂ Si ₄ O ₉	265.7 ± 10	-4325 ± 11	–
Na ₄ SiO ₄	195.8 ± 8	-2180 ± 100	–
Na ₂ Si ₃ O ₇	–	-3385 ± 3	–
Li ₄ SiO ₄	125.5 ± 12	–	–

Таблица 6 – Стандартные энтропия, энтальпия образования и теплоемкость алюминатов в кристаллическом состоянии

Соединение	S° (298.15 К), Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	$\Delta_f H^\circ$ (298.15 К), кДж моль ⁻¹	C_p° (298.15 К), Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
BeAl ₂ O ₄	66.3 ± 0.21	-2302 ± 3	105.4 ± 0.21
BeAl ₆ O ₁₀	175.5 ± 0.63	-5625 ± 5	265.2 ± 0.63
MgAl ₂ O ₄	80.6 ± 0.42	-2301 ± 2	115.9 ± 0.42
CaAl ₂ O ₄	114.2 ± 0.84	-2326 ± 2	120.6 ± 0.42
CaO·2Al ₂ O ₃	177.8 ± 1.26	-4030 ± 6	199.6 ± 0.84
CaO·6Al ₂ O ₃	376.6 ± 20.92	-10743 ± 13	–
3CaO·Al ₂ O ₃	205.4 ± 1.26	-3588 ± 3	209.8 ± 0.84
12CaO·7Al ₂ O ₃	1046.4 ± 6.28	-19429 ± 19	1084.9 ± 4.18
NaAlO ₂	70.7 ± 0.84	-1134 ± 1	73.3 ± 0.21
LiAlO ₂	53.1 ± 0.42	-1190 ± 1	67.8 ± 0.21
Li ₂ O·5Al ₂ O ₃	299.6 ± 0.84	-9124 ± 4	448.4 ± 0.84
KAlO ₂	85.6 ± 0.33	-1131 ± 4	79.1 ± 0.21

Данному методу свойственны как преимущества, так и недостатки. Замена стартовых значений переменных при каждом шаге расчета отчасти аналогична использованию весовых коэффициентов, однако она не является равнозначной и математически строго обоснованной. В то же время учет свободного коэффициента b_0 и его стремление к нулю позволяют в ряде случаев получать результаты с коэффициентом корреляции, близким к единице. В нашей работе ввиду большого числа соединений в исходной матрице (~40) и изложенных выше аргументов регрессионный анализ проводился с использованием весовых коэффициентов, равных обратной величине погрешности функции для каждого соединения. Необходимо отметить, что если принимать весовые коэффициенты как обратные значения квадратов погрешности, то качество регрессии заметно ухудшается, тем не менее, для соединений с близкими значениями погрешностей использование подобных весовых коэффициентов дает хорошие результаты.

Так, на основании регрессионного анализа с использованием весовых коэффициентов, были получены зависимости энтальпии образования, энтропии и

теплоемкости от состава. Уравнения зависимостей представлены ниже. В таблице 7 показаны результаты расчетов значений термодинамических функций германатов, отклонения от интервала литературных данных, а также вычисленные значения энергии Гиббса по известным соотношениям из энтальпии и энтропии образования.

$$\begin{aligned}
 S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K}) = & \\
 = & 34.366 x(\text{SiO}_2) + 52.968 x(\text{Al}_2\text{O}_3) + 48.657 x(\text{GeO}_2) + \\
 & + 44.603 x(\text{Li}_2\text{O}) + 83.425 x(\text{Na}_2\text{O}) + 117.202 x(\text{K}_2\text{O}) + \\
 & + 14.249 x(\text{BeO}) + 29.180 x(\text{MgO}) + 48.878 x(\text{CaO}) + \\
 & + 60.250 x(\text{SrO}) + 75.194 x(\text{BaO}) \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}.
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K}) = & \\
 = & -947.424 x(\text{SiO}_2) - 1679.738 x(\text{Al}_2\text{O}_3) - 626.676 x(\text{GeO}_2) - \\
 & - 698.569 x(\text{Li}_2\text{O}) - 579.601 x(\text{Na}_2\text{O}) - 569.652 x(\text{K}_2\text{O}) - \\
 & - 603.083 x(\text{BeO}) - 608.983 x(\text{MgO}) - 660.548 x(\text{CaO}) - \\
 & - 678.177 x(\text{SrO}) - 656.570 x(\text{BaO}) \text{ Дж К моль}^{-1}.
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

$$\begin{aligned}
 C_p^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K}) = & \\
 = & 43.563 x(\text{SiO}_2) + 79.279 x(\text{Al}_2\text{O}_3) + 51.961 x(\text{GeO}_2) + \\
 & + 54.455 x(\text{Li}_2\text{O}) + 68.454 x(\text{Na}_2\text{O}) + 76.505 x(\text{K}_2\text{O}) + \\
 & + 26.106 x(\text{BeO}) + 37.618 x(\text{MgO}) + 42.752 x(\text{CaO}) + \\
 & + 45.292 x(\text{SrO}) + 46.427 x(\text{BaO}) \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}.
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

Представленный способ расчета позволяет с удовлетворительной точностью определять термодинамические свойства германатов и, при наличии дополнительных экспериментальных данных, может быть использован для расчета свойств щелочных силикатов, боратов и сульфатов. Отклонения расчетного значения энтальпии образования германатов от интервала литературных данных не более 5%, в среднем 2.2%, расчетные величины энтропии в большинстве случаев находятся в пределах погрешности литературных данных. Значительное отклонение энтропии (9.4%) получено только для Na_2GeO_3 , в среднем же разница составляет 1.7%. Впервые приведены расчетные значения термодинамических функций для щелочных орто- и дигерманатов, не изученных экспериментально. Необходимо отметить, что, несмотря на наличие в исходной матрице трех групп веществ с различной кристаллической структурой (силикаты, германаты, алюминаты), регрессионный анализ позволил получить значения термодинамических функций с хорошей точностью. В результате возможности представленного метода существенно возрастают за счет расширения матрицы исходных данных. В дальнейшем эти данные будут использованы при построении физико-химической модели и дополнены результатами спектроскопии комбинационного рассеяния, представленными в [10].

Таблица 7 – Расчетные значения термодинамических функций германатов в кристаллическом состоянии

Соединение	$S^{\circ}(298.15 \text{ K}),$ Дж K^{-1} моль $^{-1}$	$\Delta_f H^{\circ}(298.15 \text{ K}),$ кДж моль $^{-1}$	$C_p^{\circ}(298.15 \text{ K}),$ Дж K^{-1} моль $^{-1}$	$\Delta_f G^{\circ}(298.15 \text{ K})$ кДж моль $^{-1}$
	Расчет по (4)	Расчет по (5)	Расчет по (6)	
MgGeO ₃	77.84 (3.1%)	-1236 (2.6%)	89.58 (0.4%)	-1148
Mg ₂ GeO ₄	107.02 (0.3%)	-1845 (0.8%)	127.2	-1725
CaGeO ₃	97.53 (2%)	-1287 (0.4%)	94.71 (0%)	-1203
Ca ₂ GeO ₄	146.41 (0%)	-1948 (2.3%)	137.46	-1835
Ca ₃ GeO ₅	195.29 (0%)	-2608 (0%)	180.22	-2467
BaGeO ₃	123.85 (0%)	-1283 (3.3%)	98.39 (1.6%)	-1201
Ba ₂ GeO ₄	199.04 (0%)	-1940 (3.5%)	144.82	-1830
Ba ₃ GeO ₅	274.24 (0%)	-2596 (4.9%)	191.24	-2460
Li ₂ GeO ₃	93.26 (2.3%)	-1325	106.42 (4.1%)	-1235
Na ₂ GeO ₃	132.08 (9.4%)	-1206	120.41 (0.8%)	-1114
K ₂ GeO ₃	165.86 (1.7%)	-1196	128.47 (0.1%)	-1106
Li ₄ GeO ₄	137.86	-2024	160.87	-1805
Na ₄ GeO ₄	215.51	-1786	188.87	-1685
K ₄ GeO ₄	283.06	-1766	204.97	-1677
Li ₂ Ge ₂ O ₅	141.92	-1952	158.38	-1899
Na ₂ Ge ₂ O ₅	180.74	-1833	172.38	-1657
K ₂ Ge ₂ O ₅	214.52	-1823	180.43	-1642

Примечание – В скобках дано отклонение вычисленных значений от диапазона средних величин с учетом погрешности (Таблица 4), если таковые имеются.

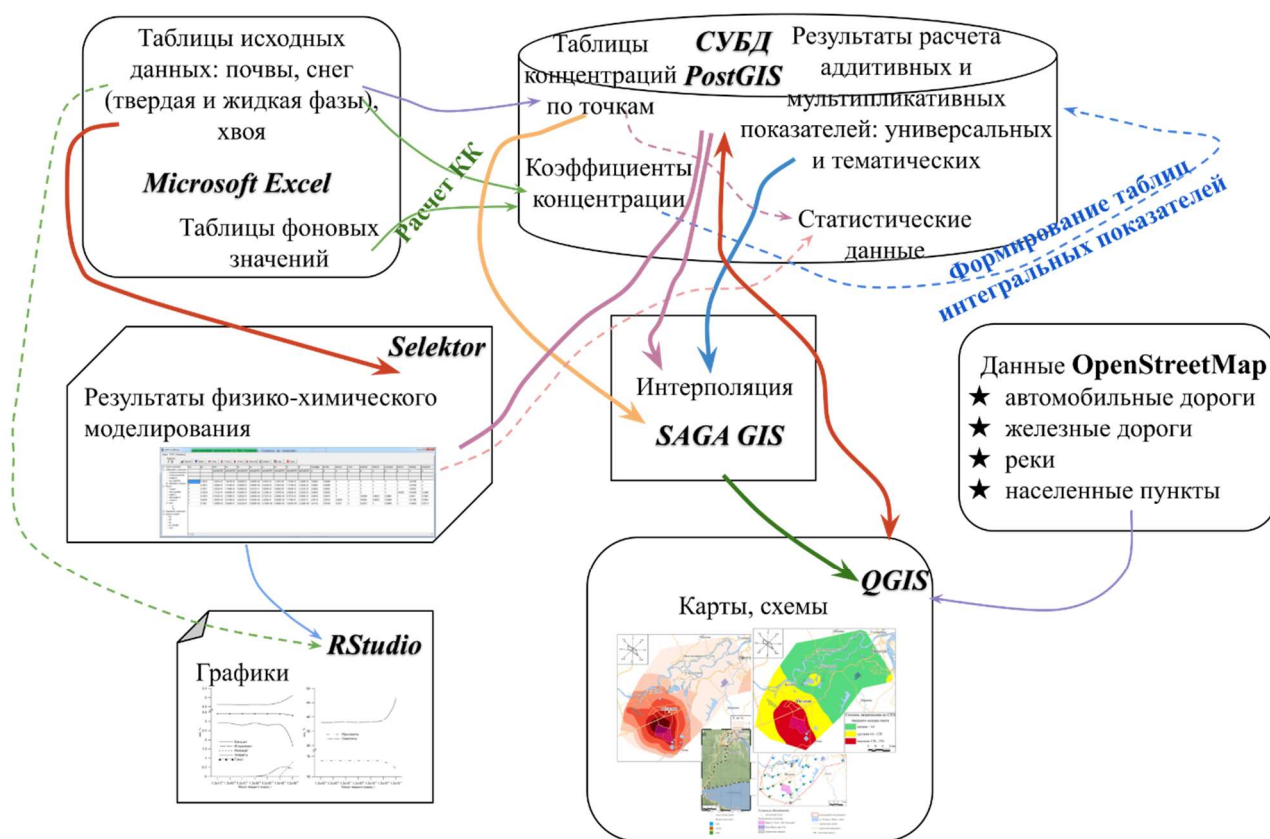
3.2 Моделирование уровня техногенной нагрузки и форм существования элементов как действительных факторов экологической опасности

3.2.1 Модели для определения степени техногенной нагрузки на Иркутско-Шелеховский промышленный район

В геоэкологических исследованиях уделяется недостаточно внимания изучению форм существования элементов в газопылевых выбросах, атмосферных водах, редко анализируется и минеральный (фазовый) состав твердых аэрозолей. Формы существования элементов во многом определяют реальную экологическую опасность техногенного воздействия, накопление компонентов в почвах, их вынос из зоны загрязнения поверхностными и грунтовыми водами и в результате атмосферного переноса. Сочетание возможностей геоинформационных систем (ГИС) и ФХМ позволяет определить формы миграции и накопления наиболее опасных веществ, оценить динамику изменения состояния окружающей среды и открывает новые возможности геоэкологического мониторинга, позволяющие получать количественную оценку уровня загрязнения урбанизированных территорий и прогнозировать кратковременные и долговременные последствия этого воздействия.

Конкретный результат исследований - это методика определения техногенных геохимических аномалий и прогноза геоэкологических рисков, созданная на основе использования средств ГИС и результатов ФХМ взаимодействия газопылевых выбросов ТЭЦ и алюминиевого завода с природными водами и почвами [11], [40]. Предложена структура геоинформационной системы, реализующая представление результатов физико-химического моделирования взаимодействия техногенных аэрозолей, природных вод и почв в виде пространственно-распределенных полей аномалий (Рисунок 13).

С помощью физико-химического моделирования установлены формы токсичных элементов (оксиды, гидроксиды, фториды, хлориды и другие комплексные соли) на территории Иркутско-Шелеховского района и построены карты распределения их концентраций.



База данных исследований состоит из разнородной информации, представленной результатами анализов, статистическими данными, фоновыми и литературными данными, результатами физико-химического моделирования и расчета различных показателей, а также векторными данными.

Рисунок 13 – Структура геоинформационной системы

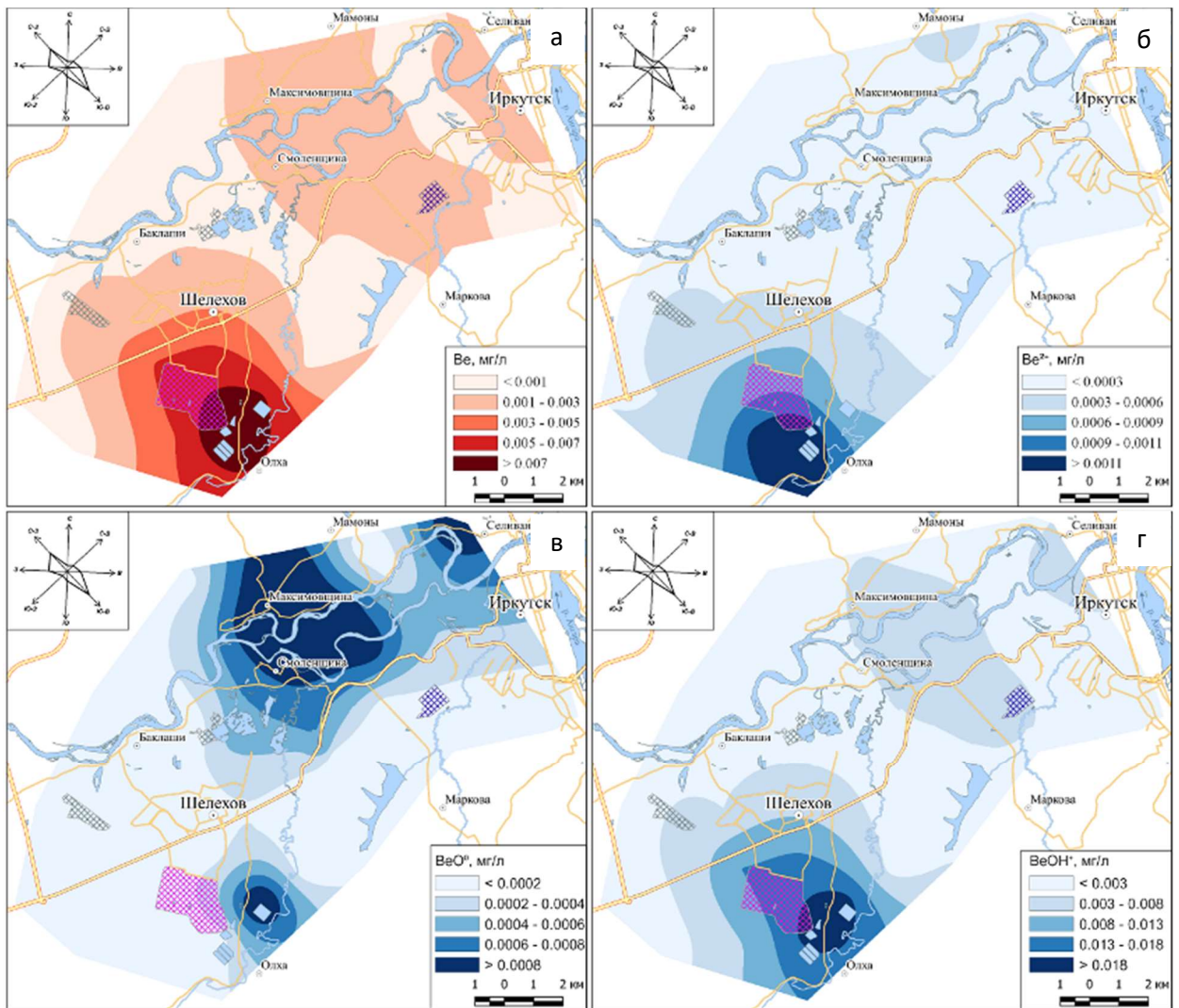
Новый подход к интерпретации результатов физико-химического моделирования методами геоинформационных систем отличается следующими особенностями. Результаты расчетов анализируются путем отбора множества сочетаний полученных

данных о содержаниях компонентов в природных средах, наиболее полно характеризующих установившееся в системе химическое равновесие. Ключевой операцией является выбор достаточного числа форм существования токсичных элементов в природных водах, почвах и растениях, с учетом корреляционных связей между их содержанием.

Моделирование распределения компонентов в зонах загрязнения позволило установить закономерности формирования в этих зонах геохимически когерентных ассоциаций токсичных элементов. Образ геохимического поля, который используется для интерпретации результатов геохимического картирования, формируется при использовании данных физико-химического моделирования в пространственной интерполяции.

Определены ассоциации элементов-идентификаторов главных источников загрязнения окружающей среды. Установлено, что для отдельных элементов (F, Be, Al) наблюдаются аномальные содержания в зонах исследования, формы их существования различны в зависимости от источника. Определены отличия загрязнения сельскохозяйственных районов, районов алюминиевой промышленности и предприятий теплоэнергетики. Установлены формы существования поллютантов (оксиды, гидроксиды, фториды, хлориды и другие комплексные соли), в которых они концентрируются в природных водах и почвах. Следовательно, можно заранее предсказать, какие вещества будут накапливаться в техногенных зонах, а какие выноситься за их пределы. Это позволяет определить миграционные способности токсичных соединений и рассчитать реальную техногенную нагрузку.

Физико-химическое моделирование процесса взаимодействия газопылеаэрозолей и снеговых вод показало, что Ni, Cu, Mn и Cr накапливаются в трудно растворимых формах, а формы F, Cd, Sr и Pb, независимо от источника загрязнения, хорошо растворимы в воде и выносятся из почв. Установлено, что уровень содержания F, Al, Be, Na и As, присутствующих в водных растворах и минеральных фазах, не представляет серьезной экологической проблемы для территорий, более чем на 6 км удаленных от Иркутского алюминиевого завода. Загрязнение окружающей среды таким токсичными элементами как F и Be в Иркутско-Шелеховском промышленном районе носит локальный характер. Это видно на Рисунке 14 на примере бериллия. Анализ пространственного распределения техногенной нагрузки в Иркутско-Шелеховском промышленном районе показал, что в настоящее время возникли устойчивые локальные геохимические аномалии, позволившие установить главные источники загрязнения.



а – Be (вал), б – Be²⁺, в – BeO⁰, г – BeOH⁺

Рисунок 14 – Схемы пространственного распределения содержания бериллия и его форм существования в районе ИркаЗа

Топливо-энергетический комплекс совместно с частным сектором поставляет в окружающую среду такие элементы как Si, Al, Fe, Mg, Mn, P, Zn, Cr, Cu, Ca, Sr, в основном, в виде твердых аэрозолей. Выбросы Иркутского алюминиевого завода отличаются высокими содержаниями Al, As, Ni, F, Cd, Be. Снеговым водам зоны воздействия ИркаЗ свойственны высокие содержания Na, F, Be, Li, Ni, Al, As.

Физико-химические модели позволили определить формы существования компонентов газопылевых выбросов в растворе и твердых фазах, которые способны накапливаться в почвах. Согласно данным термодинамических расчетов наиболее распространенными формами F являются фторапатит и флюорит (CaF₂, AlF₃). В водном растворе преобладают комплексные ионы (Al(OH)₂F⁰, AlF²⁺, AlF₂⁺, AlF₄⁻), их высокая концентрация в почвенных растворах обусловлена присутствием легкорастворимых

фторидов (NaF, KF, NH₄F) в газопылевых выбросах. Количество глинистых минералов также оказывает большое влияние на распределение F в почвенном профиле.

В результате моделирования процессов взаимодействия техногенных выбросов с почвой выявлено, что в почвах, подверженных воздействию ИркаЗа, способно закрепится 70-90 % от суммарного количества F и Na, выпавших на дневную поверхность в течение года.

На основе валового химического состава почвы рассчитан компонентный состав водных растворов, стехиометрические формулы гумусовых веществ и кристаллохимические формулы слоистых минералов почв, образующихся в результате воздействия газопылевых выбросов алюминиевого производства. Полученные результаты позволят детально исследовать изменение состава гумусовых веществ под воздействием промышленных фторсодержащих выбросов.

3.2.2 Физико-химическое моделирование взаимодействия почв и техногенных отложений с природными водами (месторождение Шаабет-Эль-Хамра, Алжир)

Объектом исследования является территория вблизи горно-обогатительного комбината, расположенного в северо-восточной части Алжира неподалеку от города Айн Азель. С 1978 г. сырьем для него служила свинцово-цинковая руда месторождения Херзет Юсеф, эксплуатация которого была прекращена в 1991 г. С 1991 по 1994 г. и с 2005 г. по настоящее время на обогащение поступает цинковая руда месторождения Шаабет-эль-Хамра, представленная в основном сфалеритом, пиритом, марказитом и галенитом.

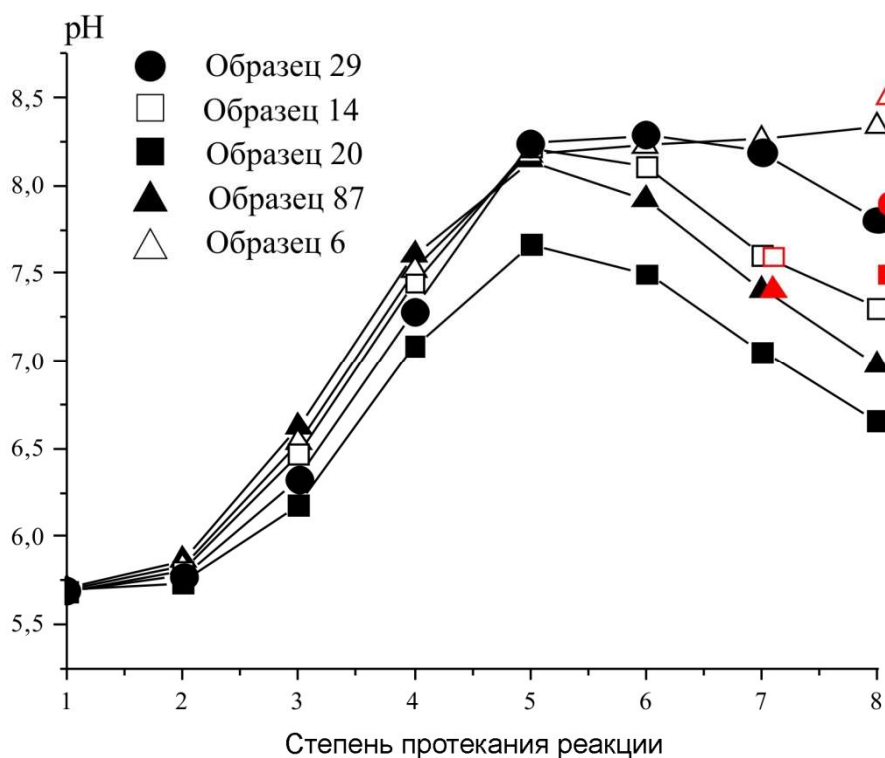
Отходы предприятия, содержащие тяжелые металлы, складированы на открытом воздухе. Всего к 2016 г. было накоплено около 2 160 000 т твердых отходов, которые образуют отвалы площадью 7.2 га.

Для адекватной оценки состояния окружающей среды необходимы знания не только о валовых концентрациях химических элементов-загрязнителей, но и характеристика их подвижности и доступности для живых организмов, т.е. сведения о формах их нахождения. Методом последовательной экстракции экспериментально были определены три подвижные формы основных токсикантов - Zn, Pb и Cd: (1) водорастворимая; (2) слабо сорбированная (ионообменная); (3) окисляемая и связанная с карбонатами [41]. Установлено, что наиболее подвижные формы (водорастворимая и ионообменная) характерны для кадмия. Экспериментальное моделирование сложных природных процессов неизбежно связано с их упрощением, поскольку в лабораторных условиях невозможно воспроизвести все многообразие компонентов и фаз природных систем и адекватно отразить время протекания процессов в естественных условиях.

Альтернативным методом исследования геохимических процессов является термодинамическое моделирование.

В данной работе для проведения моделирования применен программный комплекс «Селектор», первая версия которого была создана в 70-х гг. прошлого века в ИГХ СО РАН [42], [43]. Термодинамическое моделирование взаимодействия вод атмосферных осадков с почвами и техногенными отложениями было проведено для пяти зон исследуемой территории различной степени загрязненности, отличающихся по химическому и минеральному составу.

На Рисунке 15 приведен график изменения значений рН в зависимости от степени взаимодействия атмосферных осадков с твердой фазой. Для сравнения показаны экспериментально определенные значения рН водной вытяжки из проб.



Черные символы – рассчитанные величины рН, красным цветом выделены экспериментально определенные величины.

Рисунок 15 – Моделирование изменения рН

Пробы могут быть разделены на три группы. Первая группа – это наименее загрязненные пробы 6 и 29, отобранные в предгорьях и на сельскохозяйственной территории. Они практически не содержат в своем минеральном составе сульфидов и поэтому не подвергаются окислению при взаимодействии с растворами. Для них экспериментально измеренное значение рН хорошо согласуется с результатом расчета на последнем шаге моделирования. Вторая группа – пробы, отобранные в точках 14 и 87-1,

которые испытывают существенное техногенное влияние – это территория завода и старых отвалов. Для этой группы хорошее согласие расчетных и экспериментальных значений рН наблюдается на 7 шаге моделирования, а дальше расчетный график идет заметно ниже. Очевидное объяснение – наличие в исходном минеральном составе сульфидов (пирит, марказит, сфалерит), которые при взаимодействии с раствором окисляются, что приводит к подкислению, т.е. к понижению рН. Можно сказать, что эти две пробы по своему минеральному составу заметно дальше от состояния равновесия, чем пробы 6 и 29. Наконец, проба 20-1 (участок сброса жидких отходов) наиболее далека от равновесного состояния, что хорошо видно из Рисунка 15. В этой пробе присутствует большое количество сульфидных минералов и расчет равновесного состава системы в окислительных условиях приводит к очень сильному подкислению среды в результате их окисления. В результате расчетный график для этой пробы на рисунке 5 идет заметно ниже остальных и ни на одном шаге моделирования не совпадает с экспериментально измеренной величиной рН.

Результатом моделирования являются не только рН, концентрации и формы нахождения химических элементов в растворе, но и состав и массы осаждающихся твердых фаз, т.е. вторичных минералов. Рассчитав сумму масс всех образовавшихся фаз и долю каждой из них (в мас. %), мы можем получить для каждой пробы минеральный состав, соответствующий состоянию термодинамического равновесия. Этот состав приведен в Таблице 8, где его можно сравнить с реальным минеральным составом, определенным экспериментально методом РФА.

Таблица 8 – Сравнение состава почв и техногенных осадков по данным РФА и ФХМ

№ точки	Локация	pH	Минеральный состав по данным РФА (мас.%)	Равновесный минеральный состав по результатам моделирования (мас. %)
6	Пастбище, предгорье	8.5	доломит – 65 кварц – 3 мусковит и/или иллит – 23 каолинит – 9	доломит – 58 кальцит – 3 мусковит – 23 каолинит – 9 талк – 4 гетит – 3 родохрозит – <1
14	Территория завода	7.6	кальцит – 21 доломит – 42 кварц – 17 мусковит и/или иллит – 8 каолинит – 4 гипс – 2 сфалерит -1 смитсонит – 1 церуссит – <1	кальцит – 43 доломит – 3 мусковит – 9 каолинит – 5 талк – 30 гетит – 9 барит – <1
20-1	Площадка сброса жидких отходов	7.5	кальцит – 4 доломит – 47 кварц – 7 мусковит и/или иллит – 11 каолинит – 3 гипс – 2 сфалерит – 12 пирит – 2 марказит – 6 смитсонит – 4 церуссит – 2	мусковит – 19 каолинит – 5 гидроксилапатит – 51 талк – 14 гетит – 10 SiO ₂ аморф. – <1
29	Пашня	7.9	кальцит – 29 доломит – 12 кварц – 30 мусковит и/или иллит – 12 каолинит – 7 полевои шпат – 10 сфалерит – <1 пирит – <1	кальцит – 32 SiO ₂ аморф. – 26 мусковит – 12 мезолит – 18 талк – 8 гетит – 3 родохрозит – <1
87-1	Отвалы	7.4	доломит – 90 гипс – 4 пирит – 3 марказит – 2 кварц – <1	доломит – 91 гетит – 9 барит – <1

Термодинамическое моделирование позволило прогнозировать изменение минерального состава почв и техногенных отложений при условии их контакта с водами атмосферных осадков и оценить потенциально возможное загрязнение грунтовых вод. Для наименее загрязненных почв, не содержащих неокисленных сульфидных минералов, расчетный минеральный состав оказался весьма близок к определенному методом РФА фазовому составу. Для техногенных отложений или загрязненных почв равновесный минеральный состав существенно отличается от экспериментального – содержащиеся в них сульфиды окисляются с образованием кислых дренажных вод, это приводит к растворению карбонатов и появлению гипса. Прогноз потенциального перехода основных поллютантов

в водорастворимые формы позволяет сделать вывод, что на исследуемой территории следует опасаться в первую очередь загрязнения природных вод кадмием и, возможно, свинцом, т.к. цинк и железо осаждаются в виде малорастворимых вторичных минералов, и это препятствует их накоплению в водах [44].

3.3 Физико-химические особенности флюидов, сформировавших апогипербазитовые и апокарбонатные нефриты

В наиболее крупной в России Сибирской нефритоносной провинции обнаружены месторождения двух формационных типов – апогипербазитовый и апокарбонатный. Их тела формируются на контактах серпентинизированных пород и доломитовых мраморов с алюмосиликатными породами. Задача состоит в том, чтобы установить факторы, контролирующие единообразие минералогических типов нефритов различного генезиса – состав гидротермального раствора и P–T условия процесса.

Согласно запланированным на 2021 г. работам, подготовлены исходные данные для двух физико-химических моделей образования нефрита – апокарбонатного и апогипербазитового. Определены вероятные минеральные парагенезисы в метасоматических зональностях и особенности компонентного состава гидротермальных растворов для этих типов месторождений [45]. Разработана рабочая блок-схема процесса и по ней подготовлена многорезервуарная физико-химическая модель.

Это позволит, в отличие от предшествующих работ, определить составы флюидов и интенсивность метасоматического процесса, то есть, дать количественную оценку массопереноса, а также численно оценить влияние летучих компонентов на метасоматическую зональность. Подготовленные физико-химические модели процесса нефритообразования будут подтверждены полевыми исследованиями.

Физико-химическое моделирование позволит определить соотношение масс взаимодействующих пород, необходимое количество флюида и относительное время его взаимодействия, предсказать, что произойдет с нефритовой жилой, если метасоматоз будет растянут во времени. В дальнейшем по известной метасоматической зональности можно будет реконструировать относительный возраст месторождения, массы перемещенных веществ и установить роль глубинных (эндогенных) источников летучих компонентов, а также определить, почему, несмотря на широкую распространенность и протяженность контактов гипербазитов и габбро, гранитов и доломитов, месторождения нефритов относительно редки, малоразмерны и уникальны по химическому составу.

Главным фактором, контролирующим образование спутано-волокнистой структуры тремолитов, является шоковое увеличение давления в скарнах за счет серпентинизации.

Вероятно, поэтому в родингитах, где температура ниже, а давление не испытывает резких изменений, тремолит не образует характерной для нефритов спутанно-волокнистой структуры. Это предположение будет проверено моделированием процесса формирования нефритсодержащих скарнов с ограничением на объем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения проекта получены следующие основные результаты.

По результатам экспериментов при 450 °С и 1 кбар в растворах на основе хлорида аммония установлено влияние фугитивности серы (fS_2) на коэффициенты распределения и сокристаллизации основных металлических изоморфных примесей в сфалерите. Увеличение $D_{Me/Zn}$ с падением fS_2 отмечается для Fe и Co и, в небольшой степени, для Mn. Последний становится при низкой fS_2 совместимым в сфалерите, что позволяет объяснить образование в различных природных сульфидных проявлениях высокомарганцовистых сфалеритов и вюртцитов. Содержания Pd составили 330-460 ppm при железистости сфалерита от 0.05 до 2.55 мас. % Fe. Коэффициент сокристаллизации $D_{Pd/Zn} = 80 \pm 30$ для изученных условий относительно высокой летучести серы ($\sim 10^{-2}$ бар) показывает, что Pd, возможно, является высоко когерентным элементом в сфалерите.

Установлено, что наполнение полостей клатрасилов определенными ион-радикалами может быть задано условиями отжига кристаллов. На примере S-содалита показано, что буферирование активностей S_2 и SO_2 в области низких значений и условия последующего отжига обеспечивают тонкую настройку анион-радикального состава. На этом принципе может быть основано создание образцов сравнения для изучения полисульфидных ион-радикальных форм серы спектроскопическими методами.

На примере нетипичного образца высокосернистого лазурита из Прибайкалья, с помощью комплекса современных методов впервые показано, что роль видообразующего компонента в минерале может принадлежать ион-радикалу. В лазурите это трисульфидный анион-радикал, являющийся синим хромофором. Идеализированная формула высокосернистого лазурита $Na_7Ca(Al_6Si_6O_{24})(SO_4)^{2-}S_3^- \cdot H_2O$ утверждена Комиссией ММА 2 марта 2021 г.

На примере природного образца чистого кварцита (так называемого суперкварцита), прошедшего механоактивацию и последующую термическую или гидротермальную обработку, показано образование высоко дефектного слоя с хаотическим или упорядоченным расположением дислокаций. Их плотность ($0.5-12.4 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$) определяет химическую активность слоя. Для пирита более характерно насыщение дефектами объема частиц, что приводит к понижению температуры его разложения и превращения в пирротин. Полученные результаты перспективны для практического применения в технологических цепочках получения высокочистых кварцевых концентратов, а также оценке эффективности традиционных и разработке новых методов обогащения и извлечения

наноразмерных форм благородных металлов из упорных руд и концентратов на основе свойств наноструктурированной синтетической породы.

Получены новые данные о структурно-неупорядоченных наночастицах Pd_xP на углеродистом носителе (сibunит), позволившие предложить эту систему в качестве эффективного катализатора при производстве пероксида водорода антрахиноновым методом. По выходу H₂O₂ (96%) новый катализатор превосходит известные ранее композиции Pd/C, Pd/Al₂O₃.

Впервые детально изучен состава микровключений и примесей в сульфидных минералах крупного золоторудного месторождения Наталкинское (Северо-Восток России). Установлено, что сульфиды из вкрапленных и прожилково-вкрапленных руд раннего метаморфогенного этапа минерализации содержат включения, в основном, нерудных минералов и практически не имеют примесей. Для сульфидов прожилково-жилвных и жилвных руд более поздних продуктивных стадий гидротермального этапа характерно большое количество включений и примесей. Показано, что качественный и количественный состав микровключений и примесей в сульфидных минералах золоторудного месторождения Наталкинское тесно связан с последовательностью и условиями формирования рудной минерализации и может служить эффективным критерием оценки ее продуктивности.

Бриолитохимические исследования в вершине водотока I порядка, дренирующего рудные зоны Ag-Pb месторождения Гольцовое (Пестринская рудообразующая система, Северо-Восток России) показали эффективность их использования при проведении площадных съемок по потокам рассеяния, не только при поисках Au-Ag, но и при поисках Ag-Pb минерализации. Подтвердилась универсальность разработанного бриолитохимического метода поисков руд, основанного на отборе проб мхов, совместно с тонкой фракцией аллювия, удерживаемого моховой подушкой, в вершинах водотоков, там, где рыхлые отложения отсутствуют.

Термодинамическое моделирование условий формирования золоторудной минерализации на месторождении Сухой Лог (Вост. Сибирь) с помощью ПК Селектор-С показало, что на стадии прогрессивного метаморфизма, при P ~ 3 кбар и T > 360 °C, Au в самородной форме рассеяно во вмещающих породах. При раскрытии системы, связанном с тектоническим срывом и снижением давления и температуры, образуется флюид с содержанием рудных элементов, соответствующих наблюдаемому в газовой-жидких включениях в минералах сульфидно-кварцевых прожилков. С образованием зон трещиноватости температура и давление снижаются до 210 °C и 0.5 кбар, и Au переходит в самородное состояние, отлагаясь совместно с кварцем, кальцитом, доломитом, сульфидами (пиритом, галенитом, аргентитом и др.). Образование рудообразующего флюида,

равновесного с вмещающими сланцами, подтверждает концепцию формирования месторождения за счет ресурса вмещающих черносланцевых толщ, без участия глубинных источников золота. При взаимодействии гидротермального раствора с минерализованными сланцами содержание золота во флюиде составляет от 1.25×10^{-7} (флюид/порода = 1/10, 360 °С, 1500 бар) до 3.26×10^{-7} (1/5, 360 °С, 3000 бар) моль/ кг H₂O.

Методом регрессионного анализа с учетом погрешности исходных данных (весов) впервые рассчитаны термодинамические свойства щелочных орто- и дигерманатов, не изученных экспериментально. Эти величины могут быть использованы в физико-химических моделях расплавов, как аналогов магматических силикатных расплавов. Предложенный способ расчета позволяет с удовлетворительной точностью определять термодинамические свойства германатов и может быть использован для расчета свойств щелочных силикатов, боратов и сульфатов. Отклонения расчетного значения энтальпии образования германатов от интервала литературных данных не более 5%, в среднем 2.2%, расчетные величины энтропии в большинстве случаев находятся в пределах погрешности литературных данных.

Показано, что сочетание методов геоинформационных систем и физико-химического моделирования позволяет определить формы миграции и накопления наиболее опасных веществ, оценить динамику изменения состояния окружающей среды и открывает новые возможности геоэкологического мониторинга. Определены ассоциации элементов-идентификаторов главных источников загрязнения окружающей среды в Иркутско-Шелеховском промышленном районе. Для отдельных элементов (F, Be, Al) наблюдаются аномальные содержания в зонах исследования, формы их существования различны в зависимости от источника. Физико-химическое моделирование показало, что Ni, Cu, Mn и Cr накапливаются в трудно растворимых формах, а формы F, Cd, Sr и Pb, независимо от источника загрязнения, хорошо растворимы в воде и выносятся из почв. Установлено, что уровень содержания F, Al, Be, Na и As, присутствующих в водных растворах и минеральных фазах, не представляет серьезной экологической проблемы для территорий, более чем на 6 км удаленных от Иркутского алюминиевого завода. Загрязнение окружающей среды таким токсичными элементами как F и Be носит локальный характер.

В результате моделирования на ПК Селектор экогеохимической обстановки вблизи ГОКа, перерабатывающего цинковую руду месторождения Шаабет-Эль-Хамра (Алжир), представлен прогноз потенциального перехода основных поллютантов в водорастворимые формы, который позволяет сделать вывод, что на исследуемой территории следует опасаться в первую очередь загрязнения природных вод кадмием и, возможно, свинцом,

т.к. цинк и железо осаждаются в виде малорастворимых вторичных минералов, и это препятствует их накоплению в водах.

В плане установления факторов, контролирующих единообразие минералогических типов нефритов различного генезиса (состав гидротермального раствора и P–T условия процесса), подготовлены исходные данные для двух физико-химических моделей образования нефрита – апокарбонатного и апогипербазитового. Определены вероятные минеральные парагенезисы в метасоматических зональностях и особенности компонентного состава гидротермальных растворов для этих типов месторождений, разработана рабочая блок-схема процесса и по ней подготовлена многорезервуарная физико-химическая модель.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Макеев А.Б., Таусон В.Л. О возможном генезисе некоторых политипов ZnS (по данным исследований сфалеритов Пай-Хоя) // Кристаллохимия и структурная минералогия / Сб. статей под ред. В.А.Франк-Каменецкого. Л.: Наука, 1979. – С. 18-25.
2. Pring A., Wade B., McFadden A., Lenehan C.E., Cook N.J. Coupled substitutions of minor and trace elements in co-existing sphalerite and wurtzite // Minerals. – 2020. – V. 10. – Art. 147.
3. Barre G., Truche L., Bazarkina E., Michels R., Dubessy J. First evidence of the trisulfur radical ion S_3^- and other sulfur polymers in natural fluid inclusions // Chem. Geol. – 2017. – V. 462. – P. 1-14.
4. Guo Q., Li S., Liu X., Lu H., Chang X., Zhang H., Zhu X., Xia Q., Yan C., Xia H. Ultrastable sodium-sulfur batteries without polysulfides formation using slit ultramicropore carbon carrier // Advanced Sci. – 2020. – 1903246. – P. 1-12.
5. Wujcik K.H., Pascal T.A., Pemmaraju C.D., Devaux D., Stolte W.C., Balsara N.P., Prendergast D. Characterization of polysulfide radicals present in an ether-based electrolyte of a lithium-sulfur battery during initial discharge using in situ X-ray absorption spectroscopy experiments and first-principle calculations // Adv. Energy Mater. – 2015. – V. 5. – No.16. – 1500285.
6. Giudice A.L., Angelici D., Re A., Gariani G., Borghi A., Calusi S., Giuntini L., Massi M., Castelli L., Taccetti F., Calligaro T., Pacheco C., Lemasson Q., Pichon L., Moignard B., Pratesi G., Guidotti M.C. Protocol for lapis lazuli provenance determination: evidence for an Afgan origin of the stones used for ancient carved artefacts kept at the Egyptian Museum of Florence (Italy) // Archaeol. Antropol. Sci. – 2017. – V.9. – P. 637-651
7. Van Loon A., Gambardella A.A., Gonzalez V., Cotte M., De Nolf W., Keune K., Leonhardt E., De Groot S., Gaibor A.N.P., Vandivere A. Out of the blue: Vermeer's use of ultramarine in Girl with a Pearl Earring // Heritage Sci. – 2020. – V. 8. – P. 2-18.
8. 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.
9. Makshakov A.S., Kravtsova R.G. Stream sediments of the Pestrinsk silver-bearing system (Northeastern Russia) // Minerals. – 2021. – V. 11. – No. 1. – Art. 65.
10. Koroleva O.N., Ivanova T.N. Raman spectroscopy of the structures of Li_2O-SiO_2 and Li_2O-GeO_2 melts // Russ. Metallurgy (Metally). – 2014. – № 2. – P. 140 – 146.

11. Просекин С.Н. Оценка техногенной нагрузки на урбанизированные территории Байкальского региона средствами геоинформационных систем и физико-химического моделирования // Дисс. канд. геол.-мин. наук. Иркутск, 2021. – 154 с.
12. 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.
13. Scott S.D., Barnes H.L. Sphalerite geothermometry and geobarometry // *Econ. Geol.* – 1971. – V. 66. – № 4. – P. 653-669.
14. Таусон В.Л., Чернышев Л.В. Экспериментальные исследования по кристаллохимии и геохимии сульфида цинка. Новосибирск: Наука, 1981. – 190 с.
15. Макеев А.Б. Изоморфизм марганца и кадмия в сфалерите. Л.: Наука, 1985. – 127 с.
16. Smagunov N., Tauson V., Lipko S., Babkin D., Pastushkova T., Belozerova O., Bryansky N. Partitioning and surficial segregation of trace elements in iron oxides in hydrothermal fluid systems // *Minerals.* – 2021. – V. 11. – № 1. – Art. 57.
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.
18. Tonkacheev D.E., Chareev D.A., Abramova V.D., Minervina E.A., Yudovskaya M.A., Tagirov B.R. Sphalerite as a matrix for noble, non-ferrous metals and semi-metals: a EPMA and LA-ICP-MS study of synthetic crystals // *Proc. 13th SGA Biennial Meeting on Mineral Resources in a Sustainable World, august 24-27, 2015, Nancy, France.* – 2015. – V.2. – P. 847 – 849.
19. Таусон В.Л., Сапожников А.Н., Шинкарева С.Н., Лустенберг Э.Е. Индикаторные свойства лазурита как представителя минерального семейства клатрасилов // *Доклады АН.* – 2011. – Т. 441. – № 6. – С. 800 – 805.
20. Qiu Z., Fan H.-R., Tomkins A.G., Brugger J., Etschmann B., Liu X., Xing Y., Hu Y. Insights into salty metamorphic fluid evolution from scapolite in the Trans-North China Orogen: Implications for ore genesis // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2021. – V. 293. – P. 256-276.
21. Pokrovski G., Kokh M.A., Desmaele E., Laskar C., Bazarkina E.F., Borisova A.Y., Testemale D., Hazemann J.-L., Vuilleumier R., Ferlat G., Saitta M. The trisulfur radical ion $S_3^{\cdot-}$ controls platinum transport by hydrothermal fluids // *PNAS.* – 2021. – V. 188. – № 34. – e2109768118.

22. 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 $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)(\text{S}_3)^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *Amer. Mineral.* – 2021. – V. 106. – № 2. – P. 226-234.
23. Dubosq R., Rogowitz A., Schweinar K., Gault B., Schneider D.A. A 2D and 3D nanostructural study of naturally deformed pyrite: assessing the links between trace element mobility and defect structures. *Contrib. Mineral. Petrol.* – 2019. - V.174. – art. 72.
24. Zhang K., Wang C., Bin D., Wang J., Yan B., Shiraishi Y., Du Y. Fabrication of Pd/P nanoparticle networks with high activity for methanol oxidation // *Catal. Sci. Technol.* – 2016. – V. 6. – P. 6441–6447.
25. Su W., Sun R., Ren F., Yao Y., Fei Z., Wang H., Liu Z., Xing R., Du Y. Graphene supported palladium-phosphorus nanoparticles as a promising catalyst for ethylene glycol oxidation. *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – V. 491. – P. 735–741.
26. Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Akimov V.V., Tauson V.L.; Milenkaya E.A., Schmidt F.K. Structurally disordered Pd-P nanoparticles as effective catalysts for the production of hydrogen peroxide by the anthraquinone method // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2021. – V.44. – P. 4586 – 4593.
27. Кравцова Р.Г., Макшаков А.С. Минералого-геохимические особенности магматических пород Омсукчанского прогиба и их связь с золото-серебряным и серебряным оруденением (Северо-Восток России) // *Петрология и геодинамика геологических процессов. Материалы XIII Всероссийского петрографического совещания (с участием зарубежных ученых). Иркутск (6–13 сент. 2021 г.). Иркутск: Изд-во Ин-та географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2021. – Т. 2. – С. 47–50.*
28. Кравцова Р.Г., Макшаков А.С., Куликова З.И., Павлова Л.А. Петро-геохимические особенности рудной минерализации золото-кварцевого месторождения Наталкинское (Северо-Восток России) // *Петрология и геодинамика геологических процессов. Материалы XIII Всероссийского петрографического совещания (с участием зарубежных ученых). Иркутск (6–13 сентября 2021 г.). Иркутск: Изд-во Ин-та географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2021. – Т. 2. – С. 51 – 55.*
29. Кравцова Р.Г., Макшаков А.С., Белозерова О.Ю., Татаринцов В.В. Микровключения и примеси в сульфидных минералах золоторудного месторождения Наталкинское (Северо-Восток России) по данным РСМА // *Байкальская молодежная научная конференция по геологии и геофизике. Материалы VI Всероссийской молодежной научной конференции. Улан-Удэ – Горячинск (23–27 августа 2021 г.). Научное электронное издание. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2021. – С. 59 – 62.*

30. Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // J. Nat. Chem. Lab. Indust. –1988. – V.60 . – P. 27 – 121.
31. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The properties of gases and liquids. – N.Y.: McGraw-Hill Book Company, 1977. – 592 p.
32. Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W, Bird D.K. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals // Amer. J. Sci. – 1978. – V. 278A. – P.1-229.
33. Akinfiyev, N. N., Zotov, A. V. Thermodynamic description of chloride, hydrosulphide, and hydroxide complexes of Ag(I), Cu(I), and Au(I) at temperatures of 25 – 500 °C and pressures of 1– 2000 bar // Geochemistry International. – 2001. – V. 39. – № 10. – P. 990 – 1006.
34. Немеров В.К. Геохимическая специализация позднедокембрийских черносланцевых толщ Байкало-Патомского нагорья: Автореф. дис. канд. геол.-мин. наук. – Иркутск, 1989. – 19 с.
35. Немеров В.К., Спиридонов А.М., Развозжаева Э.А., Матель Н.Л., Будяк А.Е., Станевич А.М. Основные факторы онтогенеза месторождений благородных металлов суходожского типа // Отечественная геология. – 2005. – № 3. – С. 17 – 24.
36. Yudovskaya M.A., Distler V.V., Prokofiev V.Y., Akinfiyev N.N. Gold mineralization and orogenic metamorphism in the Lena Province of Siberia as assessed from Chertovo Koryto and Sukhoi Log deposits // Geoscience Frontiers. – 2016. – V. 7. – № 3. – P. 453 – 481.
37. Mysen B.O., Richet P. Silicate glasses and melts, properties and structure. – Amsterdam: Elsevier, 2005. – 544 p.
38. Henderson S., Wang H.M. Germanium coordination and the germanate anomaly // Eur. J. Mineral. – 2002. – № 14. – P. 733 – 744.
39. Тупицын А.А., Мухетдинова А.В., Бычинский В.А. Подготовка термодинамических свойств индивидуальных веществ к физико-химическому моделированию высокотемпературных технологических процессов. – Иркутск: ИГУ, 2009. – 303 с.
40. Просекин С.Н., Бычинский В.А., Чудненко К.В. Особенности состава атмосферных аэрозолей в районах промышленного воздействия, оценка наземных источников: новый подход // Наукосфера. – 2021. – №2 (2). – С.16 – 23.
41. Омара Р., Чарыкова М.В., Волина О.В., Фокина Е.Л. Подвижные формы Zn, Pb и Cd в почвах и осадках на месторождении Шаабет-Эль-Хамра, Алжир // Записки РМО. – 2020. – Т.149. – № 3. – С. 143 – 157.
42. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. – Новосибирск: Наука, 1981. –247 с.

43. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программы, приложения. – Новосибирск: Изд-во “Гео”, 2010. – 287 с.

44. Bychinsky V., Charykova M., Omara R. Geochemical modeling of soils and technogenic sediments interactions with natural waters using SELECTOR software (Chaabet-el-Hamra mine, Algeria) // *Geochemistry, Chemie der Erde*. – 2021. – V. 81. – No. 4. – 125799.

45. Филиппова А.А., Мехоношин А.С., Бычинский В.А., Чудненко К.В. Физико-химические особенности флюидов, сформировавших апогипербазитовые и апокарбонатные нефриты // *Изв. Томского политех. Ун-та*. - 2021.– Т. 332. – № 3. – С. 168 – 178.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Перечень статей, опубликованных по тематике проекта в 2021 г. в соответствии с государственным заданием

1 В журналах I и II квартилей по Web of Science/Scopus

1. Makshakov A.S., Kravtsova R.G. Stream sediments of the Pestrinsk silver-bearing system (Northeastern Russia) // Minerals. – 2021. – V. 11. – No. 1. – Art. 65.
DOI: 10.3390/min11010065.
2. Smagunov N., Tauson V., Lipko S., Babkin D., Pastushkova T., Belozerova O., Bryansky N. Partitioning and surficial segregation of trace elements in iron oxides in hydrothermal systems // Minerals. – 2021. – V.11. – No. 1. – Art. 57.
DOI: 10.3390/min11010057.
3. 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 $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)(\text{S}_3)^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // Amer. Mineral. – 2021. – V. 106 – No.2. – P. 226-234.
DOI: 10.2138/am-2020-7317 .
4. Koroleva O.N., Bychinsky V.A., Tupitcyn A.A. Thermodynamic modelling of $\text{M}_2\text{O}-\text{SiO}_2(\text{M} - \text{Li, Na, K})$ melts as applying to mixed alkali systems // J. Non-Cryst. Solids. – 2021. – V. 57. – Art. 121065. DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2021.
5. Grushko I.S., Bychinskii V.A., Chudnenko K.V. Physicochemical simulation of the melting process of silicon-containing waste from the energy complex // Journal of the Minerals Metals & Materials Society (JOM). – 2021. – V. 73. – No. 10. – P. 3000-3009. DOI: 10.1007/s11837-021-04820-w.
6. Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Akimov V.V., Tauson V.L.; Milenkaya E.A., Schmidt F.K. Structurally disordered Pd-P nanoparticles as effective catalysts for the production of hydrogen peroxide by the anthraquinone method // Eur. J. Inorg. Chem. – 2021. – V. 44. – P. 4586-4593. DOI: 10.1002/ejic.202100712.

2 В журналах III и IV и без квартиля по Web of Science/Scopus

1. Bychinsky V., Charykova M., Omara R. Geochemical modeling of soils and technogenic sediments interactions with natural waters using SELECTOR software (Chaabet-el-Hamra mine, Algeria) // Geochemistry; Chemie der Erde. – 2021. – V. 81. – No.4 – 125799. DOI: 10.1016/j.chemer.2021.125799.
2. Лесничая М.В., Жмурова А.В., Сапожников А.Н. Синтез и характеристика водорастворимых арабиногалактан - стабилизированных наночастиц теллурида висмута //

Журнал общей химии. – 2021. – Т. 91. – № 7. – С. 1120-1129. DOI: 10.31857/S0044460X21070167 (англ. DOI: 10.1134/S1070363221070161).

3. Opekunov A.Y., Opekunova M.G., Janson S.Y., Bychinskii V.A., Somov V.V., Kukushkin S.Y., Papryan E.E. Mineral and geochemical characteristics of soils and bottom sediments in the area affected by mining dumps (a case study of the Sibay ore deposit) // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2021. – V. 817. No.1: 012078 (21.07.2021). 9th International Symposium on Steppes of Northern Eurasia, Orenburg, 7 - 11 June 2021, 170871. DOI: 10.1088/1755-1315/817/1/012078.

4. Филиппова А.А., Мехоношин А.С., Бычинский В.А., Чудненко К.В. Физико-химические особенности флюидов, сформировавших апогипербазитовые и апокарбонатные нефриты // Изв. Томского политех. Ун-та. – 2021. – Т. 332. – № 3. – С. 168-178. DOI: 10.18799/24131830/2021/3/3112.

5. Сапожников А.Н., Чуканов Н.В., Шендрик Р.Ю., Вигасина М.Ф., Таусон В.Л., Липко С.В., Белаковский Д.И., Левицкий В.И., Суворова Л.Ф., Иванова Л.А. Лазурит: подтверждение статуса минерального вида с формулой $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)\text{S}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и новые данные // Зап. РМО. – 2021. – Т.150. – № 4. – С. 92-102. DOI: 10.31857/S0869605521040055.

6. Alokla R., Chuvashova I.S., Rasskazov S.V., Oshchepkova A.V., Fileva T.S. Identifying clay minerals from upper cenozoic strata in barguzin valley of the baikal rift zone // Geology and Mineral Resources of Siberia – 2021. – № 2. – P. 68-80. DOI: 10.20403/2078-0575-2020-2-68-80.

3 Прочие публикации

1. Просекин С.Н., Бычинский В.А., Чудненко К.В. Особенности состава атмосферных аэрозолей в районах промышленного воздействия, оценка наземных источников: новый подход // Наукосфера. – 2021. – №2(2). – С.16-23. DOI: 10.5281/zenodo.4549685.

2. Акимов В.В. Структурно-химические свойства механически активированных суперкварцитов Восточного Саяна и влияние на них термической ($T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$) и гидротермальной ($T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ кбар}$) обработок // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2021, 25-26 мая 2021 г). М.: ГЕОХИ РАН, 2021. – 4 с.

3. Акимов В.В., Просекин С.Н. Физико-химическое моделирование природных и химико-технологических наносистем с помощью компьютерной технологии «Селектор» // Материалы XIII Всероссийского петрографического совещания (с участием зарубежных

ученых). 6–13 сентября 2021 г. – Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2021. – Т. 1. – С.23-26.

4. Артименко М.В. Термодинамическое равновесие Al_2SiO_5 полиморфов в тройной точке // Материалы XIII Всероссийского петрографического совещания (с участием зарубежных ученых). 6–13 сентября 2021 г. – Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2021. – Т. 1. – С.40-41.

5. Смагунов Н.В., Таусон В.Л., Липко С.В. Типохимизм магнетита: распределение и формы нахождения элементов-индикаторов. Материалы XIII Всероссийского петрографического совещания (с участием зарубежных ученых). 6-13 сентября 2021 г., Иркутск, изд-во Института географии им. В.Б.Сочавы СО РАН, 2021. – Т. 3. – С. 73-76.

6. Просекин С.Н., Знаменская Т.И., Бычинский В.А. Физико-химические особенности изменения гумуса под воздействием техногенных аэрозолей // Байкальская молодежная научная конференция по геологии и геофизике. Материалы VI Всероссийской молодежной научной конференции, посвященной памяти академика Н.Л. Добрецова (23–27 августа 2021 г., Улан-Удэ – Горячинск): электрон. вариант. Улан-Удэ, Изд. БНЦ СО РАН, 2021. – С. 81 – 84.

7. Кравцова Р.Г., Макшаков А.С., Белозерова О.Ю., Татаринев В.В. Микровключения и примеси в сульфидных минералах золоторудного месторождения Наталкинское (Северо-Восток России) по данным РСМА // Байкальская молодежная научная конференция по геологии и геофизике: мат-лы VI Всерос. Молодеж. науч. конф., посвящ. памяти академика Н.Л. Добрецова (23–27 августа 2021 г., Улан-Удэ – Горячинск): электрон. вариант. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2021. – С. 59–62.

8. Шендрик Р.Ю., Канева Е.В., Радомская Т.А., Богданов А.И., Сапожников А.Н., Чуканов Н.В., Логинова П.С. Спектроскопия синих хромофоров S_3^- и $(CO_3)^-$ в минералах // Минералы: строение, свойства, методы исследования, 2021. – № 12. – С. 169.

9. Кравцова Р.Г., Макшаков А.С. Минералого-геохимические особенности магматических пород Омсукчанского прогиба и их связь с золото-серебряным и серебряным оруденением (Северо-Восток России) // Петрология и геодинамика геологических процессов: Материалы XIII Всероссийского петрографического совещания (с участием зарубежных ученых). 06–13 сент. 2021 г., Иркутск. Иркутск: Изд-во Ин-та географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2021. – Т. 2. – С. 47–50.

10. Кравцова Р.Г., Макшаков А.С., Куликова З.И., Павлова Л.А. Петро-геохимические особенности рудной минерализации золото-кварцевого месторождения Наталкинское (Северо-Восток России) // Петрология и геодинамика геологических процессов: Материалы XIII Всероссийского петрографического совещания (с участием зарубежных ученых). 06–13 сентября

2021 г., Иркутск. Иркутск: Изд-во Ин-та географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2021. – Т. 2. – С. 51–55.

11. Головных Н.В., Бычинский В.А., Шепелев И.И. Компьютерная физико-химическая модель спекания нефелиновой шихты с техногенными добавками // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: Материалы 26 Национальной научно-технической конференции 26-27 мая 2021 г. Екатеринбург: Изд. ООО “Типография ФортДиалог”, 2021. – С. 104-109.

12. Головных Н.В., Жижаев А.М., Шепелев И.И. Технологические особенности переработки техногенного алюминиевого сырья по способу спекания в составе нефелиновой шихты // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: Материалы 26 Национальной научно-технической конференции 26-27 мая 2021 г. Екатеринбург: Изд. ООО “Типография ФортДиалог”, 2021. – С. 109-113.

Показатели выполнения проекта в 2021 г.

Показатель	Значение показателя
1. Общее количество научных сотрудников – исполнителей	14
<i>в том числе:</i>	
академиков РАН	0
членов-корреспондентов РАН	0
докторов наук	3
кандидатов наук	10
молодых ученых (до 39 лет включительно)	6
2. Количество основных публикаций	
<i>в том числе:</i>	
рецензируемых монографий, энциклопедий (наличие ISBN)	0
глав в рецензируемых монографиях	0
статей, опубликованных по теме проекта в журналах, индексируемых в WoS Core Collection и (или) Scopus	12
статей, опубликованных по теме проекта в журналах, индексируемых только в РИНЦ	2
объектов интеллектуальной собственности (патентов и других РИД)	0
докладов в материалах конференций	10
3. Число защищенных диссертаций по теме исследования	
<i>в том числе:</i>	
кандидатских	1
докторских	0

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Список конференций, в которых участвовали исполнители в 2021 г.

1. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2021), 25-26 мая 2021 г. Москва, ГЕОХИ РАН (заочное – Акимов В.В.).
2. XIII Всероссийское петрографическое совещание (с участием зарубежных ученых), 6–13 сентября 2021 г. – Иркутск, ИГХ СО РАН, ИЗК СО РАН.
(Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Акимов В.В., Липко С.В., Артименко М.В., Кравцова Р.Г., Макшаков А.С. – устные и стендовые доклады).
3. Байкальская молодежная научная конференция по геологии и геофизике: VI Всероссийская молодежная научная конференция, посвященная памяти академика Н.Л. Добрецова (23–27 августа 2021 г., Улан-Удэ – Горячинск) (Макшаков А.С., Просекин С.Н.).
4. Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: 26 Национальная научно-технической конференция 26-27 мая 2021 г., Екатеринбург (on line – Бычинский В.А., Головных Н.В.).

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Копия Государственного задания на 2021 г. по данной теме–проекту

Численные значения коэффициентов распределения и сокристаллизации основных изоморфных элементов-примесей и примесей БМ в сфалерите в гидротермальных мультисистемах. Типы ион-радикалов полисульфидной серы в лазуритах и механизмы заполнения ими структурных полостей. Данные по свойствам и стабильности нанокатализатора на основе системы Pd-P на углеродистом носителе. Получение образцов наноструктурированной синтетической породы. Данные по особенностям распределения Au и Pt в рудах и минералах (арсенопирите, пирите) золоторудных месторождений Наталкинское, Дорожное, Дегдекан и Золотая речка, ФН Au и Pt, данные по особенностям орогенного самородного золота с повышенными содержаниями ЭПГ. Формы нахождения БМ, в первую очередь Au и Pt, в арсенопирите и пирите. Данные исследования форм и роли углерода и летучих (F, B, Cl, S) в формировании этих месторождений, ФН Au и сопутствующих элементов (ЭПГ, РЗЭ, Hg, Sb, As, Se, Te, Cu, Pb, Zn) в минералах. Термодинамические свойства щелочных борогерманатов и германосиликатов. Согласованные модели твердых растворов, включающие Au-Ag и металлы платиновой группы, моделирование процессов рудообразования с их участием. Состав и термодинамические параметры катагенных флюидов, являющихся носителем рудного вещества. Модель образования апокарбонатного нефрита и P, T - условия этого процесса. Модели для определения степени техногенной нагрузки на Иркутско-Шелеховский промышленный район.