

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

«26» января 2024 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

Протокол Ученого совета ИГХ СО РАН
№2 от 25 января 2024 г.

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


18.01.2024 г.

В.Л. Таунсон

Иркутск 2023

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

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

В.Л. Таусон 18.01.24г.

В.Л. Таусон (раздел 1, п.
1.1.1, введение, заключение)

Ответственные исполнители:

Ведущий науч. сотр.,
докт. химических наук

В.В. Акимов 18.01.24г.

В.В. Акимов (раздел 2, п.2.1,
раздел 3, п.3.2)

Старший науч. сотр., канд.
химических наук

Н.В. Смагунов 18.01.24г.

Н.В. Смагунов (раздел 1, п.
1.1.2)

Старший науч. сотр., канд.
химических наук

С.В. Липко 18.01.24г.

С.В. Липко (раздел 1, пп.
1.1.1, 1.2.1)

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

А.Н. Сапожников 18.01.24г.

А.Н. Сапожников (раздел 1,
пп.1.2.1,1.2.2)

Главный спец., докт.
химических наук

А.А. Тупицын 18.01.24г.

А.А. Тупицын (раздел 3, пп.
3.1,3.3)

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

Р.Г. Кравцова 18.01.24г.

Р.Г. Кравцова (раздел 2,
п.2.2.1)

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

А.С. Макшаков 18.01.24г.

А.С. Макшаков (раздел 2,
п.2.2.2)

Нормоконтроль

Т.Ю. Гармышева 18.01.24г.

Т.Ю. Гармышева

УДК 550.4:551.2 + 550.4:551.3

РЕФЕРАТ

Отчет 39 с., 1 кн., 12 рис., 1 табл., 24 источн., 3 прил.

ЭКСПЕРИМЕНТ, ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ, РАСПРЕДЕЛЕНИЕ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, РУДНЫЕ ПРОЦЕССЫ, СУЛЬФИДЫ, БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ, НАНОЧАСТИЦЫ, СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ СИЛИКАТЫ, РЕЦИКЛИНГ ОТХОДОВ, ПРОИЗВОДСТВО АЛЮМИНИЯ, КАТАЛИЗАТОРЫ

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.

Выполнены обобщение и анализ распределения и сокристаллизации элементов в гидротермальных рудных системах с магнетитом, гематитом и сфалеритом. Показаны возможность получения воспроизводимых результатов в условиях мультисистемы, что повышает эффективность эксперимента, и соответствие поведения гетерогенных гидротермальных систем теоретической модели в условиях многокомпонентных твердой и флюидной фаз. В сложных случаях (пирит) получение корректных данных требует подбора оптимальных соотношений компонентов мультисистемы.

На примере нового минерала слюдянкаита из Прибайкалья впервые в качестве видообразующих компонентов алюмосиликатного минерала определены молекулы CO_2 и S_6 при подчинённом значении других форм серы. Минерал образовался в умеренных редокс-условиях, которые способствовали его полихромизму вследствие участия нескольких хромофоров одновременно.

Изучение поведения наночастиц (НЧ) Au в системе SiO_2 -(НЧ Au)-Cu-Fe-Se показало, что признаками участия НЧ Au в процессах образования руд могут быть структурные особенности золотин (параметр решетки, плотность дефектов упаковки и нанодвойников, форма частиц и форма функции их распределения по размеру). В природных условиях НЧ Au могут быть результатом эволюции поверхностных неавтономных фаз, обогащенных Au по сравнению с объемом кристаллов пирита и арсенопирита.

С использованием компьютерного ФХМ разработаны модели газоочистки и регенерации, позволяющие прогнозировать оптимальные режимы и параметры технологических процессов в использовании отходов производства алюминия.

Рассмотрен первый опыт применения нанокатализатора Pd-P на цеолите для прямого синтеза пероксида водорода.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| ПЕРЕЧЕНЬ ОПРЕДЕЛЕНИЙ, СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ..... | 6 |
| ВВЕДЕНИЕ..... | 8 |
| 1 Распределение и формы нахождения элементов в геохимических системах | 10 |
| 1.1 Коэффициенты распределения и сокристаллизации широкого круга элементов (включая стратегические металлы – благородные и РЗЭ) в минералах гидротермальных мультисистем..... | 10 |
| 1.1.1 Обобщение и анализ данных по магнетиту, гематиту и сфалериту..... | 10 |
| 1.1.2 Гидротермальные эксперименты в системах с пиритом..... | 13 |
| 1.2 Состояние и формы серы в «полиморфах» лазурита – новых минералах из Прибайкалья; структурный и химический типоморфизм лазурита..... | 14 |
| 1.2.1 Слюдянкаит – новый минерал группы содалита из Прибайкалья с нейтральными молекулами в структурных полостях: формы нахождения серы, условия образования..... | 14 |
| 1.2.2 Вклад открытия слюдянкаита в понимание природы модулированных кристаллических структур минералов семейства лазурита..... | 16 |
| 2 Экспериментальное моделирование формирования и эволюции наночастиц и других форм нахождения БМ; сопоставление с данными для орогенных золоторудных месторождений Северо-Востока РФ..... | 17 |
| 2.1 Строение и эволюция самородных форм БМ, механизмы агрегации нано- и микрочастиц..... | 17 |
| 2.2 Формы нахождения Au и условия образования крупных Au и Au-Ag месторождений Северо-Востока Р..... | 20 |
| 2.2.1 Тонкодисперсное золото в арсенопиритах и пиритах месторождения Наталкинское (Северо-Восток России)..... | 20 |
| 2.2.2 Возраст и изотопный состав золото-серебряных месторождений и рудопроявлений Эвенской группы (Охотско-Чукотский вулканогенный пояс, Северо-Восток России)..... | 21 |
| 3 Изучение физико-химических свойств и превращений вещества в системах, важных для технологических приложений..... | 23 |
| 3.1 Оценка термодинамических свойств кристаллических боратов щелочных металлов..... | 23 |

| | |
|---|----|
| 3.2 Первое применение палладий-фосфорных катализаторов в прямом синтезе пероксида водорода | 24 |
| 3.3 Моделирование процессов рециклинга отходов в производстве алюминия.... | 24 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 28 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ..... | 31 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А Перечень статей, опубликованных по тематике проекта в 2023 г. в соответствии с государственным заданием..... | 34 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б Показатели выполнения проекта в 2023 г..... | 38 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В Копия Государственного задания на 2023 г. по данной теме– проекту..... | 39 |

ПЕРЕЧЕНЬ ОПРЕДЕЛЕНИЙ, ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

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

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия

БМ – благородные металлы

ВИМС – вторично-ионная масс-спектрометрия

г/т – грамм на тонну (концентрация элемента)

ДУ – дефект упаковки

ИГУ – Иркутский государственный университет

ИКС – инфракрасная спектроскопия

Клатрасилы – силикаты с изолированными структурными полостями, содержащими клатратные группы

КО – криолитовое отношение (NaF/AlF_3)

КР – спектроскопия комбинационного рассеяния

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

МЭ – микроэлемент

НД – нанодвойники

НР – нанорасплавы

НТМ – несоразмерная трехмерная модуляция (структуры)

НЧ – наночастицы

ПНФ – поверхностные неавтономные фазы

ПЭМ ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

РЗЭ – редкоземельные элементы (англ. эквивалент - REE)

РСА – рентгеноструктурный анализ

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

УФ-ВС – ультрафиолет-видимая область (спектроскопия)

ФН – форма нахождения

ФХА – фазовый химический анализ

ФХМ – физико-химическое моделирование

ЭДС – энергодисперсионная спектрометрия

ЭП – элемент-примесь

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

Эскеборнит – CuFeSe_2

BSE – режим обратно рассеянных электронов

$D_{\text{TE/Fe}}$ – коэффициент сокристаллизации TE и Fe

$D^{s/aq}$ – коэффициенты распределения твердая фаза/раствор

En – энаргит, Cu_3AsS_4

f – фугитивности летучих компонентов (кислорода, серы, SO_2)

Heм – гематит

Mt – магнетит

pH – водородный показатель

Pу – пирит

Qtz – кварц, кварцит

Red/Ox – отношение восстановленных и окисленных форм (серы)

$\text{S}_2^{\cdot-}$, $\text{S}_3^{\cdot-}$ –ион-радикалы полисульфидной серы (точка обозначает неспаренный электрон)

TE – следовые элементы, микроэлементы (trace elements)

ВВЕДЕНИЕ

Выполненные в 2023 г. исследования проводились в русле планового задания (Приложение В) с учетом задач Программы развития ИГХ СО РАН и Стратегии научно-технического развития РФ. В настоящем отчете предпочтение отдано завершенным и опубликованным работам (Приложение А), а также материалам, принятым к публикации.

Описание результатов начинается с обобщения данных по моделированию распределения и сокристаллизации элементов-примесей в гидротермальных системах с такими важными для геохимии минералами-индикаторами как сфалерит, магнетит и гематит. Необходимость этих исследований вызвана тем, что в последнее время, благодаря применению новых аналитических методов, появилось большое количество данных по микроэлементному составу минералов и формам нахождения микроэлементов (trace elements, TE), но КПД их использования крайне низок ввиду отсутствия возможности перехода к составу минералообразующих флюидов и условиям образования минералов. Бесспорным лидером по числу работ, посвященных его примесному составу, является пирит. Это главный минерал многих гидротермальных и осадочных месторождений и один из ключевых индикаторов условий рудообразования. Кроме того, пирит является основным концентратором рудного золота, причина чего однозначно не установлена. Используемые для определения условий образования и диагностики генетического типа пирита приемы, основанные на содержаниях элементов-примесей и их соотношениях (Co/Ni и др.), до сих пор носят эмпирический характер и не имеют надежного теоретического и экспериментального обоснования. На этапе 2023 г. предпринята попытка исследования гидротермального роста кристаллов пирита и сокристаллизации примесей в условиях многокомпонентной системы.

Другая группа минералов, в которых важное значение приобретают анионные и молекулярные ФН, представлена модификациями лазурита, содалитоподобные структуры которых содержат крупные полости. Скаполит, содалит, гакманит, лазурит и другие минералы - «клатрасилы» (с закрытыми полостями в Al,Si-каркасе) подходят для получения информации о физико-химических условиях процессов минералообразования. Для характеристики химического состава лазурита предложен редокс-индекс, определяемый из данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) как соотношение восстановленных и окисленных форм серы: $Red/Ox = (S+S_2+\dots+S_n)/(SO_4+S_2O_3+SO_3)$ в общем случае или с вычетом SO_3 , если сульфит имеет поверхностную природу и пониженное значение энергии связи (~ 165 эВ для S $2p_{3/2}$). Зависимости редокс-индекса от фугитивности летучих (O_2 , SO_2 , S_2) получены

экспериментально [1]. В настоящем отчете описывается вновь открытый минерал слюдянкаит [2], условия его образования и значение для понимания происхождения структурных модуляций различного типа в модификациях лазурита [3].

В последнее время все более остро встают вопросы эволюции минеральных систем в направлении от нано- к мезо- и, наконец, микронных и более крупных размеров частиц рудного вещества. Современные теории рудообразования не исключают участия в переносе БМ при формировании крупных и/или гигантских гидротермальных месторождений БМ их наночастиц (НЧ) или нанорасплавов (НР). Поэтому актуальной задачей становится поиск следов участия НЧ или НР в этих процессах, определение доминирующей наночастицы (НЧ или НР) [4], механизмов их укрупнения до видимых в оптический микроскоп размеров. Эти вопросы рассматриваются на примере экспериментального изучения поведения НЧ Au в системе SiO_2 -(НЧ Au)-Cu-Fe-Se.

На примере арсенопирита и пирита крупного золоторудного месторождения Наталкинское (Северо-Восток РФ) проводилось изучение роли поверхностной формы Au и состава микрозолотин с целью подтвердить единый механизм накопления БМ сульфидами в гидротермальном процессе [5]. При этом применяется анализ разных размерных фракций минералов.

Включают отчет некоторые примеры изучения физико-химических свойств и превращений вещества в системах, важных для технологических приложений. Они касаются получения новых сведений о термодинамических функциях кристаллических боратов щелочных металлов – материалов, перспективных во многих областях науки и технологии, первого применения нового Pd-P нанокатализатора прямого синтеза H_2O_2 , оптимизирующего процесс синтеза, выработанных с применением компьютерного ФХМ оптимальных схем получения и использования попутных продуктов в процессах рециклинга отходов в производстве алюминия.

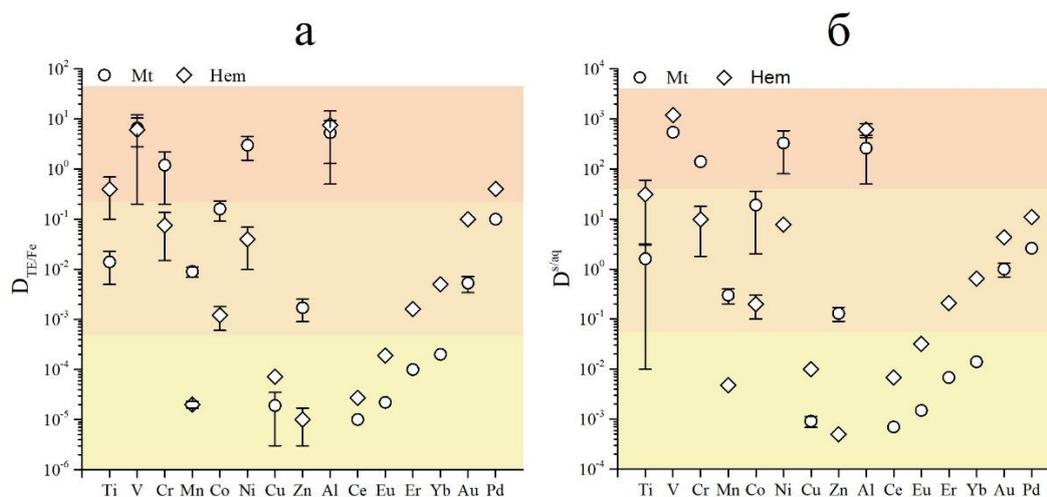
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1 Распределение и формы нахождения элементов в геохимических системах

1.1 Коэффициенты распределения и сокристаллизации широкого круга элементов (включая стратегические металлы – благородные и РЗЭ) в минералах гидротермальных мультисистем

1.1.1 Обобщение и анализ данных по магнетиту, гематиту и сфалериту

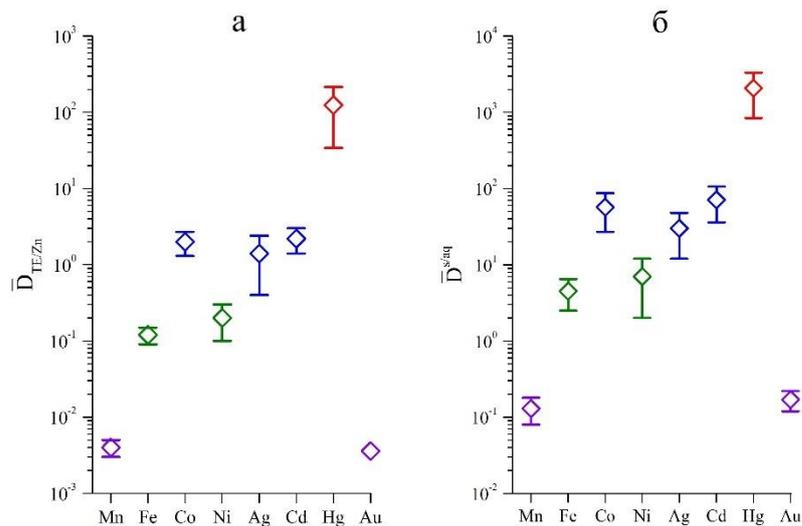
В плане работ по моделированию распределения типоморфных элементов-примесей в мультисистемах типа минерал-гидротермальный раствор обобщены результаты по коэффициентам распределения и сокристаллизации широкого круга элементов, включая РЗЭ и БМ, в магнетите, гематите и сфалерите [6]. Обобщенные данные представлены на Рисунках 1 и 2, схема экспериментальной установки – на Рисунке 3 (по [7]). Впервые обоснована возможность получения воспроизводимых результатов по распределению элементов в системе минерал-раствор при одновременном присутствии многих примесных элементов, что существенно повышает эффективность эксперимента.



а – коэффициент сокристаллизации микроэлемента (TE), б – коэффициент распределения TE/раствор.

Одинаковым цветом отмечены интервалы с близкими значениями коэффициентов.

Рисунок 1 – Коэффициенты сокристаллизации и коэффициенты распределения элементов-примесей в системах магнетит (гематит) – гидротермальный раствор при 450 °С и 1 кбар



а – коэффициент сокристаллизации микроэлемента,
 б – коэффициент распределения ТЕ/раствор.

Одинаковым цветом отмечены точки с близкими значениями коэффициентов.

Рисунок 2 – Коэффициенты сокристаллизации и распределения элементов-примесей в системе сфалерит – гидротермальный раствор при 450 °С и 1 кбар

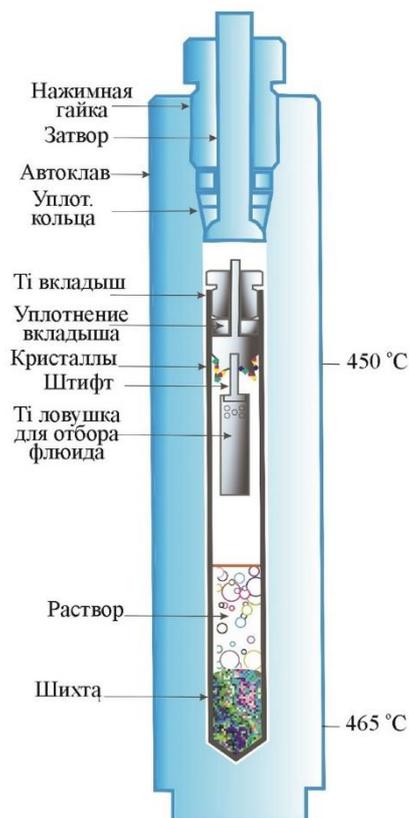
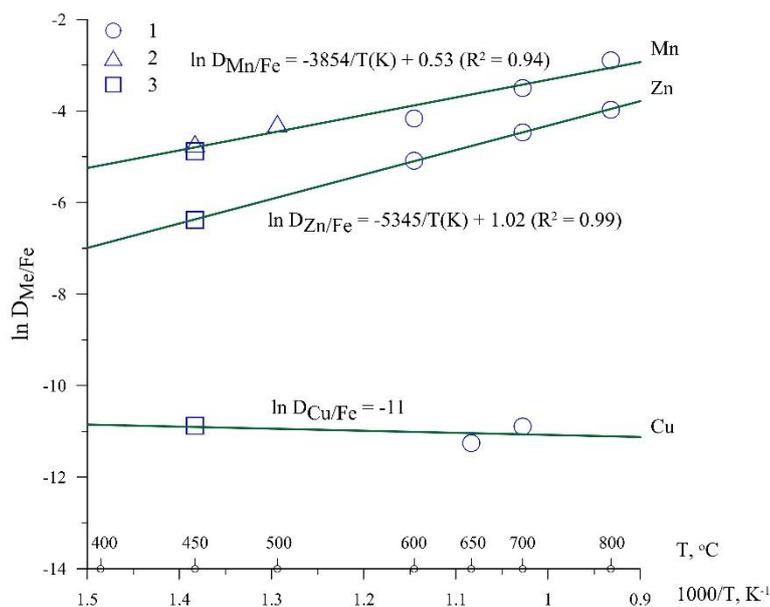


Рисунок 3 – Схема термоградиентного гидротермального синтеза с внутренним пробоотбором флюида [7]

Подтверждение получено, в частности, при сопоставлении результатов с литературными экспериментальными данными, полученными при более высоких температурах и в иных по составу системах. На Рисунке 4 показаны температурные

зависимости коэффициентов сокристаллизации ряда микроэлементов в магнетите; уравнения для $D_{Mn/Fe}$ и $D_{Zn/Fe}$ могут быть использованы как геотермометры.



1 – [8], 2,3 – наши данные [9;10].

Рисунок 4 – Температурные зависимости коэффициентов сокристаллизации Mn, Zn и Cu в магнетите

Теоретическое значение результатов в том, что они приводят к более четкому пониманию причин совместности или несовместности элементов и физико-химических условий их сонахождения (или разделения) в гидротермальных системах. Важно также отметить, что в целом поведение гидротермальных гетерогенных систем соответствует модели сложного растворителя [11] не только в «простых» системах, но и в условиях мультикомпонентности как твердой, так и водной фазы, что не было ранее известно.

Для практики важна возможность оценки рудной нагрузки флюидов и разработки типохимических признаков для выявления источника оруденения и последовательности минералообразующих процессов. В частности, установленная нами тенденция повышения коэффициентов сокристаллизации и распределения для тяжелых лантаноидов, начиная с Gd-Tb, характерна для обоих оксидов Fe – магнетита и гематита. Поэтому применение такого типохимического признака как соотношение тяжелых и легких Ln для выяснения источника РЗЭ [12] потребует знания их форм нахождения и коэффициентов сокристаллизации в минералах – потенциальных носителях РЗЭ [7].

1.1.2 Гидротермальные эксперименты в системах с пиритом

План на 2023 г. предусматривал моделирование форм нахождения (ФН) и распределения элементов-примесей (ЭП – группа Fe, As, Se) в мультисистемах “пирит – ЭП – гидротермальный раствор”. В процессе исследования список ЭП был дополнен БМ (Au, Pt, Pd) в свете полученных в последнее время данных об их ФН в пирите [13]. Пирит, благодаря своей всеобщей распространенности, явился объектом огромного количества исследований, в том числе, с применением современных аналитических методов (РСМА, ВИМС, ЛА-ИСП-МС и др.). Тем не менее, ФН типоморфных элементов, даже такого характерного для него, как As, до сих пор остаются дискуссионными. Их влияние друг на друга и на распределение БМ (особенно присущих пириту Au и Ag) также изучено крайне мало; нет надежной информации по их коэффициентам распределения и сокристаллизации в пирите. Имея на вооружении изложенные выше результаты о возможности получения корректных данных в условиях гидротермальной мультисистемы, мы выполнили ряд экспериментов в системе Fe-S-Zn-Ni-Co-Mn-Cu-As-Se-Au-Pt-Pd – гидротермальный раствор при 450 и 400 °С и давлении 1 кбар по стандартной методике (Рисунок 3). Время опыта – 4 сут. изотермической выдержки + 20 сут. перепад T 15 и 20 °С, растворы NH₄Cl и NH₄Cl+Na₂S. Zn добавляли в систему в форме ZnS с целью последующего определения фугитивности серы по составу сфалерита. Было выполнено 15 успешных экспериментов (без разгерметизации вкладышей и с захватом достаточной для анализа порции флюида). По данным ААС, во флюиде изучаемые примеси варьировали в следующих пределах (мкг/г): Au 0.6–1.6, Pt 0.1–0.3, Pd 0.02–0.04, Fe 33–330, Zn 250–3200, Mn 22–400, Cu 14–215, Ni 0.1–2.6, Co 0.04–14.8, As 0.7–300. Два обстоятельства не позволили пока получить корректные данные по коэффициентам распределения и сокристаллизации: во-первых, совместное присутствие Cu и As вызывало образование энаргита (Cu₃AsS₄) в ущерб сфалериту и пириту и, во-вторых, кристаллы пирита, даже идиоморфные, имели мелкозернистое строение и высокую шероховатость (Рисунок 5), что сильно затрудняло количественное определение их состава методами РСМА, ЛА-ИСП-МС и СЭМ-ЭДС. В настоящее время схема эксперимента изменена и получены достаточно совершенные кристаллы пирита, хотя и с меньшим набором примесных элементов. Получение корректных данных требует подбора оптимальных соотношений компонентов мультисистемы.

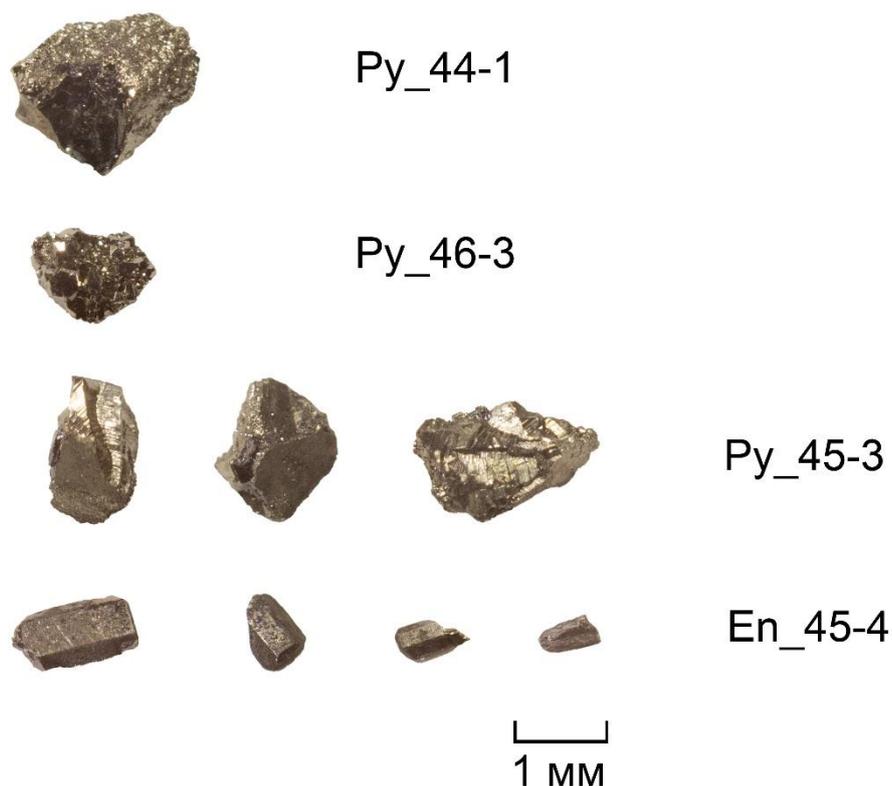
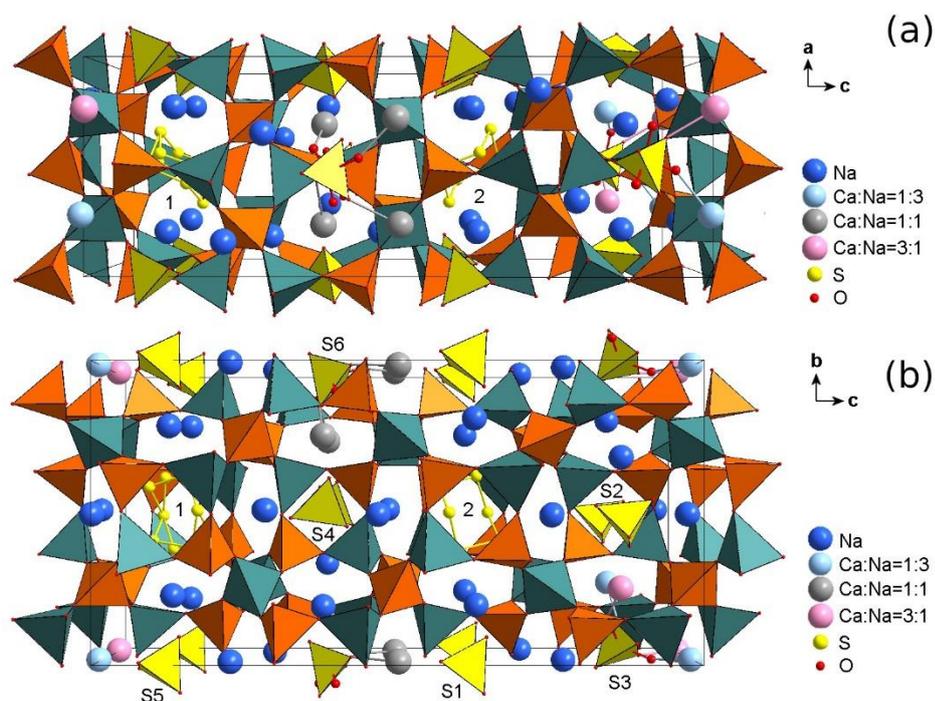


Рисунок 5 – Кристаллы пирита (Py) и энаргита (En), полученные в гидротермальной мультисистеме

1.2 Состояние и формы серы в «полиморфах» лазурита – новых минералах из Прибайкалья; структурный и химический типоморфизм лазурита

1.2.1 Слюдянкаит – новый минерал группы содалита из Прибайкалья с нейтральными молекулами в структурных полостях: формы нахождения серы, условия образования

Минерал слюдянкаит, ранее определяемый как триклинный лазурит, обнаружен на месторождении Малобыстринском в районе г.Слюдянка и изучен комплексом спектроскопических, химических и рентгеноструктурных методов (ИКС, КР, ЭПР, УФ-ВС, РФЭС, РСМА, порошковая и монокристаллическая рентгенография, включая высокотемпературную) [2]. Впервые молекулярные формы S_6 и CO_2 определены как видообразующие компоненты в лазурите. Окраска минерала (в том числе полихромизм) обусловлена как S_6 , так и следовыми количествами ион-радикалов $S_2^{\bullet-}$, $S_3^{\bullet-}$, $S_4^{\bullet-}$. Кристаллохимическая формула минерала $Na_{28}Ca_4(Si_{24}Al_{24}O_{96})(SO_4)_6(S_6)_{1/3}(CO_2) \cdot 2H_2O$, структура показана на Рисунке 6.



а – общий вид в проекции на ac , б – то же, в проекции на bc .

Выделена элементарная ячейка. AlO_4 тетраэдры зеленые, SiO_4 тетраэдры оранжевые, SO_4 тетраэдры желтые.

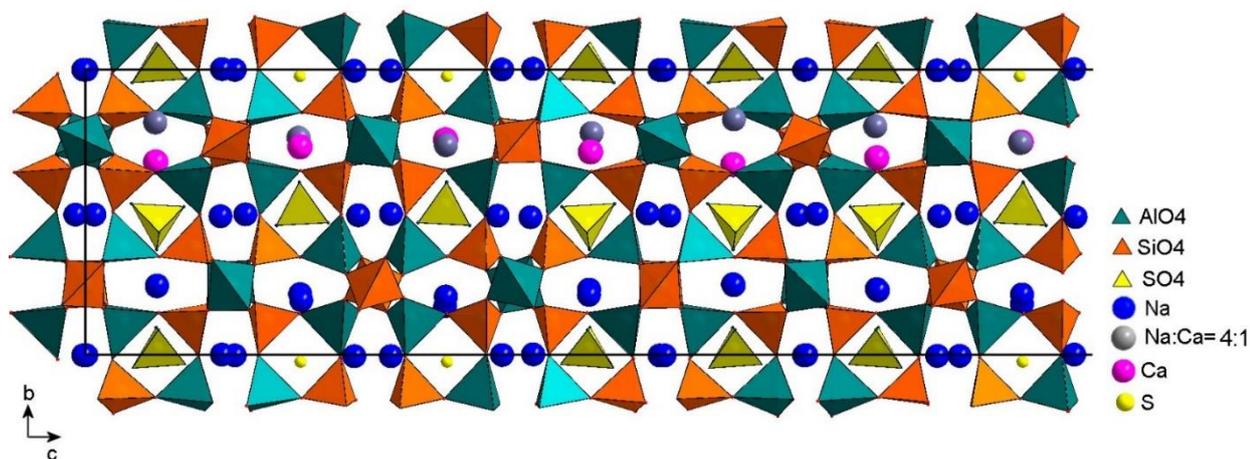
Символы 1 и 2 относятся к содалитовым, полостям, не содержащим сульфат-анионов.

Рисунок 6 – Кристаллическая структура слюдянкаита

Минерал образовался в умеренно-восстановительных условиях, способствовавших формированию разных полисульфидных хромофоров. Определенный методом РФЭС редокс-индекс (см. Введение) составил 0,1, что соответствует fugitivity двуокиси серы $\lg fSO_2 = -3$ и кислорода $\lg fO_2 = -19$ бар. Это отвечает нижней границе восстановленности флюида, формировавшего кубический НТМ лазурит. В более восстановительных условиях в структуре кубического лазурита (гаюина) появляются заметные количества гидросульфид-иона HS^- . Таким образом, мы можем получать информацию о физико-химических условиях метасоматических лазурит-образующих процессов. Другой интересный аспект – полихромизм минерала, явление, также присущее орторомбической модификации – владимировановиту. Разнообразие окраски, по-видимому, также связано с умеренными редокс условиями образования минерала, когда несколько хромофоров вводятся одновременно. Отдельные блеклые разности лазурита могут быть облагорожены при соответствующих редокс условиях и температурах.

1.2.2 Вклад открытия слюдянкаита в понимание природы модулированных кристаллических структур минералов семейства лазурита

Структура несоразмерно модулированного моноклинного лазурита пересмотрена на базе сверхструктуры слюдянкаита (Рисунок 7) [3].



Длина фрагмента вдоль *c*-оси составляет $\sim 3/2$ периода волны модуляции.

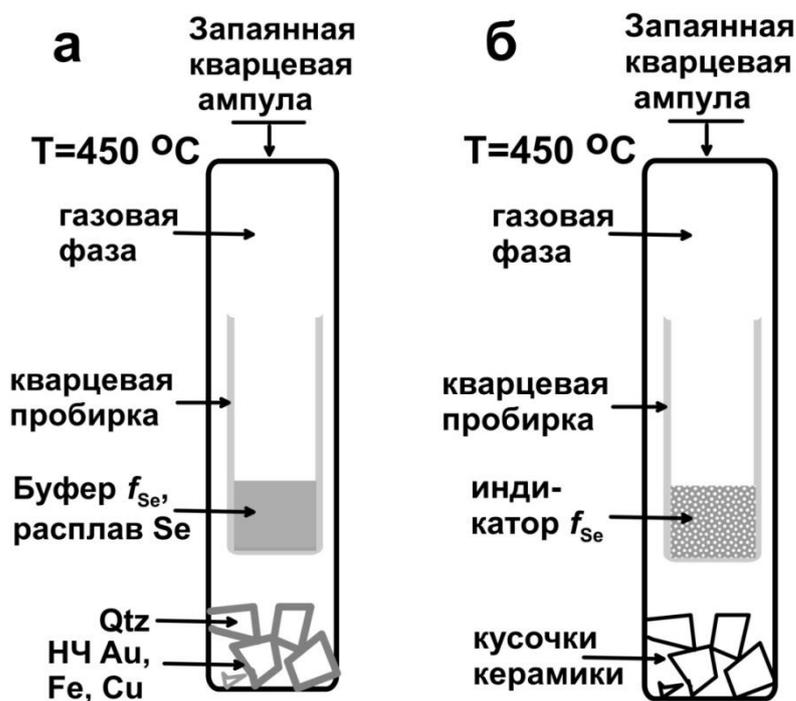
Рисунок 7 – Фрагмент структуры моноклинного лазурита в проекции на плоскость *bc*

Результаты позволили предположить, что симметрия структуры и состав кристалла влияют на период структурной модуляции. Сравнительный анализ четырех структурных форм Прибайкальского лазурита позволил высказать предположение, что соразмерная и несоразмерная структурные модуляции в лазурите возникают в результате рекристаллизации его ранних генераций. Модуляции обязаны своим существованием отклонениям от стехиометрии и (для несоразмерных модуляций) – нарушениям трансляционной периодичности в результате замещения анионов на S-содержащие частицы, в которых сера имеет разные степени окисления. Такие замещения приводят к локальным искажениям каркаса, различным содержаниям и нерегулярному распределению полостных катионов Na^+ и Ca^{2+} в структуре. Соотношение концентраций различных S-содержащих форм зависит от температуры рекристаллизации и редокс-условий, а также требований баланса зарядов. Предложенный механизм, впрочем, не объясняет ряда наблюдаемых эффектов, в том числе – возврата НТМ в кубическом лазурите [14].

2 Экспериментальное моделирование формирования и эволюции наночастиц и других форм нахождения БМ; сопоставление с данными для орогенных золоторудных месторождений Северо-Востока РФ

2.1 Строение и эволюция самородных форм БМ, механизмы агрегации наночастиц и микроагgregатов

Основной целью исследований за отчетный период являлось определение типоморфных признаков: структуры, формы и функции распределения частиц Au по размерам, которые бы однозначно подтверждали участие наночастиц БМ в процессе рудообразования. Предполагали установить форму их участия, дать методику их определения и связать с основными параметрами рудообразования P , T и активностью летучих компонентов. Эти задачи решались на основе анализа поведения НЧ Au в системе SiO_2 -(НЧ Au)-Cu-Fe-Se при температуре $450\text{ }^\circ\text{C}$ и разной активности Se. Выбор селена продиктован тем, что селенидная благороднометаллическая минерализация достаточно широко представлена на месторождениях БМ разного типа. Схема эксперимента представлена на Рисунке 8.



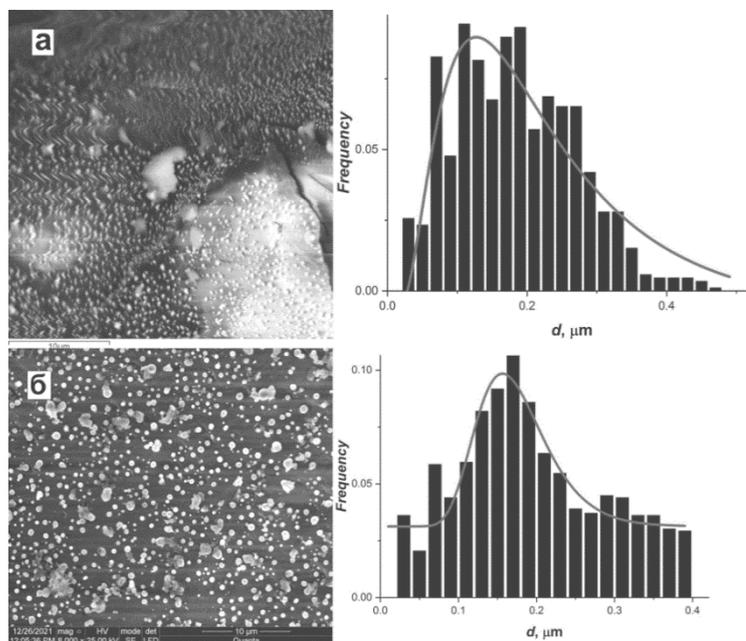
а – опыт ТО-1, частицы кварца $40\text{ }\mu\text{m}$ с нанесенными на их поверхность НЧ Au, Fe и Cu, буфер f_{Se} – расплав Se,

б – опыт ТО-2, отжиг синтезированной керамики состава $[\text{SiO}_2+(\text{НЧ Au})]\text{-Fe-Cu-Se}$

Рисунок 8 – Схема экспериментов по отжигу образцов с НЧ Au

Полученные результаты сводятся к следующему [15].

Исходные НЧ Au размером $\sim 10\text{-}20$ нм, напыленные на поверхность кварца, в результате отжига при $450\text{ }^\circ\text{C}$ и разной активности селена – от $\lg f_{\text{Se}2} = -2.4$ до $\lg f_{\text{Se}2} = -3.15$, стремятся к укрупнению частиц по механизму самосборки с образованием субмикронных частиц со средним размером ~ 200 нм (Рисунок 9).

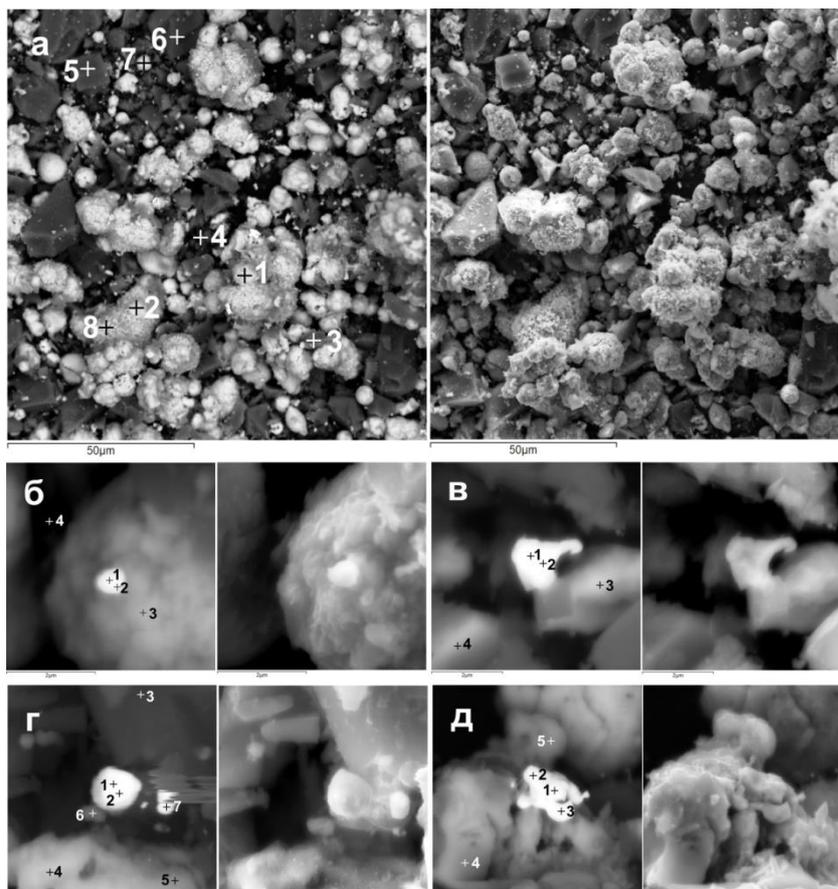


а – изображение в режиме обратно рассеянных электронов (BSE),
б – в режиме отраженных электронов (SE).

Рисунок 9 – Растровые изображения поверхности Qtz с субмикронными частицами золота и соответствующие им нормированные кривые распределения частиц по размеру

Активность селена в системе определяет структурное и фазовое состояние межфазных границ кварц–селениды меди и железа и подвижность НЧ Au. При отжиге $450\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме подвижность НЧ Au и Cu сильно ограничена – достаточно интенсивное взаимодействие НЧ Au с кварцевой подложкой, а НЧ Cu с пленкой железа. В этом случае, по-видимому, сохраняется начальная пленочная структура на кварце - $\text{SiO}_2\text{-Au-Fe-Cu}$. При отжиге $450\text{ }^\circ\text{C}$ в парах селена (буфер – расплав селена) тонкие пленки железа и меди в результате процесса селенизации превращаются в соответствующие селениды Cu_2Se и $\gamma\text{-Fe}_{1-x}\text{Se}$. Селенидные пленки железа и меди теряют свою непрерывность (сплошность), тем самым высвобождая НЧ Au, которые становятся более подвижными и формируют островковую структуру на поверхности кварца (Рисунок 9). Межфазная граница кварц – селениды меди и железа превращается в минеральную смесь селенидов и субмикронных частиц золота, т.е. исходная 2D межфазная граница кварца с металлами превращается в пористую 2D структуру минеральной смеси селенидов и субмикронных частиц золота.

Кварц-селенидные керамические образцы, имитирующие фазовые отношения золото-кварц-эскеборнит на 3D межфазной границе, при температуре 450 °С и активности селена $\lg f_{Se_2} = -3.15$, изученные методами РСА, СЭМ и РФЭС, показывают, что подвижные формы золота концентрируются в основном в эскеборните. Причем НЧ Au локализируются в порах мезопористого эскеборнита (данные РФЭС), а субмикронные частицы Au ~ 200 нм и более вытесняются на поверхность частиц эскеборнита (Рисунок 10).



а – общий вид керамики (слева – снимок в режиме BSE, справа – в режиме SE);
 б-д – места локализации микрочастиц золота (слева –режим BSE, справа – режим SE):
 б, в, д – эскеборнит, г– кварц, эскеборнит.

Рисунок 10 – Исследование кварц–селенидной керамики методом СЭМ (опыт ТО-2)

На основе данных РСА и СЭМ установлено, что типоморфными признаками участия НЧ Au в процессах формирования золоторудных месторождений могут быть структурные особенности золотин (параметр решетки, плотность дефектов упаковки (ДУ) и нанодвойников (НД)), форма частиц и функция распределения частиц Au по размеру. Уменьшение параметра решетки и повышенная плотность ДУ и/или НД говорит в пользу активного участия НЧ Au, также как сферическая форма частиц и функция логнормального распределения частиц по размерам со смещенным максимумом в сторону меньших значений.

2.2 Формы нахождения Au и условия образования крупных Au и Au-Ag месторождений Северо-Востока РФ

2.2.1 Тонкодисперсное золото в арсенопиритах и пиритах месторождения Наталкинское (Северо-Восток России)

Впервые с помощью методов фазового химического анализа на основе атомно-абсорбционной спектрометрии (ФХА-ААС) и рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА) детально изучены содержания тонкодисперсного золота в мономинеральных фракциях арсенопирита и пирита и его элементный состав. Из-за трудностей извлечения такого золота руды называют «упорными». По данным ФХА-ААС самые высокие концентрации Au отмечены в монофракциях арсенопирита – до 1383 г/т, менее высокие пирита – до 158.2 г/т (Таблица 1).

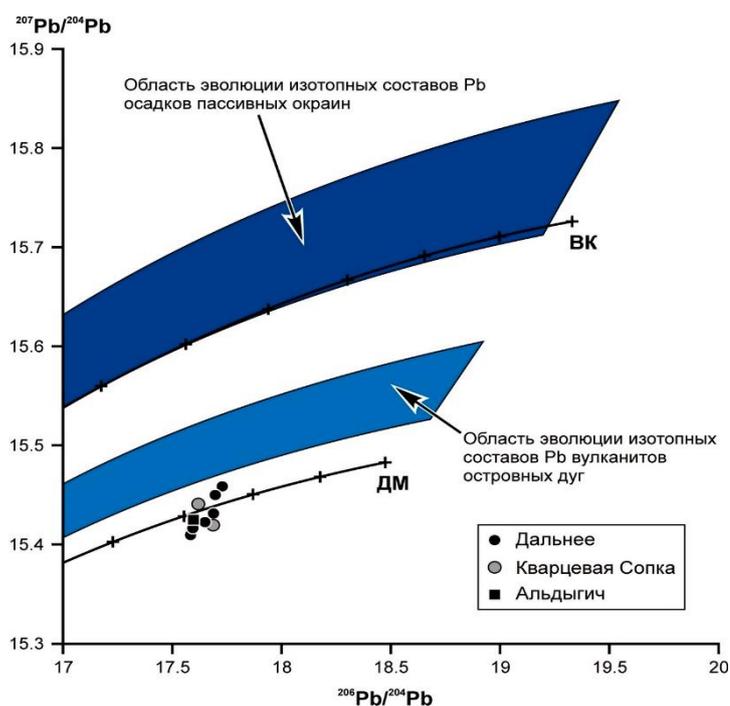
Таблица 1 – Содержание золота в мономинеральных фракциях арсенопирита и пирита из жильных, прожилково-жильных и прожилково-вкрапленных руд по данным ФХА-ААС. Месторождение Наталкинское

| №№ проб | Тип руд | Монофракции, мм | Au, г/т |
|-------------|------------------------|-----------------|---------|
| Арсенопирит | | | |
| М-129/10 | Жильный | 0.25-0.5 | 46.5 |
| | | 0.2-0.25 | 141.0 |
| | | 0.14-0.2 | 310.1 |
| М-161/10 | Жильный | 0.5-1.0 | 49.4 |
| | | 0.25-0.5 | 318.4 |
| | | 0.2-0.25 | 1074 |
| | | 0.14-0.2 | 1383 |
| Г-9/13 | Прожилково-жильный | 0.5-1.0 | 24.0 |
| | | 0.25-0.5 | 11.3 |
| | | 0.14-0.25 | 40.3 |
| М-131/10 | Прожилково-жильный | 0.5-1.0 | 6.2 |
| | | 0.25-0.5 | 71 |
| | | 0.2-0.25 | 119.1 |
| Нат-10 | Прожилково-вкрапленный | 1.0-2.0 | 1.4 |
| | | 0.5-1.0 | 31.2 |
| ЮВ-3/13 | Прожилково-вкрапленный | 0.5-1.0 | 24.7 |
| | | 0.25-0.5 | 8.1 |
| | | 0.2-0.25 | 37.0 |
| Пирит | | | |
| М-161/10 | Жильный | 0.5-1.0 | 15.3 |
| | | 0.25-0.5 | 30.9 |
| | | 0.2-0.25 | 57.1 |
| | | 0.14-0.2 | 158.2 |
| ТПМ-1/1 | Прожилково-жильный | 0.5-1.0 | 1.9 |
| | | 0.25-0.5 | 5.8 |
| | | 0.2-0.25 | 17.9 |
| Нат-10 | Прожилково-вкрапленный | 0.5-1.0 | 1.2 |
| | | 0.25-0.5 | 1.9 |
| | | 0.2-0.25 | 4.6 |
| ЮВ-3/13 | Прожилково-вкрапленный | 0.5-1.0 | 0.8 |
| | | 0.25-0.5 | 6.6 |

Установлена зависимость уровня концентрирования Au от величины суммарной удельной поверхности кристаллов этих сульфидов в разноразмерных мономинеральных фракциях. Как видно в Таблице 1, размерные зависимости в той или иной степени проявляются для всех типов руд – жильного, прожилково-жильного, прожилково-вкрапленного. По данным РСМА основной состав тонкодисперсных включений отличается от состава крупного золота (550–900‰) более высокой пробой (750–990‰). Из элементов-примесей постоянно присутствует только Ag, другие примеси практически отсутствуют. Преобладают золотины размером 2-10 мкм (90-95%). Это делает возможным извлечение такого Au при обогащении упорных руд, что значительно повышает качество и ценность добываемого сырья.

2.2.2 Возраст и изотопный состав золото-серебряных месторождений и рудопроявлений Эвенской группы (Охотско-Чукотский вулканогенный пояс, Северо-Восток России)

По результатам определения К-Ar (82.7 ± 3 – 77.5 ± 3 млн. лет) и Rb-Sr (84.1 ± 2 – 79.7 ± 5 млн. лет) возраста длительность формирования Au-Ag руд месторождений Эвенской группы оценивается в 5 млн. лет. По преобладанию мантийного Sr ($87\text{Sr}/86\text{Sr}(0) = 0.7055-0.7058$) и близости изотопного состава рудного Pb к изотопному составу Pb в истощенной (деплетированной) мантии с трендом в область вулканитов (Рисунок 11), изученные руды относятся к эпитермальной золото-серебряной формации, сформировавшейся в зонах субдукции, в условиях типичной континентальной окраины.



ВК – верхняя кора, ДМ – деплетированная мантия.

Рисунок 11 – Диаграмма зависимости $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ от $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ для изотопных составов рудных свинцов пиритов и галенитов из рудных жил месторождений Дальнее, Кварцевая Сопка и рудопроявления Альдыгич

Подтверждается тесная генетическая связь между рудными и магматическими процессами, обусловленная функционированием единого мантийного базальтоидного очага – источника металлоносных гидротермальных флюидов и, вероятно, первоисточника Au и Ag.

На основании результатов изучения возраста и изотопного состава Au-Ag месторождений и рудопроявлений Эвенской группы (Северо-Восток России) получены важные данные по особенностям условий рудообразования, которые могут быть использованы в теории и практике при поисках золото-серебряной минерализации и при оценке ее экономического потенциала [16].

3 Изучение физико-химических свойств и превращений вещества в системах, важных для технологических приложений

3.1 Оценка термодинамических свойств кристаллических боратов щелочных металлов

Кристаллические бораты щелочных и щелочноземельных металлов обладают рядом ценных для технологии физических свойств – нелинейно-оптических, пьезоэлектрических, люминесцентных и т.д., они также используются для изготовления стекол, устойчивых к перепадам температуры и химическим воздействиям (ламповые стекла, химическая посуда). Стеклокерамические матрицы на основе боросиликатных стёкол перспективны в качестве сред для иммобилизации радиоактивных отходов. В геохимическом плане, боратные стекла и расплавы перспективны как модельные объекты для изучения силикатных расплавов, моделирующих природные магматические системы. Возможности моделирования распределения структурных единиц таких расплавов с помощью программного комплекса Селектор ярко продемонстрированы в работе [17]. Ограничением для таких разработок являются недостаточно надежные или отсутствующие термодинамические данные для этих боратов.

Разработана корреляция структура–свойство, позволяющая выбрать оптимальные величины стандартных теплоемкости, энтальпии и энтропии боратов щелочных металлов, для которых, по данным разных экспериментальных работ и справочных изданий, наблюдаются широкие пределы вариаций [18,19,20]. Данная корреляция позволяет проводить оценку термодинамических функций неизученных боратов щелочных металлов с достаточной обоснованностью. Для обеспечения надежности корреляции проведен критический анализ исходных данных, заимствованных из справочных изданий и оригинальных экспериментальных работ. Выполнена собственная обработка экспериментальных измерений теплоемкости и приращения энтальпии для проверки достоверности представленных в литературе величин стандартной теплоемкости боратов щелочных металлов.

Установлено, что величина вклада B_2O_3 в энтальпию образования имеет одинаковую величину не только для боратов щелочных металлов, но и для боратов Ba, Ca, Pb, для энтальпии образования которых также установлена корреляция структура–свойство. Это дает основания предполагать пригодность полученных корреляций для оценки энтальпии образования в рядах боратов, где известна величина только для одного члена ряда, а также возможность оценки энтальпии образования смешанных боратов разных металлов.

Выполнена обработка экспериментальных измерений низкотемпературной теплоемкости для проверки достоверности представленных в литературе величин стандартной энтропии боратов щелочных металлов.

Намеченное в плане на 2023 г. исследование силикатных расплавов разного состава методом минимизации свободной энергии Гиббса было в значительной мере выполнено ранее совместно с О.Н.Королевой и частично вошло в главу 5 ее докторской диссертации, защищенной в 2023 г.

3.2 Первое применение палладий-фосфорных катализаторов в прямом синтезе пероксида водорода

Прямой синтез пероксида водорода из H_2 и O_2 рассматривается как один из альтернативных методов промышленному процессу автоокисления антрахинона. Он является атомселективным и экологически безопасным процессом и, в отличие от промышленного метода, может быть рентабелен и для малых производств. Однако, основной проблемой прямого синтеза H_2O_2 остается низкая селективность по целевому продукту.

В рамках Договора о сотрудничестве между ИГХ СО РАН и ИГУ, с использованием методов РФЭС, РФА, ПЭМ ВР и ИСП МС выявлены основные причины промотирующего действия фосфора на свойства палладиевых нанокатализаторов системы Pd-P на цеолитном носителе Na-ZSM-5 в прямом синтезе пероксида водорода [21]. Показано, что введение фосфора в состав катализатора влияет на дисперсность, электронное состояние палладия в поверхностном слое и поверхностную концентрацию фосфат- и фосфит-ионов. Повышению выхода H_2O_2 благоприятствует рост дисперсности Pd-P катализаторов, ингибирование побочного процесса разложения пероксида водорода поверхностными фосфат- и фосфит-ионами и уменьшение растворимости водорода в твердых растворах фосфора в палладии.

3.3 Моделирование процессов рециклинга отходов в производстве алюминия

Компьютерное имитирование технологических процессов, используемых в производстве алюминия, позволяет уточнить количественную связь между условиями экспериментов (основанных на данных реального производства) и составом равновесных фаз и соединений.

На российских алюминиевых заводах, где преобладают электролизеры с необожженными коксо-пековыми анодами, эффективно применение комбинированных схем рециклинга отходов. Это позволяет поддерживать состав криолит-глиноземных

электролитов как фторированным глиноземом от «сухой» стадии газоочистки, так и регенерационным криолитом, полученным методом варки осветленных растворов «мокрой» ступени газоочистки с добавкой алюмината натрия NaAlO_2 .

В рециклинге отходов при производстве алюминия проблемой остается избыток натрия и серы (Na_2SO_4), обусловленный преобладанием в составе вторичного продукта гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 над хиолитом $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, вызывающий перерасход высоко сублимируемого фторида алюминия AlF_3 и рост выбросов при электролизе. В структуре потребления сырья значительные потери компонентов связаны с отложениями двойной соли $\text{NaF}\cdot\text{Na}_2\text{SO}_4$ в аппаратах газоочистки, а также выделением мирабилита $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в трубах и насосах при перекачке растворов, особенно в зимнее время.

В качестве эффективного способа переработки насыщенных растворов газоочистки, снижающего потери ценных компонентов, может быть предложен метод вакуумной кристаллизации двойной соли $\text{NaF}\cdot\text{Na}_2\text{SO}_4$. Обессоленный раствор газоочистки после доукрепления содой возвращается в цикл электролиза.

Переработка выделенных сырьевых компонентов предусматривается в отдельном цикле методом совместной конверсии двойной соли и фторалюминиевой кислоты при соблюдении определенных соотношений. На Рисунке 12 показаны результаты моделирования зависимости содержания компонентов в растворе и твердой фазе от мольного соотношения Al/F .

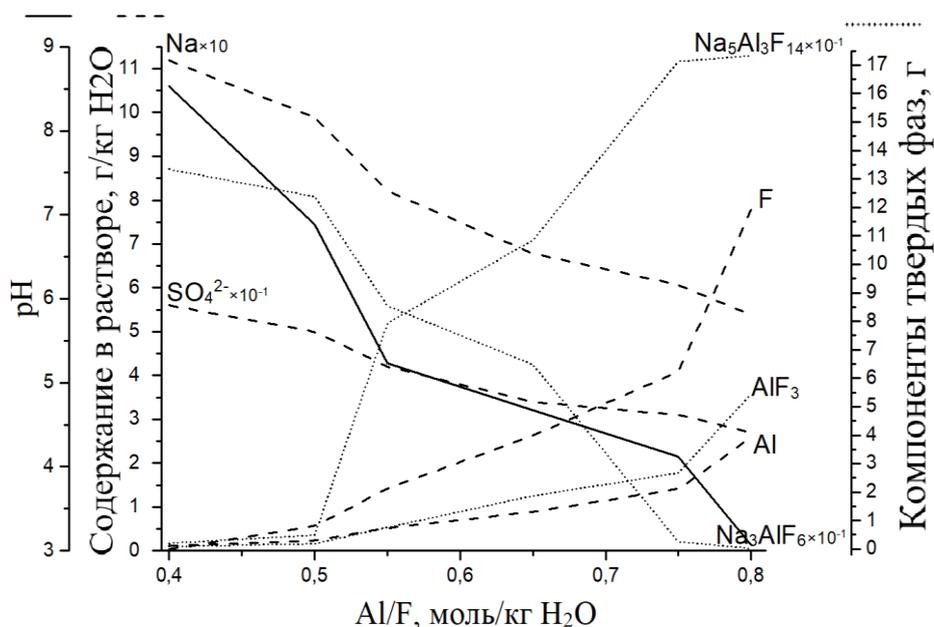


Рисунок 12 – Содержание компонентов в растворе (Na , Al , F , SO_4^{2-}) с учетом его кислотности (pH) и содержание твердых фаз (Na_3AlF_6 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, AlF_3) в зависимости от мольного соотношения алюминия и фтора при взаимодействии двойной соли $\text{NaF}\cdot\text{Na}_2\text{SO}_4$ и фторалюминиевой кислоты H_2AlF_5

По мере увеличения мольного соотношения алюминия и фтора при взаимодействии реагентов в составе осадка возрастает содержание хиолита, а криолита снижается. Это соответствует уменьшению криолитового отношения (КО) с 3.1 до 2.3-1.6 (среднее КО ~ 2.0). На образование хиолита требуется меньше ионов натрия по сравнению с криолитом Na_3AlF_6 , в связи с чем требуется меньшая добавка двойной соли (соответственно снижается концентрация сульфат-ионов в растворе). Значения pH в области синтеза хиолита устанавливается в пределах 3.8–4.3. Поддержание кислотности среды, а также избытка реагентов (~ 20–30%) позволяет выделить при подогреве раствора до 85–95°C смесь низкомолекулярных фторалюминатов натрия, в которой преобладает $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$. Для наиболее полного связывания ионов в хиолит в растворе необходим избыток ионов алюминия, для чего мольное соотношение Al/F следует поддерживать на уровне 0.55–0.8. Маточный раствор после отделения осадка хиолита (примесью фторида алюминия) содержит остаток сульфат-ионов. После отделения фторалюминатов создаются условия для концентрирования в растворе сульфатных ионов при низком содержании ионов натрия и фтора и повышенной кислотности (pH ~ 3.5–4.5). Чтобы обеспечить выделение попутного продукта – сульфата алюминия, требуется повысить содержание алюминия и сульфатной серы, а также устранить избыточную кислотность.

Известный цикл регенерации ценных компонентов, основанный на получении вторичного криолита методами флотации и синтеза из растворов газоочистки, расширяется за счет внедрения процессов термохимического разложения отходов с использованием продуктов, выработанных из вторичных реагентов (плавиковой и фторалюминиевой кислот, двойной соли, сульфата алюминия). Это позволяет полностью использовать выделенные компоненты по безотходной схеме как в электролизе (для стабилизации состава электролитов), так и в качестве добавок в сырьевом (глиноземном) и энергетическом переделе. В предлагаемой технологии совмещены безотходные этапы переработки и утилизации как твердых, так и жидких отходов, с дополнительным выпуском основных и попутных продуктов алюминиевого производства [22].

Крупная проблема связана с экологическими аспектами производства Al вследствие выбросов летучих соединений фтора. Предлагается способ «сухого» улавливания фтора из отходящих газов, заключающийся в обработке глинозема анодными газами электролиза, отличающийся тем, что с целью повышения потребительских свойств фторированного глинозема и предотвращения десорбции фтора из фторированного глинозема исходный глинозем смешивают с карбонатом лития. Использование карбоната лития в электролизе алюминия позволяет интенсифицировать процесс газоочистки благодаря тому, что Li_2CO_3 взаимодействует с летучими компонентами HF, AlF_3 , NaAlF_4 ,

связывая фтор в термодинамически более стабильные и менее склонные к десорбции химические соединения. Установлено, что вторичный глинозем, полученный в процессе «сухой» газоочистки, имеет более высокое содержание фтора, обладает пониженной способностью к его десорбции и улучшенными потребительскими свойствами. Для очистки газов используется глинозем с удельной поверхностью 45 м²/г и сорбционной емкостью по HF до 0.013 кг/кг. В реакторе, обеспечивается контакт очищаемого газа с глиноземом и улавливание HF. Особенностью рукавного фильтра, где происходит улавливание частиц глинозема с адсорбированным слоем фтора и пыли (площадь фильтрации ~100-120 м²), является его импульсная регенерация воздухом. Эффективность очистки по HF составляет 95.0%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования распределения и сокристаллизации элементов в гидротермальных рудных системах уникальны в мировой геохимической науке (численные значения констант распределения по большей части неизвестны). Для них важны вновь открывшиеся в результате обобщения и анализа экспериментальных данных обстоятельства. Во-первых, возможность получения воспроизводимых результатов в условиях мультисистемы многократно повышает эффективность эксперимента, поскольку позволяет изучать одновременно некоторую совокупность элементов, а не каждый из них в отдельности. Во-вторых, в целом, поведение гидротермальных гетерогенных систем соответствует теоретической модели не только в «простых» системах, но и в условиях мультикомпонентности как твердой, так и водной фазы, что не было очевидным. Для практики важна возможность оценки рудной нагрузки флюидов и разработки типохимических признаков для выявления источника оруденения и последовательности минералообразующих процессов. Методические аспекты гидротермального роста достаточно совершенных кристаллов в условиях многокомпонентной системы довольно сложны (например, в случае пирита); решение проблемы требует оптимального подбора соотношений примесных элементов.

Все возрастающий интерес вызывают природные клатрасилы, к которым относятся минералы семейства лазурита и другие искусственные и природные соединения группы содалита. Их закрытые структурные полости могут быть источником информации о ФН сложных молекул и ион-радикалов, которые способны влиять и на особенности структуры кристаллов. Минерал слюдянкаит их Малобыстринского месторождения в Прибайкалье впервые обнаружил в качестве видообразующих компонентов молекулы CO_2 и S_6 при подчинённом значении других форм серы: HS^- , $\text{S}_2^{\bullet-}$, $\text{S}_3^{\bullet-}$, $\text{S}_4^{\bullet-}$. Оценка условий образования минерала ($\lg f\text{SO}_2 = -3$ и $\lg f\text{O}_2 = -19$ бар) показала умеренные редокс-условия, которые способствовали его полихромизму вследствие участия нескольких хромофоров одновременно. На базе сверхструктуры слюдянкаита пересмотрена структура несоразмерно модулированного моноклинного лазурита и предложена гипотеза о том, что симметрия структуры и состав кристалла влияют на период структурной модуляции.

Фундаментальной задачей современной науки является наведение мостов между нано-, мезо-, микро- и макромирами. Эта задача может быть решена только путем детального изучения ФН элементов: их комплексов, кластеров, фазово-граничных образований. Здесь уместно упомянуть нестандартное видение ситуации австралийскими учеными как “стояние на дороге между голубой мечтой и ворохом проблем” [23].

Экспериментальные исследования в этом направлении в геологических науках крайне редки, хотя многие авторы не исключают участия НЧ в переносе благородных и других металлов. Изучение поведения НЧ Au в системе SiO_2 -(НЧ Au)-Cu-Fe-Se показало, что типоморфными признаками участия НЧ Au в процессах формирования золоторудных месторождений могут быть структурные особенности золотин (параметр решетки, плотность дефектов упаковки и нанодвойников, форма частиц и функция их распределения по размеру). Уменьшение параметра решетки и повышенная плотность ДУ и/или НД говорят в пользу активного участия НЧ Au, также как сферическая форма частиц и функция логнормального распределения частиц по размерам со смещенным максимумом в сторону меньших значений.

Одной из причин появления НЧ является эволюция поверхностных неавтономных фаз (ПНФ), сформировавшихся в результате особого механизма роста кристаллов минералов-носителей и концентраторов БМ, а именно, роста посредством ПНФ, когда несовместимые элементы накапливаются в субмикронном по толщине слое растущего кристалла [24]. В существовании высоких концентраций БМ на поверхности рудных пирита, арсенопирита и других минералов мы неоднократно убеждались как на природных, так и на экспериментальных объектах. Как показывают исследования на крупном золоторудном месторождении Наталкинское (Северо-Восток РФ), данный эффект хорошо воспроизводится не только на отдельных хорошо ограненных монокристаллах, но и на разных размерных фракциях зерен пирита и арсенопирита. Размерные зависимости в той или иной степени проявляются для всех типов руд – жильного, прожилково-жильного, прожилково-вкрапленного. Поверхностно-связанная форма Au относится к разряду «невидимых» форм, но ее выделение не связано с такими значительными затратами, как в случае структурной формы, предполагающей полную деструкцию минерала. Это необходимо учитывать в технологии переработки руд, содержащих Au и другие БМ.

Залогом успеха в прогнозировании свойств и осуществлении синтеза новых материалов является знание их термодинамических характеристик. Бораты щелочных и щелочноземельных металлов представляют интерес как инновационные материалы и как компоненты боросиликатных стёкол, перспективных в качестве сред для иммобилизации радиоактивных отходов. В геохимическом плане, боратные стекла и расплавы являются удобными модельными объектами для изучения силикатных расплавов, моделирующих природные магматические системы. Возможности моделирования распределения структурных единиц таких расплавов с помощью программного комплекса Селектор продемонстрированы в работе [17]. Ограничением для таких разработок являются

недостаточно надежные или отсутствующие термодинамические данные. Разработка корреляции структура–свойство, позволяющей выбрать оптимальные величины стандартных теплоемкости, энтальпии и энтропии боратов щелочных металлов, для которых, по данным разных экспериментальных работ и справочных изданий, наблюдаются широкие пределы вариаций, позволила проводить оценку термодинамических функций неизученных боратов щелочных металлов с достаточной обоснованностью и достоверностью.

Формы нахождения элементов в каталитических системах определяют их технологические параметры – активность и селективность. В синтезе пероксида водорода переход от антрахинонового метода к прямому синтезу, сулящий снижение затрат, предполагает понимание механизма действия катализатора, в качестве которого предлагаются НЧ Pd-P. На данном этапе изучения нового катализатора выявлены основные причины промотирующего действия фосфора на свойства палладиевых нанокатализаторов системы Pd-P на цеолитном носителе Na-ZSM-5 в прямом синтезе пероксида водорода. Введение фосфора в состав катализатора влияет на дисперсность, электронное состояние палладия в поверхностном слое и поверхностную концентрацию фосфат- и фосфит-ионов. Повышению выхода H_2O_2 благоприятствует рост дисперсности Pd-P катализаторов, ингибирование побочного процесса разложения пероксида водорода поверхностными фосфат- и фосфит-ионами и уменьшение растворимости водорода в твердых растворах фосфора в палладии.

С использованием компьютерного ФХМ разработаны модели газоочистки и регенерации, позволяющие прогнозировать оптимальные режимы и параметры технологических процессов. Техногенные отходы, содержащие трудно-разделяемые физическими и химическими методами компоненты (F, Al, Na, C), могут быть эффективно переработаны в сырьевой фторидно-глиноземный продукт. Для снижения экологического ущерба вследствие выделений летучих соединений фтора предложен способ, основанный на использовании карбоната лития, и позволяющий добиться эффективности очистки по HF 95%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 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.
- 2 Sapozhnikov A.N., Bolotina N.B., Chukanov N.V., Shendrik R.Yu., Kaneva E.V., Viggasina M.F., Ivanova L.A., Tauson V.L., Lipko S.V. Slyudyankaite, $\text{Na}_{28}\text{Ca}_4(\text{Si}_{24}\text{Al}_{24}\text{O}_{96})(\text{SO}_4)_6(\text{S}_6)_{1/3}(\text{CO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new sodalite – group mineral from the Malo-Bystrinskoe lazurite deposit, Baikal Lake area, Russia // Amer. Mineral. – 2023. – V. 108. – No. 9. – P. 1805-1817.
- 3 Bolotina N.B., Sapozhnikov A.N., Chukanov N.V., Viggasina M.F. Structure modulations and symmetry of lazurite-related sodalite-group minerals // Crystals. – 2023. – V. 13. – No.5. – Art. 768.
- 4 Dominguez-Carretero D., Gonzales-Jimenez J.M., Proenza J.A., Villanova-de-Benavent C., Llovet X., Garcia-Casco A. A track record of Au-Ag nanomelt generation during fluid-mineral interaction // Sci. Rep. – 2023. – V. 13. – Art. 7895.
- 5 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.
- 6 Таусон В.Л., Липко С.В., Смагунов Н.В., Бабкин Д.Н., Белозерова О.Ю. Коэффициенты распределения и сокристаллизации широкого круга типоморфных элементов в магнетите, гематите и сфалерите в гидротермальных системах // Геология и геофизика. – 2023. – Т. 64. – № 8. – С. 1171-1186.
- 7 Смагунов Н.В., Липко С.В., Таусон В.Л., Белозерова О.Ю., Бабкин Д.Н. Распределение и формы нахождения лантаноидов в системе магнетит (гематит) – гидротермальный раствор при 450 °С и давлении 100 МПа // Геохимия. – 2023. – Т. 68. – № 9. – С. 938-946.
- 8 Ilton E.S., Eugster H.P. Base metal exchange between magnetite and a chloride-rich hydrothermal fluid // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1989. – V. 53. – P. 291-301.
- 9 Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Липко С.В. Об использовании коэффициентов сокристаллизации изоморфных примесей для определения концентраций элементов в рудоносных растворах (на примере Mn/Fe-отношения в магнетите) // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56. – № 8. – С.1441-1447.
- 10 Smagunov N., Tauson V., Lipko S., Babkin D., Pastushkova T., Belozeroва O., Bryansky N. Partitioning and surficial segregation of trace elements in iron oxides in hydrothermal fluid systems // Minerals. – 2021. – V. 11. – No. 1. – Art. 57.

- 11 Чернышев Л.В. К теории гидротермальных равновесий минералов переменного состава // *Геохимия*. –1980. – № 5. – С.787-797.
- 12 Williams-Jones A.E., Migdisov A.A., Samson I.M. Hydrothermal mobilization of the rare earth elements – a tale of “Ceria” and “Yttria” // *Elements*. – 2012. – V. 8. – P. 355-360.
- 13 Vikentyev I., Vikent’eva O., Tyukova E., Nikolsky M., Ivanova J., Sidorova N., Tonkacheev D., Abramova V., Blokov V., Spirina A., Borisova D., Palyanova G. Noble metal speciation in hydrothermal sulphides // *Minerals*. – 2021. – V. 11. – Art. 488.
- 14 Tauson V.L., Sapozhnikov A.N., Kaneva E.V., Lipko S.V. Reversion of incommensurate modulation in cubic lazurite: Example of reversible forced equilibrium? // *Natural Resources*. – 2014. – V. 5. – № 12. – P.761-771.
- 15 Акимов В.В., Бабкин Д.Н., Белозерова О.Ю. Поведение наночастиц золота на межфазной границе кварц-селениды меди и железа при температуре 450 °С и разной активности селена // *Геология и геофизика*. – 2024 (в печати).
- 16 Кравцова Р.Г., Дриль С.И., Макшаков А.С. Возраст и изотопный состав золото-серебряных месторождений и рудопроявлений Эвенской группы (Охотско-Чукотский вулканогенный пояс, Северо-Восток России) // *Тихоокеанская геология*. – 2023. – № 6. – С. 131-147.
- 17 Королева О.Н. Физико-химическое моделирование структуры силикатных и германатных расплавов с учетом данных высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света // *Дисс. докт. хим. наук*. Миасс, 2022. – 326 с.
- 18 Тупицын А.А., Бычинский В.А., Штенберг М.В., Фомичев С.В., Королева О.Н. Оценка стандартной энтальпии образования кристаллических боратов щелочных металлов // *ЖНХ*. – 2023а. – Т. 68. – № 3. – С. 1-8.
- 19 Тупицын А.А., Ясько С.В., Бычинский В.А., Фомичев С.В., Ширибазарова Э.Б., Королева О.Н. Оценка величин стандартной теплоемкости кристаллических боратов щелочных металлов // *ЖНХ*. – 2023б. – Т. 68. – № 5. – С. 630-637.
- 20 Тупицын А.А., Ясько С.В., Бычинский В.А., Королева О.Н., Фомичев С.В. Оценка величин стандартной энтропии кристаллических боратов щелочных металлов // *ЖНХ*. – 2023в. – Т. 68. – № 12. – С. 1762–1768.
- 21 Белых Л.Б., Скрипов Н.И., Стеренчук Т.П., Акимов В.В., Таусон В.Л., Лихацкий М.Н., Миленьякая Е.А., Корнаухова Т.А., Шмидт Ф.К. Первое применение палладий-фосфорных катализаторов в прямом синтезе пероксида водорода: причины промотирующего действия фосфора // *Кинетика и катализ*. – 2023. – Т. 64. – № 6. – С. 749-760.

22 Головных Н.В., Зимин М.Д., Бычинский В.А., Шепелев И.И. Совершенствование рециклинга сырьевых и технологических компонентов в производстве алюминия // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: материалы 28 Международной научно-технической конференции 6-7 апреля 2023 г., проводимой в рамках 21 Уральской горнопромышленной декады 3-12 апреля 2023 г., – Екатеринбург: Изд-во ООО «Типография ФортДиалог», 2023. – С. 76–80.

23 Cook N.J., Ciobanu C.L., Verdugo-Ihl M.R., Courtney-Davies L., Ehrig K., Li W., Liu W., Xu J. Trace elements in minerals: where do we stand on the road between the Holy Grail and a can of worms? // In: Christie A.B. (ed.) Proceedings of the 16th SGA Biennial Meeting, 28-31 March 2022. – V. 1. – P. 65-68.

24 Таусон В.Л., Липко С.В., Арсентьев К.Ю., Смагунов Н.В. Рост кристалла посредством неавтономной фазы: следствия для распределения элементов в рудных системах // Кристаллография. – 2019. – Т. 64. – № 3. – С. 465-476.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Перечень статей, опубликованных по тематике проекта в 2023 г. в соответствии с государственным заданием

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

1 Sapozhnikov A.N., Bolotina N.B., Chukanov N.V., Shendrik R.Yu., Kaneva E.V., Vigasina M.F., Ivanova L.A., Tauson V.L., Lipko S.V. Slyudyankaite, $\text{Na}_{28}\text{Ca}_4(\text{Si}_{24}\text{Al}_{24}\text{O}_{96})(\text{SO}_4)_6(\text{S}_6)_{1/3}(\text{CO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new sodalite – group mineral from the Malo-Bystrinskoe lazurite deposit, Baikal Lake area, Russia // *Amer. Mineral.* – 2023. – V. 108. – No. 9. – P. 1805-1817. DOI: 10.2138/am-2022-8598.

2 Bolotina N.B., Sapozhnikov A.N., Chukanov N.V., Vigasina M.F. Structure modulations and symmetry of lazurite-related sodalite-group minerals // *Crystals.* – 2023. – V. 13. – No.5. – Art. 768. DOI: 10.3390/cryst13050768.

3 Chukanov N.V., Sapozhnikov A.N., Shendrik R.Yu., Zubkova N.V., Vigasina M.F., Potekhina N.V., Ksenofontov D.A., Pekov I.V. Crystal chemistry, thermal and radiation-induced conversions and indicator significance of S-bearing groups in balliranoite // *Minerals.* – 2023.- V. 13. – No. 6. – Art. 822. DOI: 10.3390/min13060822.

4 Chukanov N.V., Sapozhnikov A.N., Kaneva E.V., Varlamov D.A., Vigasina M.F. Bystrite, $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_5^{2-}\text{Cl}$: formula redefinition and relationships with other four-layer cancrinite-group minerals // *Miner. Mag.* – 2023. – V. 87. – No. 3. – P. 455-464. DOI: 10.1180/mgm.2023.29.

5 Amosova A.A., Chubarov V.M., Prosekin S.N., Kaneva E.V. X-ray fluorescence analysis of snow cover solid phase for investigation of emissions by aluminum industry and combined heat and power complex // *At. Spectroscopy.* – 2023. – V. 44. – No. 3. – P. 169-177. DOI: 10.46770/AS.2023.115.

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

1 Тупицын А.А., Бычинский В.А., Штенберг М.В., Фомичев С.В., Королева О.Н. Оценка стандартной энтальпии образования кристаллических боратов щелочных металлов // *ЖНХ.* – 2023. – Т. 68. - № 3. – С. 1-8. DOI: 10.31857/S0044457X22601808.

2 Тупицын А.А., Ясько С.В., Бычинский В.А., Фомичев С.В., Ширибазарова Э.Б., Королева О.Н. Оценка величин стандартной теплоемкости кристаллических боратов щелочных металлов // *ЖНХ.* – 2023. – Т. 68. – № 5. – С. 630-637. DOI: 10.31857/S0044457X22602267.

3 Тупицын А.А., Ясько С.В., Бычинский В.А., Королева О.Н., Фомичев С.В. Оценка величин стандартной энтропии кристаллических боратов щелочных металлов // ЖНХ. – 2023. – Т. 68. – № 12. – С. 1762-1768. DOI: 10.31857/S0044457X23601074.

4 Смагунов Н.В., Липко С.В., Таусон В.Л., Белозерова О.Ю., Бабкин Д.Н. Распределение и формы нахождения лантаноидов в системе магнетит (гематит) – гидротермальный раствор при 450 °С и давлении 100 МПа // Геохимия. – 2023. – Т. 68. – № 9. – С. 938-946. DOI: 10.31857/S0016752523090091.

5 Таусон В.Л., Липко С.В., Смагунов Н.В., Бабкин Д.Н., Белозерова О.Ю. Коэффициенты распределения и сокристаллизации широкого круга типоморфных элементов в магнетите, гематите и сфалерите в гидротермальных системах // Геология и геофизика. – 2023. – Т. 64. – № 8. – С. 1171-1186. DOI: 10.15372/GiG2023120.

6 Леонова Г.А., Мальцев А.Е., Кривоногов С.К., Бобров В.А., Меленевский В.Н., Бычинский В.А., Богуш А.А., Кондратьева Л.М., Мирошниченко Л.В. Биогеохимические особенности формирования голоценовых отложений озера Духовое на стадии раннего диагенеза, Восточное Прибайкалье // Геология и геофизика. – 2023. – Т. 64. – № 4. – С. 516-546. DOI: 10.15372/GiG2022116.

7 Chubarov V.M., Oshchepkova A.V., Belozerova O.Y., Kaneva E.V. Integrated approach to determining the phase composition of ores. In: Marin, Y. (ed). XIII General Meeting of the Russian Mineralogical Society and the Fedorov Session. GMRMS 2021. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. Springer, Cham., 2023. – P. 446-452. DOI: 10.1007/978-3-031-23390-6_56.

8 Жуков Е.И., Пиляева О.В., Головных Н.В., Шепелев И.И. Снижение выбросов мелкодисперсной пыли в процессе спекания нефелиново-известняковой шихты // Экология и промышленность России. – 2023. – Т. 27. – № 8. – С. 16-21. DOI: 10.18412/1816-0395-2023-11-4-8.

9 Белых Л.Б., Скрипов Н.И., Стеренчук Т.П., Акимов В.В., Таусон В.Л., Лихацкий М.Н., Миленьякая Е.А., Корнаухова Т.А., Шмидт Ф.К. Первое применение палладий-фосфорных катализаторов в прямом синтезе пероксида водорода: причины промотирующего действия фосфора // Кинетика и катализ. – 2023. – Т. 64. – № 6. – С. 749-760. DOI: 10.31857/S0453881123060023.

10 Кравцова Р.Г., Дриль С.И., Макшаков А.С. Возраст и изотопный состав золото-серебряных месторождений и рудопроявлений Эвенской группы (Охотско-Чукотский вулканогенный пояс, Северо-Восток России) // Тихоокеанская геология. – 2023. – № 6. – С. 131-147. DOI: 10.30911/0207-4028-2023-42-6-131-147.

11 Просекин С.Н., Амосова А.А., Чубаров В.М., Бычинский В.А. Оценка эколого-геохимического состояния техногенно-нагруженных пригородных районов г. Шелехов и г. Иркутск по данным снегогеохимического мониторинга // Геосферные исследования. – 2023. – № 3. – С. 140-153. DOI: 10.17223/25421379/28/10.

12 Zvereva M.V., Zhmurova A.V., Sapozhnikov A.N. The study of antioxidant activity of silver nanoparticles by the method of luminol-activated chemiluminescence in the H₂O₂–horseradish peroxidase system // Russian Journal of General Chemistry. – 2023. – V.93 (Suppl 1). – P. S371 – S381. DOI: 10.1134/S1070363223140153.

13 Пиляева О.В., Шепелев И.И., Головных Н.В., Жуков Е.И. Снижение выбросов угарного газа в атмосферу при сжигании мазута в технологических теплоэнергетических установках // Экология и промышленность России. – 2023. – Т.27. – № 11. – С.4-8. DOI: 10.18412/1816-0395-2023-11-4-8.

3 Прочие публикации

1 Брюквина Л.И., Леонова Н.В., Глазунов Д.С., Липко С.В. Структурные нанодефекты кристалла фторида лития, образованные за счёт влияния приповерхностной электронной плазмы, созданной высокоинтенсивными фемтосекундными лазерными импульсами // Труды XXVI Международной конференции “Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП-2023)”. 21-25 августа 2023 г., Ярославль, 2023. – Т. 2. – С. 158-161.

2 Перепелов А.Б., Макрыгина В.А., Воронцов А.А., Сотникова И.А., Горячев Н.А., Безрукова Е.В., Таусон В.Л., Непомнящих А.И., Шабанова Е.В. Геохимические и физико-химические исследования природных, техногенных и экспериментальных систем // В кн. Фундаментальные исследования в Восточной Сибири (к 75-летию академической науки в Восточной Сибири) / [редкол.: И.В. Бычков (отв. ред.) и др.]; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Иркутский филиал. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2023. Раздел 1.2.

3 Головных Н.В., Зимин М.Д., Жуков Е.И., Шепелев И.И. Развитие термодимических методов и процессов при утилизации отходов алюминиевого производства // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: материалы 28 Международной научно-технической конференции 6-7 апреля 2023 г., проводимой в рамках 21 Уральской горнопромышленной декады 3-12 апреля 2023г. – Екатеринбург: Изд-во ООО «Типография ФортДиалог», 2023. – С. 71–75.

4 Головных Н.В., Зимин М.Д., Бычинский В.А., Шепелев И.И. Совершенствование рециклинга сырьевых и технологических компонентов в производстве алюминия // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: материалы 28 Международной научно-технической конференции 6-7 апреля 2023 г., проводимой в

рамках 21 Уральской горнопромышленной декады 3-12 апреля 2023 г. – Екатеринбург:
Изд-во ООО «Типография ФортДиалог», 2023. – С. 76–80.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Показатели выполнения проекта в 2023 г.

| Показатель | Значение показателя |
|---|---------------------|
| 1. Общее количество научных сотрудников – исполнителей | 13 |
| <i>в том числе:</i> | |
| академиков РАН | 0 |
| членов-корреспондентов РАН | 0 |
| докторов наук | 3 |
| кандидатов наук | 9 |
| 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 | 18 |
| статей, опубликованных по теме проекта в журналах, индексируемых только в РИНЦ | 0 |
| объектов интеллектуальной собственности (патентов и других РИД) | 0 |
| докладов в материалах конференций | 3 |
| 3. Число защищенных диссертаций по теме исследования | |
| <i>в том числе:</i> | |
| кандидатских | 0 |
| докторских | 0 |

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Копия Государственного задания на 2023 г. по данной теме–проекту

1 – ЭиФХМ ФН и распределения ЭП (группа Fe, As) в мультисистемах “пирит – гидротермальный раствор”; 2 – Определить состояние и формы серы в «полиморфах» лазурита – новых минералах из Прибайкалья; 3 – Изучить типоморфные особенности самородного золота на золото-серебряных (Дальнее, Кварцевая Сопка, Роговик) и золоторудных (Наталкинское, Дегдекан) месторождениях (Северо-Восток России). Выявить в составе самородного золота основные элементы-примеси, установить их формы нахождения. Провести типизацию руд с целью оценки их промышленной значимости. 4 – Экспериментальное моделирование поведения НЧ, НМ ЭПВ в синтетической породе в гидротермальных и "сухих" условиях; сравнение с природными образцами; 5 – Установить закономерности поведения микро- и наночастиц благородных металлов (Au, Ag, МПП) в различных в физико-химическом отношении геологических средах, выяснить природу явления их первоначального концентрирования в минеральных объектах, строение и эволюцию самородных форм; 6 – Применить метод термодинамического моделирования для определения минерального и компонентного состава осадочных пород и руд; 7 – Выполнить ФХМ технологических процессов при получении алюминия электротермическим методом. Рассмотреть возможность повышения эффективности системы «мокрой» газоочистки; 8 – Методом минимизации свободной энергии Гиббса исследовать бинарные ($\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$) и трехкомпонентные ($\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2$) силикатные расплавы различного состава.