

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

« 24 » января 2025 г.

ОТЧЕТ  
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

Экспериментальная минералогия и петрология  
по теме:

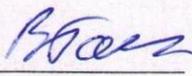
ИЗУЧЕНИЕ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ  
МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В РЕАЛЬНЫХ  
КРИСТАЛЛАХ И РОСТОВЫХ СРЕДАХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ И  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ  
(промежуточный)

Направление фундаментальных и поисковых исследований  
1.5.3. Минералогия и петрология

Шифр темы: 0284-2021-0002

Протокол Ученого совета ИГХ СО РАН  
№ 1 от 23 января 2025 г.

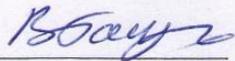
Руководитель проекта г.н.с.,  
доктор химических наук

  
16.01.2025г.

В.Л. Таусон

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель  
проекта, гл. науч. сотр., докт.  
химических наук

  
16.01.2025

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

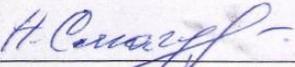
Ответственные исполнители:

Ведущий науч. сотр., докт.  
химических наук

  
16.01.2025

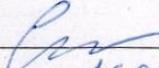
В.В. Акимов (раздел 1,  
пп.1.2.1,1.2.2)

Старший науч. сотр., канд.  
химических наук

  
16.01.2025

Н.В. Смагунов (раздел 1, п.  
1.1.2)

Старший науч. сотр., канд.  
химических наук

  
16.01.2025

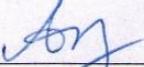
С.В. Липко (раздел 2, п.2.3)

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

  
16.01.2025

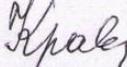
А.Н. Сапожников (раздел 2,  
п.2.4)

Старший науч. сотр., докт.  
химических наук

  
16.01.2025

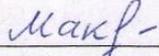
А.А. Тупицын (раздел 2,  
п.2.4)

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

  
16.01.2025

Р.Г. Кравцова (раздел 2,  
п.2.1)

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

  
16.01.2025

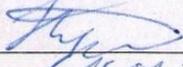
А.С. Макшаков (раздел 2,  
п.2.2)

Научный сотр. канд.  
геолого-минералогических  
наук

  
16.01.2025

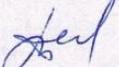
А.В. Ощепкова (раздел 3,  
п.3.1)

Младший науч. сотр.

  
16.01.2025

Р.И. Нургатин (раздел 3,  
п.3.2)

Нормоконтроль

  
16.01.2025

Т.Ю. Гармышева

## РЕФЕРАТ

Отчет 47 с., 1 кн., 16 рис., 5 табл., 32 источн., 3 прил.

ЭКСПЕРИМЕНТ, ПИРИТ, СФАЛЕРИТ, ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ, РАСПРЕДЕЛЕНИЕ, ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ, НАНОЧАСТИЦЫ, ЛАЗУРИТ, ХРОМОФОРЫ, 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.

Экспериментально получены первые оценки коэффициентов распределения и сокристаллизации основных примесей (Co, Ni, Cu, As) и благородных металлов (Pt, Pd, Au) в гидротермальном пирите. Установлены формы нахождения Au и Ag в гидротермальном сфалерите – включения фаз  $(Ag,Au)_{1.8-2.1}S$  ( $(Ag,Au)S$  при высокой фугитивности серы). Показано, что вакансионные дефекты различной природы способствуют значительному повышению коэффициентов распределения Au и Ag, что объясняет связь Au-Ag минерализации со сфалеритовыми рудами в определенных геохимических обстановках.

Изучено поведение наночастиц Au в синтетической породе кварцит-пирит-графит, показана возможность их переноса в гидротермальной среде и укрупнения по механизму самосборки. Золото преимущественно накапливается в пирите при переносе наночастиц с графита.

Изучено влияние размерных эффектов на фазообразование в тонких пленках, полученных магнетронным распылением стали AISI 304.

Впервые в рудах эпитептермального месторождения Роговик (Северо-Восток РФ) установлены самородное Au, электрум и кюстелит с высоким содержанием Hg. Уточнена методика опробования рыхлых отложений крупных речных долин для выявления особенностей распределения и форм нахождения Au и Ag.

Установлена трансформация хромофора  $S_4$  в структуре розового гаюина из Мало-Быстринского месторождения в Прибайкалье, которая выше 400 °C приводит к стабилизации трисульфидного ион-радикала  $S_3^{\bullet-}$  – синего хромофора.

На примерах промышленных стоков предприятия «Усольехимпром» и шламохранилища Ачинского глиноземного комбината показаны возможности физико-химического моделирования для определения химических и фазовых форм компонентов при взаимодействии вод техногенного происхождения с природными водами.

## СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ ОПРЕДЕЛЕНИЙ, СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	8
1 Распределение и формы нахождения элементов в геохимических системах .....	11
1.1 Анализ и обобщение данных по коэффициентам распределения и сокристаллизации элементов примесей в гидротермальных системах с рудными минералами.....	11
1.1.1 Распределение элементов примесей между пиритом и гидротермальным флюидом: численные оценки .....	11
1.1.2 Сокристаллизация сфалерита с Ag и Au и вопросы генезиса золото-серебряной минерализации в сфалеритовых рудах.....	12
1.2 Эволюция нано- и микрочастиц минерального вещества в геохимических средах .....	17
1.2.1 Причины, условия и механизмы, обеспечивающие устойчивость малых частиц минералов и металлов, их структурно-химические особенности и возможности транспортировки флюидными фазами.....	17
1.2.2 Развитие технологии тонких пленок и управление их фазовым составом...	19
2 Химические и минеральные формы нахождения элементов в природных средах.....	21
2.1 Особенности состава и строения частиц самородного золота Au-Ag месторождений.....	21
2.2 Потоки рассеяния.....	23
2.3 Оценка структурной и поверхностно-связанной составляющей примеси микроэлементов в пирите месторождения Дегдекан.....	24
2.4 Полостные частицы в минералах группы содалита и их взаимные превращения в зависимости от физико-химических условий.....	25
3 Физико-химическое моделирование геоэкологических систем.....	29
3.1 Поведение химических элементов и форм их нахождения при слиянии природных и сточных вод в районе деятельности предприятия «Усольехимпром»	29
3.2 Моделирование процессов в природно-техногенных системах, возникающих при размещении отходов глиноземного производства на шламохранилище.....	34
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	37
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	40

ПРИЛОЖЕНИЕ А Перечень статей, опубликованных по тематике проекта в 2024 г. в соответствии с государственным заданием.....	43
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Показатели выполнения проекта в 2024 г.....	46
ПРИЛОЖЕНИЕ В Копия Государственного задания на 2024 г. по данной теме– проекту.....	47

## ПЕРЕЧЕНЬ ОПРЕДЕЛЕНИЙ, ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

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

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия

АГХП – аномальные геохимические поля

АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия

БМ – благородные металлы

ГЗУ – гидрозолоудаление

г/т – грамм на тонну (концентрация элемента, англ. эквивалент - ppm)

ДУ – дефект упаковки

ИГУ – Иркутский государственный университет

ИРЭ – изоморфный размерный эффект (зависимость изоморфной смесимости от размера частиц)

КОСВ – критериально обоснованные статистические выборки

КР – спектроскопия комбинационного рассеяния

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

МЭ – микроэлемент

НД – нанодвойники

НТМ – несоразмерная трехмерная модуляция (структуры)

НФ – неавтономные фазы

НЧ – наночастицы

ОЧВП – Охотско-Чукотский вулканогенный пояс

ПР – потоки рассеяния

ПФ – поверхностные фазы

РДА – рентгенодифракционный анализ

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СВАДМ – статистические выборки аналитических данных для монокристаллов

СП – синтетическая порода (англ. эквивалент – SynRock)

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

УПЗ – Усольская промышленная зона

ФН – форма нахождения

ФРЭ – фазовый размерный эффект (зависимость фазового состояния от размера частиц)

ФХМ – физико-химическое моделирование

ЦКП – центр коллективного пользования

ЭДС – энергодисперсионная спектрометрия

ЭП – элемент-примесь

BSE – режим обратно рассеянных электронов

$D_{1/2}$  – коэффициент сокристаллизации элементов 1 и 2

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

$fS_2$  – фугитивность серы

pH – водородный показатель

Pу – пирит

Qtz – кварц, кварцит

S – селективность

v – вакансия

## ВВЕДЕНИЕ

Исследования проводились согласно плановому заданию (Приложение В) с учетом задач Программы развития ИГХ СО РАН и Стратегии научно-технического развития РФ. Некоторая корректировка плана 2024 г. связана с тем, что отдельные вопросы в рамках сотрудничества со сторонними организациями были решены раньше, в конце 2023 г., и результаты включены в соответствующий годовой отчет. Речь идет о совместном с ИГУ изучении причин промотирующего действия фосфора на свойства палладиевых нанокатализаторов в прямом синтезе пероксида водорода. Было 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 [1].

Построение количественных моделей фракционирования элементов в геохимических системах невозможно без знания их коэффициентов распределения (сокристаллизации). И если для магматических систем типа кристалл-расплав такие данные довольно обильны, то для гидротермальных типа кристалл-раствор (флюид) они, напротив, крайне ограничены. В рамках настоящего проекта для ряда распространенных рудных минералов были представлены данные [2, 3], которые уже используются, например, при построении моделей фракционирования элементов группы Fe в железистых скарнах [4]. Изучение распределения элементов в системах типа минерал – гидротермальный раствор имеет еще один важный аспект, связанный с обоснованием типоморфных свойств этих элементов. В настоящее время подобные обоснования отсутствуют даже для такого вездесущего и хорошо изученного аналитически объекта как пирит. При этом соотношения элементов примесей в пирите широко используются для определения его генезиса, выделения генераций, оценки участия магматогенного флюида в его образовании и т.д. [5], [6], [7]. В настоящем отчете представлены первые данные по распределению ряда основных элементов примесей пирита и благородных металлов (БМ) при его кристаллизации в гидротермальных условиях при температуре 450 °С и давлении 1 кбар. Сопоставление с ранее проанализированными и обобщенными данными по другим минералам [3] говорит о специфике роста кристаллов пирита в многокомпонентных системах и необходимости совершенствования методики эксперимента по определению констант распределения.

Другая важная проблема, полностью соответствующая идеологии настоящего проекта – это влияние на константы распределения элементов дефектов кристаллической структуры минералов [8]. В частности, дефектами нестехиометрии в гидротермальных сульфидах Fe объясняют предпочтительное вхождение в них Au [9]. В отчете приводятся данные по вхождению в кристаллы сфалерита Ag и Au. Выявленные формы нахождения БМ, в том числе, связанные с вакансионными дефектами разного происхождения, позволяют понять, как могла развиваться Au-Ag минерализация в сфалеритовых рудах, учитывая несовместимость этих элементов в сфалерите.

Эволюция первоначально «невидимых» форм БМ – структурных, наночастиц (НЧ), неавтономных фаз (НФ) при метаморфизме и ремобилизации рудного вещества может приводить к выделению металлов, агрегирующихся в микрочастицы. При этом важно иметь представление о факторах стабильности НЧ и НФ, их поведения и характера участия в этих процессах. Ранее было показано, что 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 [10]. В отчетном периоде продолжены эксперименты (в том числе методического плана) с синтетической породой (СП) с целью выявления особенностей поведения НЧ Au. Детальное исследование на нано- и микроуровне позволяет конкретизировать механизмы взаимодействия НЧ с составляющими СП, моделирующей черносланцевую породу.

Безусловно, для практического применения данных эксперимента и моделирования важна возможность оценки форм нахождения (ФН) полезных компонентов, рудной нагрузки флюидов, типохимических признаков для выявления источника оруденения на конкретных объектах – рудных месторождениях и их ореолах рассеяния. На этапе 2024 г. продолжено изучение распределения и ФН Au и Ag в первичных и вторичных (потoki рассеяния) средах эпитеpмальных Au-Ag и Ag месторождений на территории Охотско-Чукотского вулканогенного пояса (ОЧВП) на Северо-Востоке РФ [11], [12].

Интересная группа минералов, в которых фиксируются необычные для силикатов анионные и молекулярные ФН элементов, представлена модификациями лазурита, содалитоподобные структуры которых содержат крупные полости. В настоящем отчете представлены новые данные по одному из необычных представителей данного минерального семейства – розовому гаюину, исходно содержащему нейтральную молекулу S<sub>4</sub>, являющуюся красным хромофором. Изучение термического поведения минерала показало, что данная частица трансформируется в трисульфидный ион-радикал S<sub>3</sub><sup>•-</sup>, устойчивый синий хромофор (точка обозначает неспаренный электрон).

Изучение химических и фазовых форм элементов в окружающей среде, испытывающей значительную техногенную нагрузку, невозможно без применения методов физико-химического моделирования (ФХМ), поскольку сложность подобных систем исключает чисто экспериментальные и аналитические подходы. В настоящем отчете рассмотрено применение ФХМ с помощью программного комплекса Селектор для анализа поведения элементов и их ФН на конкретных примерах – смешения природных и сточных вод в районе деятельности предприятия Усольехимпром (Иркутская область) и подобных процессов на шламохранилище Ачинского глиноземного комбината (Красноярский край).

Представленные в отчете материалы, в основном, опубликованы в 2024 г., либо выйдут в свет в 2025 г. (Приложение А).

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

### 1 Распределение и формы нахождения элементов в геохимических системах

#### 1.1 Анализ и обобщение данных по коэффициентам распределения и сокристаллизации элементов примесей в гидротермальных системах с рудными минералами

##### 1.1.1 Распределение элементов примесей между пиритом и гидротермальным флюидом: численные оценки

Методика и схема эксперимента гидротермального термоградиентного синтеза с внутренним отбором флюида в ловушку, использованные в данном и в следующем разделах отчета, детально рассмотрены в наших предыдущих работах в рамках настоящего проекта [3], [13], [14]. В аналитической части работы применяли оборудование ЦКП «Изотопно-геохимические исследования» ИГХ СО РАН, обеспечивающее методы атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектрометрией (СЭМ-ЭДС), рентгенодифракционного анализа (РДА), и ЦКП «Ультрамикроанализ» ЛИН СО РАН (ЛА-ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией). При обработке результатов анализа элементов применяли подход, предусматривающий формирование критериально обоснованных статистических выборок (КОСВ) данных, соответствующих определенной форме нахождения элемента [14], [15].

Ниже приведены результаты определения коэффициентов распределения и сокристаллизации элементов примесей в 15 удачных опытах, в которых были получены кристаллы пирита в сложных многокомпонентных системах в различных ассоциациях (со сфалеритом, энаргитом, Fe, Se – содержащим ковеллином) и выполнен отбор и анализ флюида (Таблица 1).

Таблица 1 – Усредненные по результатам 15 экспериментов коэффициенты распределения и сокристаллизации элементов-примесей (ЭП) между пиритом и водным флюидом на основе хлорида аммония в поликомпонентных гидротермальных системах при 450 °С и давлении 1 кбар

Элемент	Коэффициент распределения $[\text{ЭП}]^{\text{Py}}/[\text{ЭП}]^{\text{aq}}$	Коэффициент сокристаллизации $([\text{ЭП}]/[\text{Fe}])^{\text{Py}}/([\text{ЭП}]/[\text{Fe}])^{\text{aq}}$
Co	1040±460	0.7±0.3
Ni	430±240	0.22±0.08
Cu	60±15	0.08±0.06
Mn	$(6±3)·10^{-3}$	$(0.8±0.5)·10^{-5}$
Zn	$(2±0.8)·10^{-3}$	$(0.5±0.3)·10^{-6}$
As	0.7±0.5	$(1.2±1)·10^{-4}$
Pd	320±300	0.14±0.08
Pt	2±1	$(1.0±0.9)·10^{-3}$
Au	1.1±0.7	$(3±1)·10^{-4}$

Примечание – Квадратные скобки означают концентрации, Py – пирит, aq – водный флюид.

Довольно неожиданным оказалось поведение Cu, вполне однородно распределенной в пирите независимо от присутствия фазы энаргита ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) в опытах с As. Можно предположить, что Cu в содержаниях 0.2–0.7 мас.%, наблюдавшихся в наших опытах, входит в структуру пирита, и таким образом, может быть важным элементом его типохимизма. Противоречиво, с большими вариациями в концентрациях, ведет себя Pd (Таблица 1), причина этого пока неясна. Сложность работы с пиритом по сравнению с ранее изученными магнетитом, гематитом и сфалеритом [3], вызвана несовершенством кристаллов, образующихся в сложных мультисистемах. Зернистость кристаллов и агрегатов препятствует получению точных данных по содержаниям микроэлементов. Появление на границах зерен фаз необычного состава (возможно, неавтономных) затрудняет количественные определения элементов локальными методами (РСМА, ЛА-ИСП-МС). В этих условиях оптимальным представляется упрощение системы и раздельное определение парных коэффициентов сокристаллизации основных типоморфных примесей типа  $D_{\text{Co/Ni}}$ ,  $D_{\text{Ni/Cu}}$ . Из основных ЭП пирита это Co, Ni, As и Cu. Ограниченный интерес представляют Mn и Zn ввиду очень низких значений коэффициентов и трудности выделения структурной составляющей примеси (необходимого условия для применения законов распределения), загрязнения кристаллов микровключениями фаз на основе (Zn, Mn, Fe)S. С другой стороны, из-за низкого значения  $D_{\text{Mn/Fe}}$  ( $\sim 10^{-5}$ ) даже первые ppm Mn в пирите могут указывать на его кристаллизацию из существенно марганцовистого флюида ( $[\text{Mn}] \approx [\text{Fe}]$ ), что может быть важным типоморфным признаком. Pt и Au в условиях мультисистемы слабо когерентны в пирите ( $D^{\text{Py/aq}} = 2$  и  $1$ ), их коэффициенты сокристаллизации гораздо ниже, чем у основных элементов примесей, хотя и выше чем у Mn и Zn примерно на 2 порядка. Оба коэффициента для As и Au близки (Таблица 1). Это может быть причиной их сопряженного геохимического поведения в системах с пиритом [16], которое, как полагают, контролирует образование гигантских золоторудных месторождений [17]. Таким образом, нами впервые получены численные значения геохимических констант распределения для гидротермального пирита, что позволяет анализировать его взаимодействия с основными элементами примесей и благородными металлами.

### **1.1.2 Сокристаллизация сфалерита с Ag и Au и вопросы генезиса золото-серебряной минерализации в сфалеритовых рудах**

Условия концентрирования и формы нахождения Au и Ag в сфалерите остаются мало изученными. Нами выполнены эксперименты в системах  $\text{ZnS} - \text{Ag}_2\text{S} - \text{Au} - \text{Fe}$  с растворами  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{SnCl}_2 + \text{KClO}_3$  с использованием внутреннего пробоотбора при  $T = 450$  °C и

$P = 1$  кбар [14]. Примесь Sn использовалась в качестве источника дефектов в кристаллах, моделирующих взаимодействие Au и Ag с вакансиями. При анализе кристаллических продуктов опытов применяли методы РСМА и ЛА-ИСП-МС с использованием методики КОСВ для определения содержания структурной формы элемента. В каждом из четырех опытов без Sn (оп.1-4) в той или иной пропорции получены кристаллы сфалерита размером до 2 мм двух типов – L (light-colored) и D (dark-colored), то есть светло- и темноокрашенные (Рисунок 1).



*a* – светлоокрашенные (L), *б* – темноокрашенные разновидности (D)  
Рисунок 1 – Синтезированные кристаллы сфалерита в системе ZnS – Ag<sub>2</sub>S – Au – Fe –  
раствор NH<sub>4</sub>Cl – основные габитусные формы

В качестве дополнительной фазы присутствовал акантит в виде пластинчатых кристаллов с неоднородной, частично окисленной поверхностью. Согласно данным РСМА, D-сфалериты характеризуются в целом большей насыщенностью микровключениями с более высокими атомными номерами компонентов по сравнению с образцами типа L. В опытах с оловом (оп. 5 и 6) образовались сферолитоподобные агрегаты сфалерита размером до 1 мм (Рисунок 2).



Рисунок 2 – Сферолитоподобные агрегаты сфалерита, полученные в системе с оловом (оп. 5)

РДА показал присутствие вюртцита ( $\leq 15\%$ ), небольших количеств пирита (оп. 5) и герценбергита, SnS (оп. 6). В сфалерит-вюртцитовых агрегатах Au, Ag и Sn распределены достаточно однородно и лишены включений, которыми изобилуют образцы из оп. 1-4, особенно серии D. В последних выявлены четкие корреляции между Ag и Au, что говорит о вхождении обоих элементов в одни и те же фазы Ag, Au, S – содержащих включений в сфалерите (Рисунок 3).

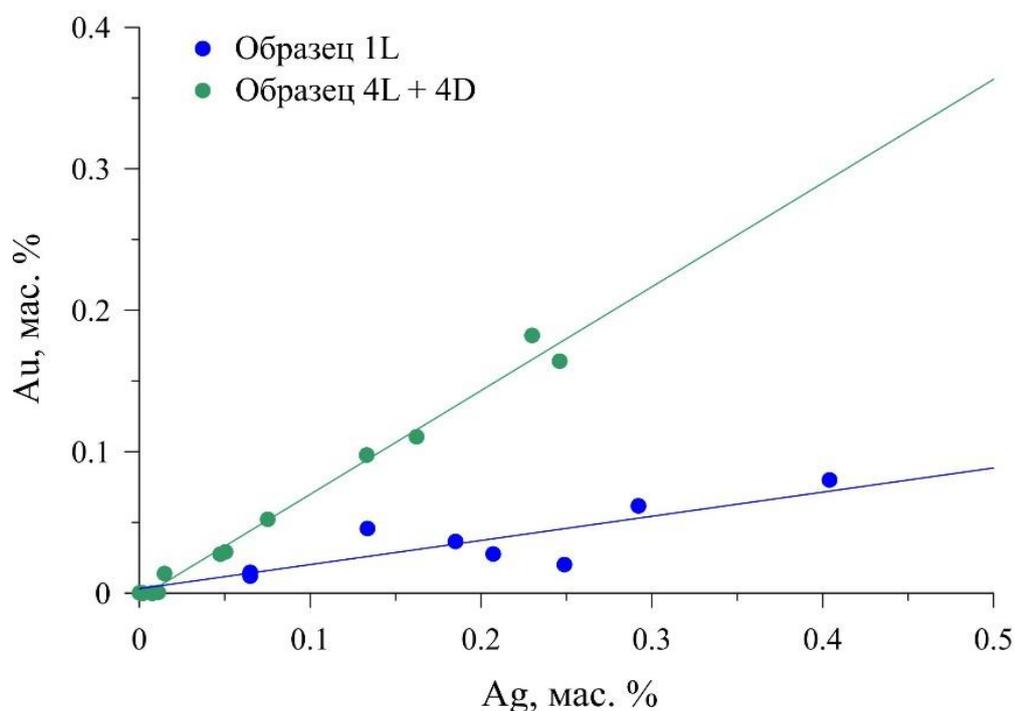


Рисунок 3 – Корреляции между содержаниями Ag и Au в сфалерите в системах без Sn, по данным ЛА-ИСП-МС; образцы из опытов 1 и 4

Интерес вызывает положительная корреляция между концентрациями Au и Sn в точках анализа ЛА-ИСП-МС образцов в опытах 5 и 6 (коэффициенты детерминации 0.6 и 0.7 соответственно, Рисунок 4), которая не наблюдается в паре Ag-Sn, несмотря на достаточно однородное распределение элементов.

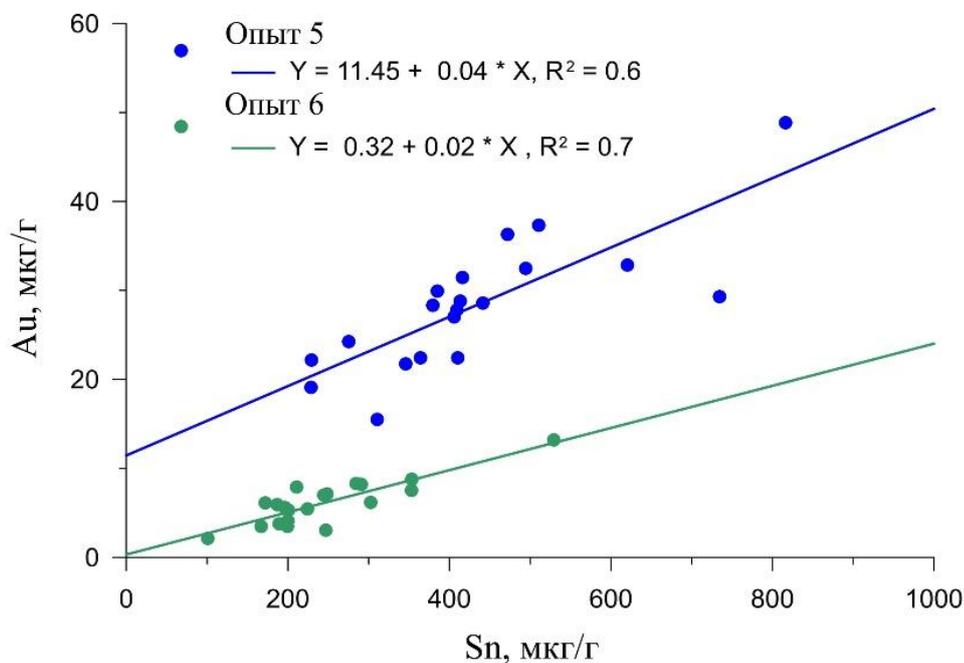


Рисунок 4 – Корреляции Au–Sn в оловосодержащих сфалеритах из опытов 5 и 6, по данным ЛА-ИСП-МС

Детальные аналитические исследования кристаллов и отобранных флюидов и их интерпретация позволили установить следующие факты.

1 – Растворимость Ag в маложелезистом гидротермальном сфалерите при 450 °C оценивается величиной  $3.8 \pm 0.7$  мкг/г, Au –  $\leq 0.6$  мкг/г. Основной формой нахождения Ag и Au в сфалерите являются включения фаз  $(Ag,Au)_xS$ , в которых  $x$  варьирует, в основном, от 1.8 до 2, и реже близок к 1, а содержание Au изменяется в широких пределах – от 0.01 до 0.75 формульной единицы. Первичными формами элементов в сфалеритовых рудах могли быть микровключения  $(Ag,Au)_{1.8-2.1}S$ , а при высокой фугитивности серы  $fS_2$  – близкие по составу к  $(Ag,Au)S$ .

2 – Анализ экспериментальных данных предыдущих исследователей в сопоставлении с полученными в настоящей работе результатами в системе ZnS-Sn-Ag-Au указывает на образование металлических вакансий ( $v$ ) при вхождении Sn в сфалерит. В присутствии Sn пределы вхождения Au и Ag в сфалерит возрастают, однако корреляционную связь с Sn обнаруживает только Au, согласно реакции  $Sn^{4+} + Au^+ + v^- \leftrightarrow 2 Zn^{2+}$ .

3 – Данные РСМА показывают, что для отдельных зерен Sn-сфалерита дефицит металлов существенно превосходит атомное содержание Sn. Вероятно, метастабильный рост при относительно высоком пересыщении раствора мог вызывать не только образование сферолитов и вюртцитовой модификации ZnS, но и появление собственных вакансионных дефектов, которые способствовали вхождению в структуру сфалерита Sn, Ag и Au. Поведение Au соответствует гипотезе о двух типах вакансионных дефектов, а именно, дефектов нестехиометрии, зависящих от условий кристаллизации, и вакансий, сопровождающих вхождение в структуру  $\text{Sn}^{4+}$ . Вхождение Ag, по-видимому, более чувствительно к  $f\text{S}_2$  и не исключено, что наличие обусловленного вакансиями свободного кристаллического пространства способствует формированию в структуре нанокластеров AgS или  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

4 – Au и Ag несовместимы в сфалерите, их коэффициенты распределения кристалл/раствор в условиях эксперимента составляют 0.17 и 0.1 соответственно. Однако в системах с Sn они существенно увеличиваются, особенно для Au, который переходит в категорию высоко когерентных элементов в сфалерите с коэффициентом распределения  $\sim 400$  и сокристаллизации  $\sim 13$ .

В итоге мы приходим к выводу о том, что условия образования высоко дефектных кристаллов минералов, способных поглощать БМ и другие несовместимые в “идеальном” кристалле элементы за счет их взаимодействия с вакансиями и другими типами дефектов, могут реализоваться при массовом осаждении сульфидного вещества в местах выхода гидротермальных источников на дно океанов в районах срединно-океанических хребтов, гидротермальных полей островных дуг и задуговых бассейнов, и смешения их с морской водой при больших перепадах интенсивных параметров. Подобная ситуация возникает и на месторождениях типа Irish и MVT при высокой степени переохлаждения, пересыщения и быстрой реакции между биогенной серой и богатым металлами флюидом [18]. Вхождению Au и Ag в сфалерит способствуют пересыщенные магматические флюиды и соосаждающиеся с БМ другие химические элементы, такие как In, Ga, Ge и Sn, которые являются источниками дефектов структуры, компенсирующих избыток положительного заряда при замещениях  $\text{Zn}^{2+}$ . Эволюция этих первоначально “невидимых” форм БМ при метаморфизме и ремобилизации рудного вещества впоследствии приводит к выделению Ag и Au, агрегирующихся в микрочастицы. Рассмотренный механизм поглощения БМ может иметь важное значение для понимания происхождения и оценки редкоэлементного потенциала рудных объектов.

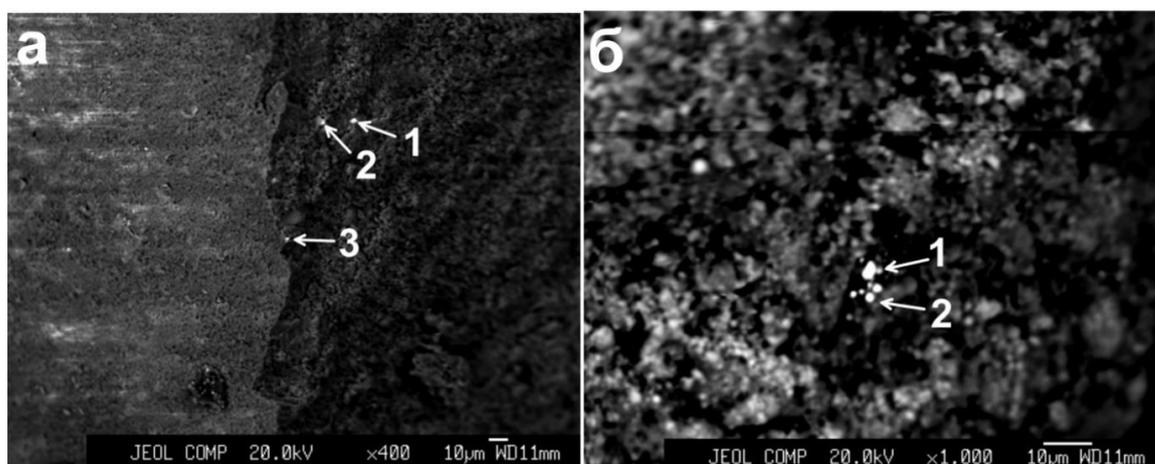
## 1.2 Эволюция нано- и микрочастиц минерального вещества в геохимических средах

### 1.2.1 Причины, условия и механизмы, обеспечивающие устойчивость малых частиц минералов и металлов, их структурно-химические особенности и возможности транспортировки флюидными фазами

Гипотеза о транспорте Au в форме НЧ-суспензии весьма популярна в настоящее время в связи с тем, что содержания Au в подобных суспензиях в тысячи раз превышают таковые в истинных растворах (водных флюидах), а Au НЧ наблюдались в природных минеральных объектах. Данная гипотеза легко решает проблему возникновения крупных месторождений золота, но процессы образования НЧ, их осаждения и устойчивости остаются мало разработанными. Обычно они рассматриваются на примере природных материалов и распределения НЧ в кремнезем- и углеродсодержащих фазах [19], но даже если итог процесса хорошо охарактеризован, это еще не означает, что сам процесс понимается правильно. Эксперименты с СП в гидротермальных условиях, методика которых подробно изложена в предыдущем отчете по проекту (2023 г.) и в работе [10], являются предметом обсуждения в настоящем отчете.

Было исследовано поведение наночастиц золота в СП (кварцит-пирит-графитовая композиция) при термоградиентных условиях, температуре 450 °С и давлении 1 кбар, что в среднем отвечает параметрам образования многих гидротермальных орогенных золоторудных месторождений черносланцевого типа. Полученные экспериментальные результаты выявили следующие особенности.

Наночастицы золота переносятся флюидом в пределах СП без признаков значительного растворения или агрегации (Рисунок 5).

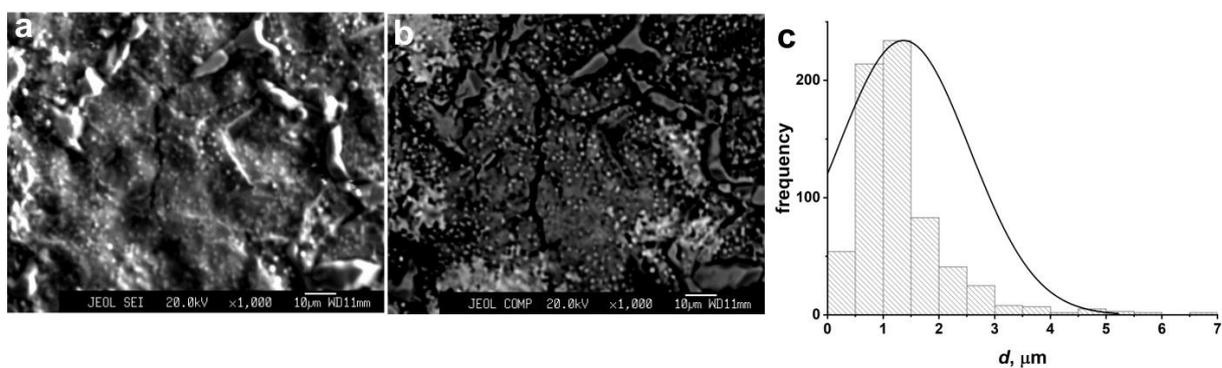


а – кварцит, б – пирит.

Рисунок 5 – Локализация частиц золота микронного размера на кварците и пирите после переноса НЧ Au с частиц графита в гидротермальных условиях

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) не было обнаружено образование защитных оболочек из аморфного кремнезёма или углерода на поверхности НЧ Au. Такое поведение наночастиц золота, вероятно, связано с образованием стабильного коллоидного золота в условиях, заданных парагенезисом кварц-пирит-графит.

НЧ Au имеют тенденцию к укрупнению по механизму самосборки. Этот процесс характерен для всех трёх изученных минеральных матриц: графита, пирита и кварцита. Механизм самосборки подтверждается анализом данных СЭМ: функция распределения частиц по размеру соответствует логнормальному закону с максимумом, смещённым в сторону меньших размеров, наблюдается образование фрактальных дендритов, которые образуются только при агрегативном росте НЧ Au. Сходная ситуация имеет место и для арсенопирита (Рисунок 6).



a – область поверхности термически преобразованного арсенопирита, снятой в режиме вторичных электронов (SE), b – та же область в режиме обратно рассеянных электронов (BSE), c – частота встречаемости частиц диаметра  $d$ , мкм.

Рисунок 6 – Распределение микрочастиц золота (светлые точки) на поверхности арсенопирита

Согласно данным ААС и АЭС, золото в большей степени накапливается в пирите, чем в кварците. Природа «невидимой» формы золота в пирите, по-видимому, связана с процессом сорбции НЧ Au на поверхности частиц пирита. Этому процессу способствует повышенная шероховатость поверхности и в определённой степени заряд поверхности, возможно, связанный с поверхностными формами серы на кристаллах пирита.

Обобщая полученные данные, можно отметить следующие особенности поведения НЧ золота при формировании поверхностных фаз (ПФ) при сульфидизации тонких пленок Au-Fe-Cu. Поскольку поверхностная подвижность НЧ Au (~5 нм) достаточно высока, то они могут частично улавливаться растущими ПФ. Другая часть НЧ Au в виде кластеров химически сорбируется на поверхности посредством образования связей Au-S (по данным РФЭС). Возможно, эта особая форма золота способствует агрегации Au НЧ по механизму самосборки. Эти данные следует учитывать при интерпретации особенностей

высокотемпературного метаморфизма золоторудных месторождений, содержащих в большом количестве арсенопирит, например, месторождений типа Карлин.

### **1.2.2 Развитие технологии тонких пленок и управление их фазовым составом**

Тонкие пленки и покрытия, полученные при ионно-плазменном распылении нержавеющей стали AISI 304, обладают уникальными свойствам. Во-первых, они наследуют специфические свойства самой стали – электрохимическую коррозионную стойкость, устойчивость к окислению и механическую прочность. Во-вторых, тонкие пленки обладают особенными магнитными свойствами и относятся к перспективным магнитным материалам с настраиваемыми свойствами. В зависимости от фазового состава, скорости распыления, толщины пленки, температуры подложки полученные магнитные пленки могут существенно различаться по основным магнитным характеристикам: магнитной проницаемости, остаточной намагниченности, коэрцитивной силе, восприимчивости к температуре, тем самым определяя функциональное назначение тонких пленок.

Рассмотрены новые аспекты технологии получения тонких пленок методом магнетронного распыления мишеней из многокомпонентных металлических сплавов. Показано, что при длительном распылении мишени из аустенитной стали AISI 304 в результате поверхностной эрозии, образуется наноструктурированная двухфазная система, состоящая из исходного аустенита и новообразованного феррита. Двухфазность поверхности мишени и ее наноструктура при распылении приводят к образованию необычного фазового и химического состава тонких пленок. Они представляют собой трехфазную систему, включающую аустенит, феррит и интерметаллическую  $\sigma$ -фазу (60 мас.% аустенита, 30 мас.% феррита и 10 мас.%  $\sigma$ -фазы) с различным, но стабильным во времени (стационарным) химическим составом. Предложен механизм формирования и стабилизации такой трехфазной системы, связанный с проявлением фазового размерного эффекта (ФРЭ), обеспечивающего преимущественное образование феррита при размерах наночастиц до 13 нм, и изоморфного размерного эффекта (ИРЭ) [8], обуславливающего химическую и фазовую неоднородность в наномасштабе, когда структура и химический состав НЧ зависят от формы и размера частиц.

Таким образом, показано, что в сильно неравновесных условиях рост тонких пленок при магнетронном распылении многокомпонентных металлических мишеней определяется размерными эффектами: ФРЭ с сохранением химического состава наночастиц и ИРЭ при дифференциации (разделении) компонентов сплава в растущих наночастицах.

Представленные в данном разделе отчета материалы оформлены в виде статей и направлены для публикации в ведущие научные журналы.

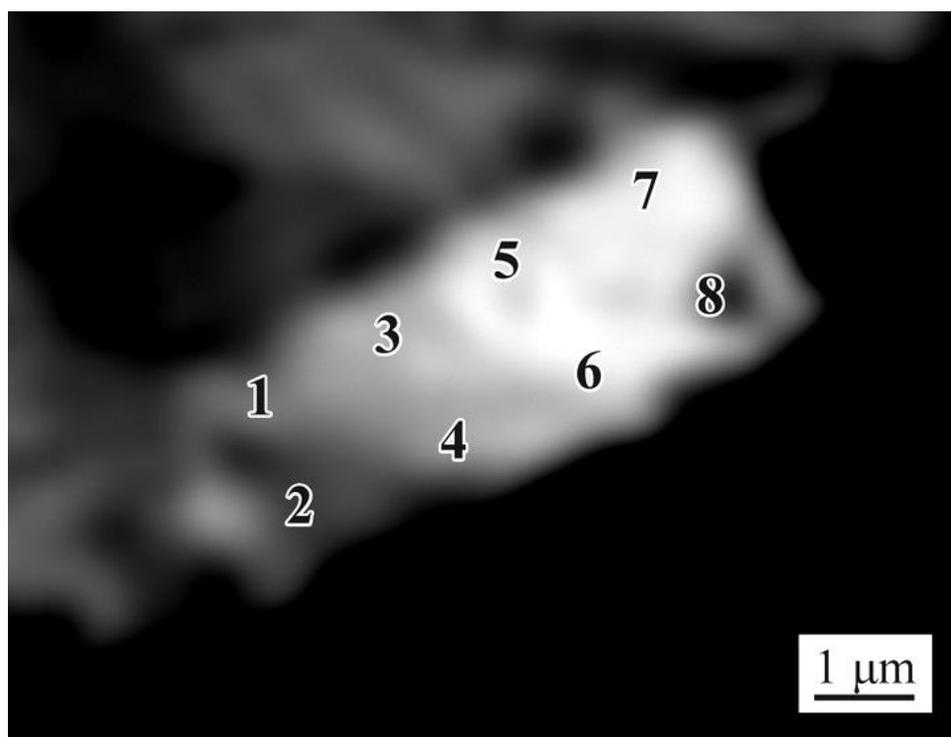
## 2 Химические и минеральные формы нахождения элементов в природных средах

### 2.1 Особенности состава и строения частиц самородного золота Au-Ag месторождений

Проведено изучение особенностей распределения и форм нахождения благородных металлов (Au, Ag) в первичных (месторождения) и вторичных (потоки рассеяния) средах эпитеpмальных Au-Ag и Ag месторождений (ОЧВП, Северо-Восток России).

Получены новые данные по морфологии, вариациям пробности, микровключениям и примесям в самородном золоте Au-Ag месторождений Дальнее, Кварцевая Сопка (Эвенский рудный район, Верхне-Гижигинское вулканическое поле) и Роговик (Омсукчанский рудный район, Балыгычано-Сугойский прогиб).

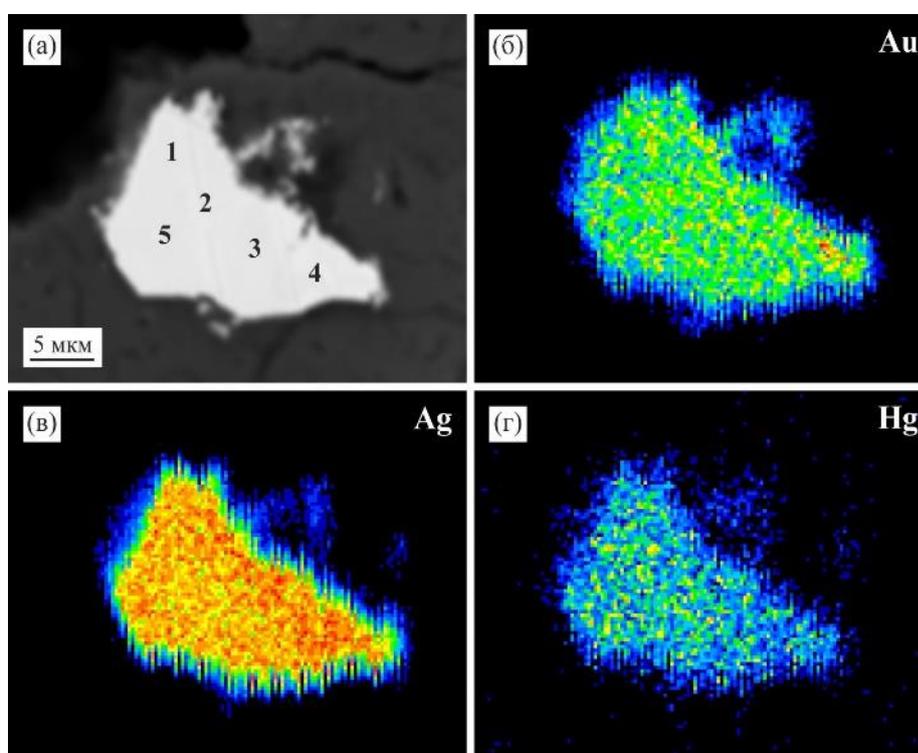
Впервые в рудах месторождения Роговик, в отличие от других изученных нами эпитеpмальных Au-Ag месторождений, были установлены самородное золото, электрум и кюстелит с высокими содержаниями Hg (мас. %): до 2.02, 19.24 и 21.64, соответственно (Рисунки 7–9, Таблицы 2–4).



1–8 – точки замера содержаний элементов, указанных в Таблице 2.  
Рисунок 7 – Зерно состава электрум–самородное золото (светлое) в срastании с науманнитом (серое). Изображение дано в обратно рассеянных электронах

Таблица 2 – Содержание ртути (мас. %) в электруме и самородном золоте (Рисунок 7)

№ точки	Au	Ag	Hg	Сумма
Электрум				
1	49.48	43.94	6.98	100.40
2	48.25	44.08	5.80	98.13
3	60.68	37.39	3.36	101.43
4	59.96	38.13	3.15	101.24
8	68.28	27.65	2.51	98.44
Самородное золото				
5	74.42	23.93	1.60	99.95
6	70.94	25.47	2.02	98.43
7	78.31	21.18	1.61	101.10

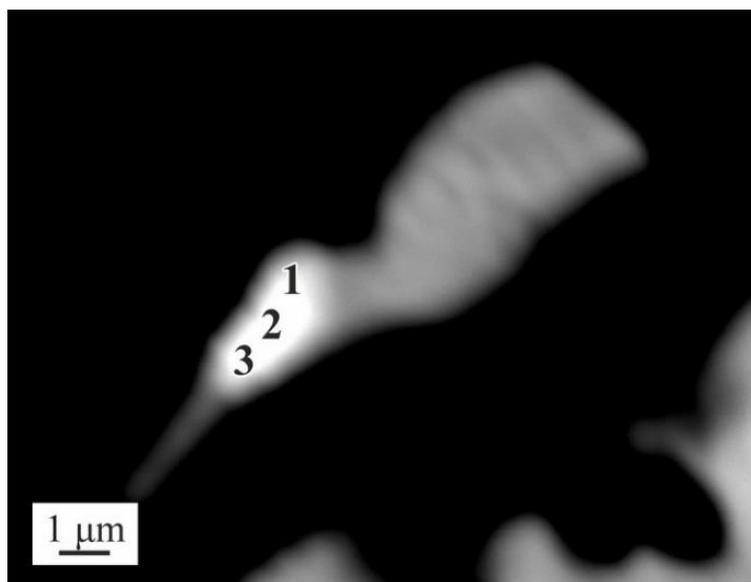


а – изображение в обратно рассеянных электронах, б–г – в рентгеновских лучах элементов;  
1–5 – точки замера содержаний элементов, указанных в Таблице 3.

Рисунок 8 – Зерно электрума пониженной пробы

Таблица 3 – Содержание ртути (мас. %) в электруме пониженной пробыности

№ точки	Au	Ag	Hg	Сумма
1	30.84	51.32	18.80	100.96
2	31.75	50.61	16.99	99.35
3	32.14	51.51	16.43	100.08
4	30.90	50.44	19.24	100.58
5	31.38	50.73	18.46	100.57



1–3 – точки замера содержаний элементов, указанных в Таблице 4.  
 Рисунок 9 – Зерно кюстелита (белое) в сростании с науманнитом (серое); изображение дано в обратно рассеянных электронах.

Таблица 4 – Содержание ртути (мас. %) в кюстелите

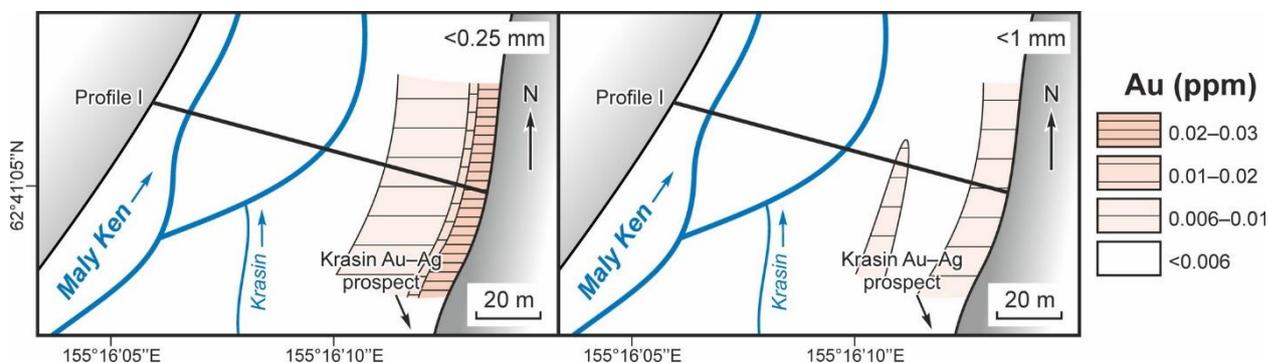
№ точки	Au	Ag	Hg	Se	S	Сумма
1	19.71	53.38	21.40	2.01	2.62	99.12
2	18.04	53.87	20.96	4.37	2.52	99.76
3	19.30	51.29	21.64	2.81	3.63	98.67

На основании обобщения имеющихся и вновь полученных данных подготовлена к печати статья «Самородное золото месторождения Роговик, Северо-Восток России (типоморфизм, типохимизм, условия образования)» для журнала Доклады АН.

## 2.2 Потоки рассеяния

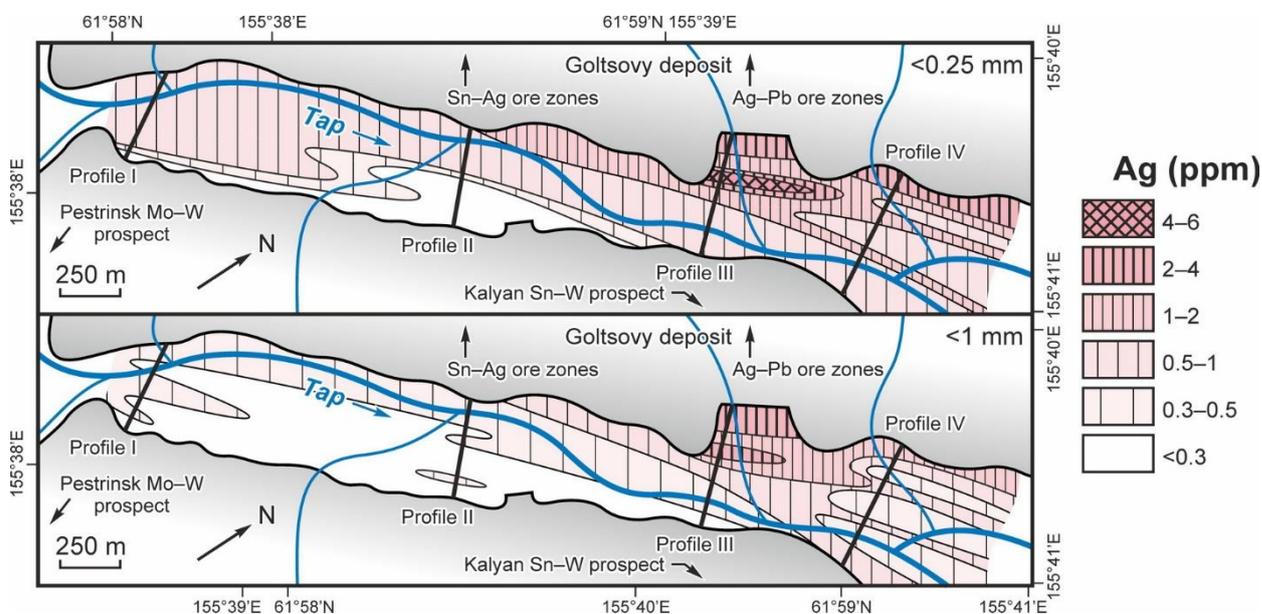
На примере рудных объектов Балыгычано-Сугойского прогиба (месторождения Дукат, Мало-Кэнское, Гольцовое, рудопроявления Красин, Баргузин и др.) продолжены исследования по выявлению особенностей распределения и форм нахождения Au и Ag в потоках рассеяния (ПР), дренирующих Au-Ag и Ag руды. С целью повышения эффективности геохимических съемок по потокам рассеяния (ПР) при поисках эпитермальной Au-Ag, Ag-Pb и Sn-Ag минерализации в условиях зон криолитогенеза, изучены состав и строение аномальных геохимических полей (АГХП) крупных речных долин [12]. С учетом полученных ранее данных [20], [21] разработан способ опробования рыхлых отложений этих долин по профилям, ориентированным вкрест их простирания, с отбором для анализа, кроме общей фракции аллювия <1 мм, еще и фракции <0.25 мм, как наиболее информативной. Сделан вывод, что выявленные таким

способом АГХП в достаточной степени отражают состав и строение эродируемых и дренируемых рудных объектов, дают наиболее полное и точное представление о характере и особенностях распределения элементов в рыхлых отложениях крупных водотоков (Рисунки 10 и 11).



<0.25 мм и <1 мм – сравниваемые фракции, профиль 1.

Рисунок 10 – АГХП Au, выявленные по ПР в долине реки Малый Кэн



<0.25 мм и <1 мм – сравниваемые фракции, профили 1-IV.

Рисунок 11 – АГХП Ag, выявленные по ПР в долине реки Тап

### 2.3 Оценка структурной и поверхностно-связанной составляющей примеси микроэлементов в пирите месторождения Дегдекан

Впервые метод статистических выборок аналитических данных для монокристаллов (СВАДМ) применен в комплексе с высокочувствительным ИСП-МС анализом на примере образца пирита из золоторудного месторождения черносланцевой формации Дегдекан (Северо-Восток России). Работа имела, в основном, методический характер.

В результате применения комплекса СВАДМ-ИСП-МС выяснилось, что не все замеренные элементы проявляют размерную зависимость концентрации, позволяющую разделить структурную и поверхностную формы элемента. Данные по тем элементам, для

которых это оказалось возможно, позволили получить зависимости содержания элемента от удельной поверхности среднего кристалла в размерной выборке [22]. Отношение поверхностного и объемного содержания элемента определяется как селективность ( $S$ ) его поглощения поверхностной НФ. Улавливание элементов поверхностью ( $S > 1$ ) проявляется для Mn ( $S=3.9$ ), Ag (3.3), Pd (1.6), La (6.4), Ho (2.6). Для ряда элементов структурная составляющая оказалась больше поверхностной или равна ей (Pr, Er, Tb, Lu). Из всех лантаноидов только La обладает четко проявленным эффектом поверхностного обогащения, хотя его следует учитывать и для других РЗЭ (Ho, Tb, Er, Lu), если требуются точные данные по сокристаллизации этих элементов в пирите. Потеря отдельных элементов поверхностным слоем может быть связана с постростовыми воздействиями на кристалл. В принципе, чем прочнее связь элемента в структуре НФ и чем ниже растворимость соответствующего сульфида “MeS” относительно сульфида Fe (имея в виду пирротиноподобный состав НФ на пирите), тем вероятнее сохранение исходного распределения элемента. Данных для детального анализа этих наблюдений пока недостаточно, хотя положительная корреляция  $S$  с разницей ионных радиусов элемента и  $Fe^{3+}$  подтверждает, что большую селективность демонстрируют элементы, менее совместимые с объемной структурой минерала [22].

Представленные в этом разделе результаты получены при частичной поддержке гранта РФФИ № 24-27-00140.

#### **2.4 Полостные частицы в минералах группы содалита и их взаимные превращения в зависимости от физико-химических условий**

Открытие нового минерала семейства лазурита – слюдянкаита  $Na_{28}Ca_4(Si_{24}Al_{24}O_{96})(SO_4)_6(S_6)_{1/3}(CO_2) \cdot 2H_2O$  [23] поставило вопрос о существовании и условиях устойчивости молекулярных группировок серы и других элементов (С,Н,О) в содалитовых  $\beta$ -полостях структуры. Если верхняя граница формирования лазурита и других минералов группы содалита из лазуритовых кальцифиров ( $\sim 600$  °С) не вызывает сомнения, то нижняя требует уточнения. Причиной является существование в лазуритовых месторождениях минералов, содержащих молекулы  $S_4$  и  $S_6$ , цвет которых, соответственно розовый и зеленый, после прокаливания на воздухе становится синим. Сульфидсодержащие минералы группы содалита чутко реагируют на термическое воздействие изменением параметра ячейки, окраски и оптических свойств. Оптически анизотропные не кубические члены этой группы – слюдянкаит и владимировановит, общая формула которого недавно уточнена  $(Na^{+}_{6.0-6.4}Ca^{2+}_{1.5-1.7})(Al_6Si_6O_{24})(SO_4^{2-}, S_3^{\bullet-}, S_4)_{1.7-1.9}(CO_2)_{0-0.1} \cdot nH_2O$  [24] (точка

обозначает неспаренный электрон) – после отжига на воздухе при 600 °С становятся изотропными и кубическими.

Образец «розового лазурита» обнаружен на Мало-Быстринском лазуриновом месторождении в Слюдянском районе Иркутской области России. Выделен из лазуриновых кальцифиров – крупнозернистых массивных пород, состоящих преимущественно из кальцита, с подчиненными диопсидом и лазуритом, и незначительными включениями пирита и флогопита. Лазурит образует отдельные ксеноморфные зерна до 2 мм в поперечнике и агрегаты таких зерен. Минерал розово-сиреневого цвета, оптически изотропный, в отдельных зернах отмечена слабая анизотропия. Характеризуется трехмерной несоразмерно модулированной кристаллической структурой. Состав отвечает формуле  $(\text{Na}_{6.39}\text{Ca}_{1.57}\text{K}_{0.06})_{8.01}(\text{Si}_{6.08}\text{Al}_{5.92})_{12.00}(\text{SO}_4)_{1.81}(\text{S}_4)^{0.03}(\text{CO}_2)^{0.15}\text{Cl}_{0.05}$ . По содержанию кальция и сульфат-аниона этот минерал близок к гаюину, идеальная формула которого  $(\text{Na}_6\text{Ca}_2)(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_2$ . Таким образом, он может быть определен как S<sub>4</sub>-содержащий гаюин. Отжиг зерен в воздушной среде приводит к изменению окраски – появлению зерен синего цвета, начиная с T = 400 °С. При 500 °С более половины зерен синеют, при 600 и 700 °С зерна становятся полностью синими, при 800 °С интенсивность окраски снижается (Рисунок 12).

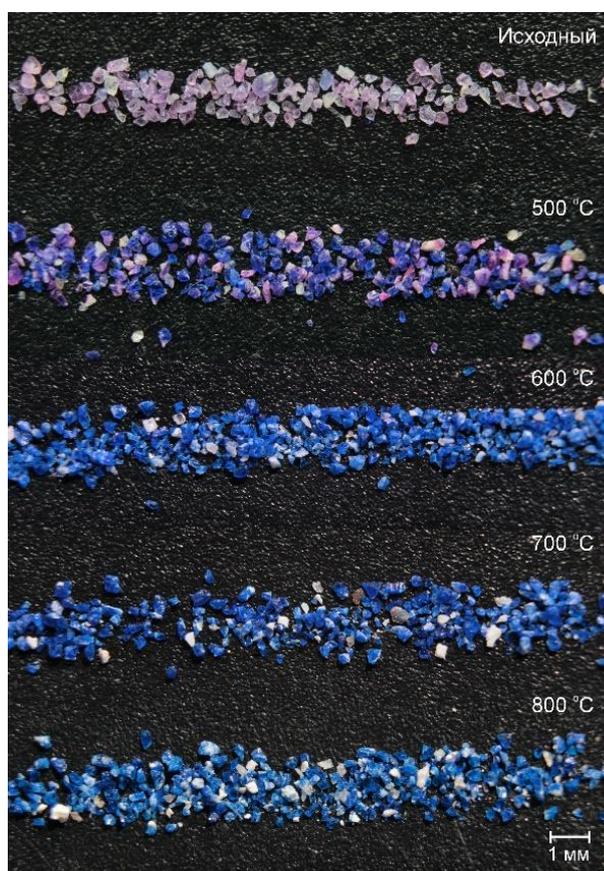
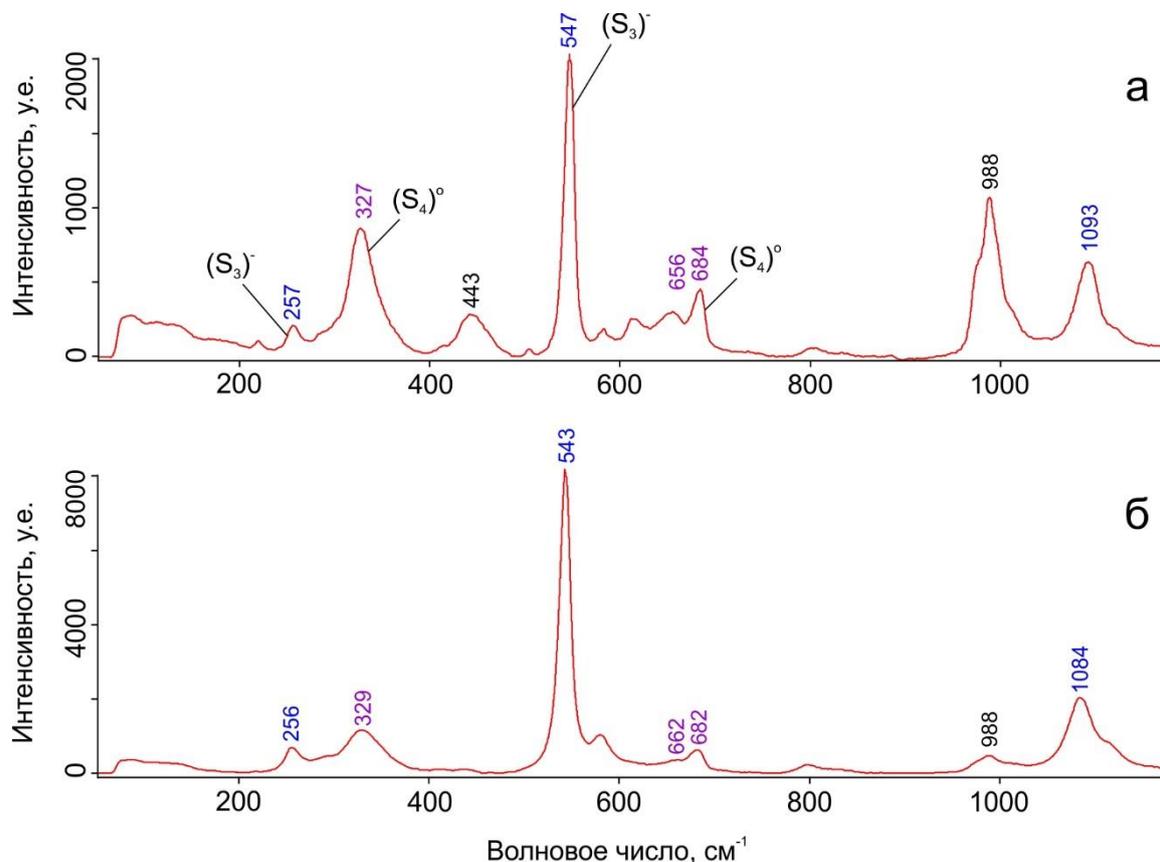


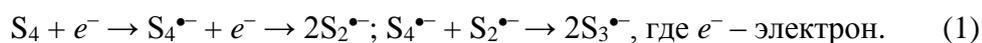
Рисунок 12 – Изменение окраски розового S<sub>4</sub>-содержащего гаюина при отжиге на воздухе при различных температурах в течение 1 сут

Продукты отжига изучали методами КР спектроскопии, термоанализа, высокотемпературной рентгенографии. Данные КР представлены на Рисунке 13.

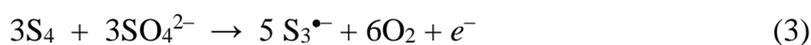
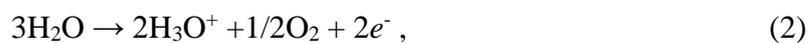


а – исходный розово-сиреневый гаюин, б – отожженный на воздухе при 400 °С.  
Рисунок 13 – Спектры комбинационного рассеяния фиксируют понижение интенсивности пиков нейтральной тетрасульфидной молекулы

Особенностью спектров КР является наличие полос при 327–329 и 682–684 см<sup>-1</sup>, соответствующих симметричным и антисимметричным валентным колебаниям цепочечной молекулы цис-S<sub>4</sub> [25], являющейся красным хромофором. Анион-радикал S<sub>3</sub><sup>•-</sup> – синий хромофор - характеризуется серией характерных полос в диапазонах 245–265, 543–550 и 1080 – 1090 см<sup>-1</sup>, которые довольно интенсивны даже при низких содержаниях S<sub>3</sub><sup>•-</sup>. Одновременное присутствие в минерале этих хромофоров является причиной его розово-сиреневой окраски. Трансформация тетрасульфидной серы при T ≥ ~ 400 °С может проходить по следующей схеме:



Источником электронов могут служить реакции



Возможность этих процессов подтверждают данные масс-спектрометрии при термическом анализе и результаты КР спектроскопии. Слюдянкаит и изученный нами розовый гаюин являются генетически близкими минералами, так как содержат молекулы  $\text{CO}_2$  и нейтральные полисульфидные группы ( $\text{S}_6$  и  $\text{S}_4$ ), которые разрушаются при относительно низких температурах и переходят в анион-радикал  $\text{S}_3^{\bullet-}$ , определяющий синюю окраску продуктов отжига. Полученные результаты позволяют заключить, что отжиг на воздухе при  $400\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{S}_4$ -содержащего гаюина приводит к существенным структурно-химическим изменениям, таким как выход химически связанной с каркасом воды и превращение нейтральной сульфидной серы в его структуре в заряженную. Поведение изученного минерала при отжиге показывает, что данная его генерация, сингенетичная с флогопитом, является низкотемпературной и не прогревалась в природе выше  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . При  $T \geq \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$  происходит трансформация молекулярного розового хромофора  $\text{S}_4$  в более устойчивый к температуре анион-радикал  $\text{S}_3^{\bullet-}$ , являющийся синим хромофором.

Важное направление работ по тематике лазурита и образующих его биметасоматических систем явилось моделирование превращений кальцита в ассоциации с алюмосиликатами. Экспериментальные наблюдения позволяют предполагать, что кальцит в закрытой системе (микровключения в лазурите) ведет себя как внутренний буфер, задающий внутреннюю фугитивность кислорода, от которой зависит устойчивость частиц-хромофоров. В настоящее время выполнено уточнение фазовой диаграммы кальцита [26] и формируется база данных для физико-химического моделирования данной системы путем минимизации потенциала Гельмгольца для системы нескрытых включений  $\text{CaCO}_3$  в кристаллах минералов лазуритового семейства. Эксперимент показывает, что свойства таких включений, в частности, температура разложения  $\text{CaCO}_3$ , сильно отличается от «свободного» кальцита.

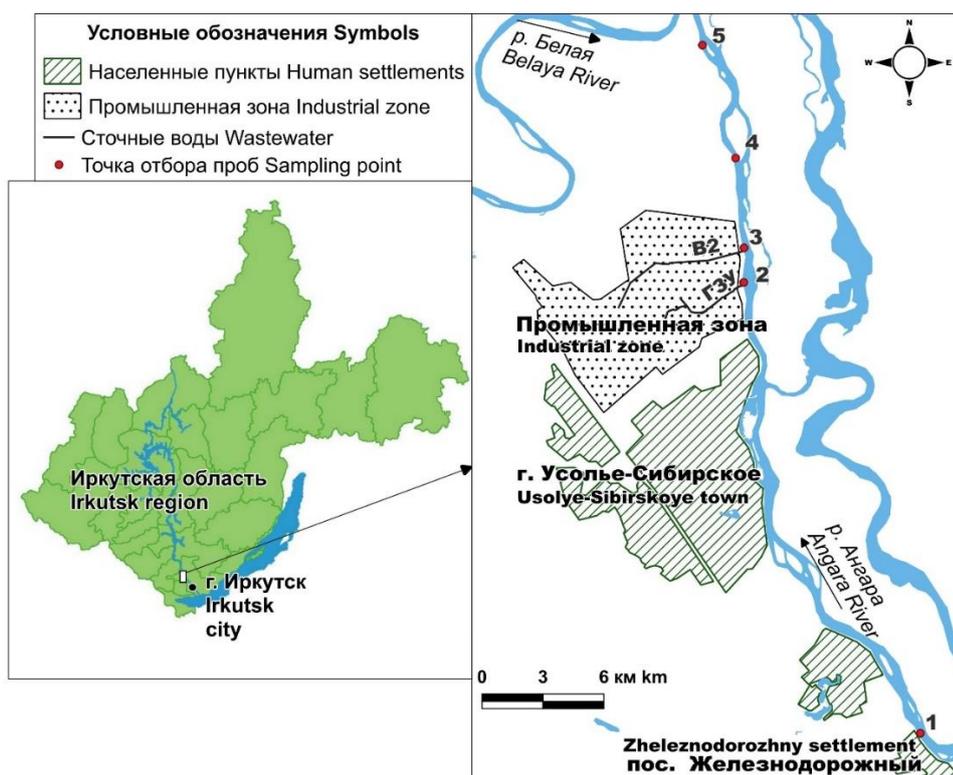
Представленные в этом разделе результаты получены при частичной поддержке гранта РФФИ № 24-27-00114.

### 3 Физико-химическое моделирование геоэкологических систем

#### 3.1 Поведение химических элементов и форм их нахождения при слиянии природных и сточных вод в районе деятельности предприятия «Усольехимпром»

Напряженная экологическая ситуация в зоне воздействия промышленного комплекса г. Усолье-Сибирское, связанная с пролонгированным поступлением потоков загрязняющих веществ в р. Ангара, определяет необходимость мониторинговых наблюдений за гидрохимическим составом водоема. В связи с этим целью исследований стало изучение процессов трансформации речных вод при их смешении со сточными водами, базирующееся на определении не только концентраций элементов, но и форм их нахождения.

Основным материалом для физико-химического моделирования стали концентрации основных ионов и микроэлементов в сточных водах УПЗ (канавы гидрозолоудаления (ГЗУ) и выпуск 2 (В2)) и воде р. Ангара на фоновом участке (пос. Железнодорожный) и участках вероятного загрязнения (1,5 и 5 км ниже сбросов) (Рисунок 14).



1–5 – точки опробования: 1 – фоновый участок (пос. Железнодорожный); 2 – выпуск ГЗУ; 3 – выпуск 2; 4 – р. Ангара (1,5 км ниже сбросов); 5 – р. Ангара (5 км ниже сбросов).

Рисунок 14 – Карта-схема точек отбора проб сточных вод и вод р. Ангара в районе влияния промышленной зоны г. Усолье-Сибирское

Образцы вод были отобраны в разные по техногенной нагрузке периоды: 2010 г. – период с повышенной нагрузкой (до закрытия завода «Усольехимпром»), 2020 г. – с пониженной нагрузкой (после его закрытия).

Методом минимизации свободной энергии Гиббса при помощи программного комплекса Селектор рассчитаны равновесные составы сточных и природных вод. Физико-химическая модель смешения сточных вод с водой р. Ангара представлена как совокупность резервуаров, в которых происходит обмен веществом посредством численности заданного потока водных растворов (стоков), сопряженных с речной водой (р. Ангара). Речная вода (точка 1) смешивается с водами ГЗУ (точка 2), устанавливается локальное равновесие и фиксируются формы элементов. Полученная смесь вод разбавляется речной водой и смешивается с водами В2 (точка 3), рассчитывается равновесие. Далее рассчитанная система разбавляется речной водой, что описывает процессы формирования вод на участках в 1,5 и 5 км ниже всех сбросов. Расчеты проводились при температуре 10 °С, соответствующей средней измеренной, и давлении 1 атм. Система открыта к атмосферному воздуху. Модель включает 27 независимых компонентов: С, Cd, Cl, N, S, As, Ga, В, Hg, Са, F, Ni, P, Pb, Al, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si, V, Zn, H, O, e (e – электрон) и 800 зависимых компонентов (включая газы, водный раствор и твердые фазы).

Моделирование химического состава ангарской воды показало, что, несмотря на сравнительно низкие рН и минерализацию, в открытых по отношению к атмосфере условиях происходит образование взвешенного вещества (до 0.01 мг/л), представленного смешаннослойными алюмосиликатами:  $\text{Na}_{0.3}\text{Al}_{1.9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  – 0.0034 мг/л,  $\text{Ca}_{0.15}\text{Al}_{1.9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  – 0.0017 мг/л,  $\text{Mg}_{0.15}\text{Al}_{1.9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  – 0.001 мг/л,  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  – 0.0014 мг/л,  $\text{K}_{0.8}\text{Al}_{2.4}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  – 0.0035 мг/л. В речных водах ниже сбросов сточных вод образуются, в основном, смектиты ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ).

В водном растворе ГЗУ, содержащем высокие концентрации элементов основного ионного состава и микроэлементов, происходит формирование слоистых силикатов  $\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_3\text{Al}_{1.9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_{0.15}\text{Al}_{1.9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}_{0.15}\text{Al}_{1.9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . Количество образовавшихся твердых фаз не велико, не более 0.1 мг/л и не сказывается на величине минерализации. Твердых фаз в водах В2 не образуется.

Результаты термодинамических расчетов показали, что сточные воды отличаются от природных формами существования элементов в растворе. Главное отличие заключается в преобладании галогенных комплексов Cd, Hg в сточных водах ГЗУ и В2 и Pb, Zn, Cu, Ni, Mn, Ca, K, Mg и Na в В2. Характерным для промышленных стоков является и перераспределение соотношений форм нахождения As, Zn, Cu, V, Mn, Al, в частности, изменение количества их доминирующих форм.

На фоновом речном участке большая часть As, Pb, V, Al представлена гидроксоформами, Ni, Zn, Cd, Ca, K, Mg, Na – свободными ионными формами, Hg, Cu и Si – формами окислов. В водах зоны влияния УПЗ в 2010 г. формы нахождения элементов, в большей степени Cd и Hg, остаются унаследованными от сточных вод. В 2020 г., при уменьшении поступления веществ техногенного генезиса с промышленным стоком, формы элементов меняются, отмечается большее соответствие фоновым показателям, что обусловлено не только трансформацией гидрохимического состава сточных, и соответственно, речных вод, но и физико-химическими параметрами водной среды. Тем не менее, несмотря на снижение общего уровня техногенной нагрузки в 2020 г., полного восстановления соотношений форм до фоновых показателей по всем элементам не достигается.

Во все периоды опробования в сточных водах доля катионов в ионной форме меньше, чем в природных. Значительный вклад в комплексообразование вносят хлоридные формы (Таблица 5).

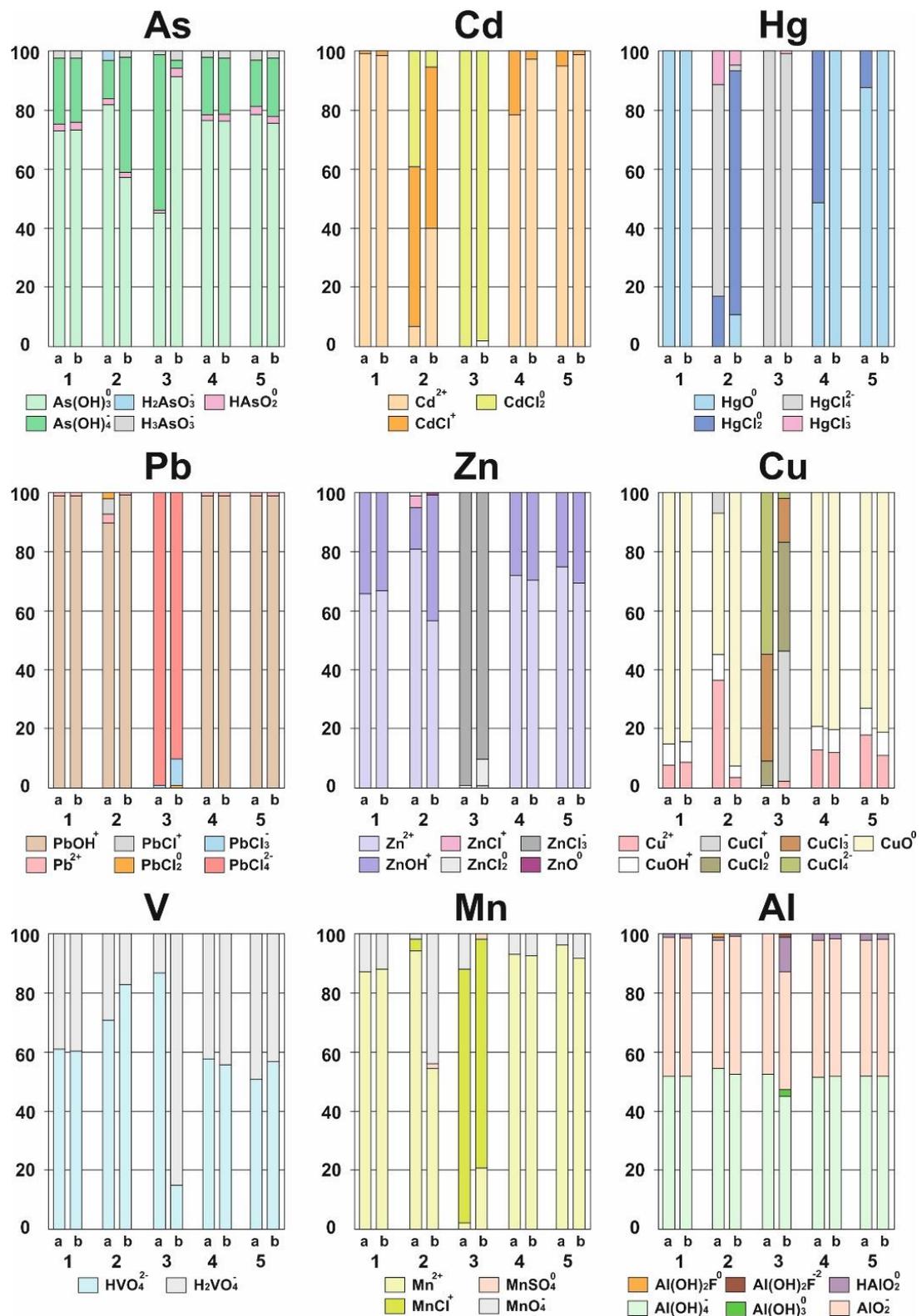
Таблица 5 – Результаты расчетов форм миграций основных катионов и анионов в сточных водах и водах р. Ангара

Период	Фон	ГЗУ	В2	1,5 км ниже сточных вод	5 км ниже сточных вод
<b>Ca</b>					
2010	Ca <sup>+2</sup> (97), CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> (1), CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> (1), CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> (1)	Ca <sup>+2</sup> (96), CaCl <sup>+</sup> (3), CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> (1)	CaCl <sub>2</sub> <sup>0</sup> (98), CaCl <sup>+</sup> (2)	Ca <sup>+2</sup> (97), CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> (1), CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> (1), CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> (1)	Ca <sup>+2</sup> (98), CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> (1), CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> (1)
2020		Ca <sup>+2</sup> (90), CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> (6), CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> (2), CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> (1), CaCl <sup>+</sup> (1)	CaCl <sub>2</sub> <sup>0</sup> (81), CaCl <sup>+</sup> (14), Ca <sup>+2</sup> (4), CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> (1)		Ca <sup>+2</sup> (97), CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> (1), CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> (1), CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> (1)
<b>K</b>					
2010	K <sup>+</sup> (100)	K <sup>+</sup> (100)	K <sup>+</sup> (82), KCl <sup>+</sup> (17), KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (1)	K <sup>+</sup> (100)	K <sup>+</sup> (100)
2020		K <sup>+</sup> (99), KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (1)	K <sup>+</sup> (97), KCl <sup>+</sup> (2), KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (1)		
<b>Mg</b>					
2010	Mg <sup>+2</sup> (96), MgHCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (2), MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> (1), MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> (1)	Mg <sup>+2</sup> (93), MgCl <sup>+</sup> (5), MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> (1), MgHCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (1)	MgCl <sup>+</sup> (98), Mg <sup>+2</sup> (2)	Mg <sup>+2</sup> (97), MgHCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (2), MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> (1)	Mg <sup>+2</sup> (98), MgHCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (1), MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> (1)
2020	Mg <sup>+2</sup> (97), MgHCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (2), MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> (1)	Mg <sup>+2</sup> (89), MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> (7), MgHCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (2), MgCl <sup>+</sup> (1), MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> (1)	MgCl <sup>+</sup> (82), Mg <sup>+2</sup> (15), MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> (3)		Mg <sup>+2</sup> (97), MgHCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (2), MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> (1)
<b>Na</b>					
2010	Na <sup>+</sup> (100)	Na <sup>+</sup> (98), NaCl <sup>0</sup> (2)	NaCl <sup>0</sup> (94), Na <sup>+</sup> (6)	Na <sup>+</sup> (100)	Na <sup>+</sup> (100)
2020		Na <sup>+</sup> (99), NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (1)	NaCl <sup>0</sup> (59), Na <sup>+</sup> (40), NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (1)		
<b>Cl</b>					
2010	Cl <sup>-</sup> (100)				
2020					
<b>C</b>					
2010	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (98), CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> (1), CO <sub>2</sub> <sup>0</sup> (1)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (98), CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> (1), CO <sub>2</sub> <sup>0</sup> (1)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (96), CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> (3)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (98), CO <sub>2</sub> <sup>0</sup> (1), CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> (1)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (97), CO <sub>2</sub> <sup>0</sup> (2), CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> (1)
2020		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (97), CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> (2), CO <sub>2</sub> <sup>0</sup> (1)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (88), CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> (12)		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (98), CO <sub>2</sub> <sup>0</sup> (1), CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> (1)
<b>S</b>					
2010	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (100)				
2020					
<b>F</b>					
2010	F <sup>-</sup> (100)				
2020					
<b>Si</b>					
2010	SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup> (96), HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (4)	SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup> (96), HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (4)	SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup> (86), HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (14)	SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup> (97), HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (3)	SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup> (97), HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (3)
2020		SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup> (91), HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (9)	SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup> (100)		SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup> (99), HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (1)

В 2010 и 2020 гг. в водах речных участков в зоне влияния стоков УПЗ (1,5 и 5 км ниже сточных вод) формы нахождения элементов основного ионного состава и их соотношение сопоставимо с фоновым участком.

Сравнительный анализ результатов физико-химического моделирования состава вод р. Ангара на фоновом участке и участках, подверженных техногенному воздействию,

показал, что поступление сточных вод не влияет на формы миграции тяжелых металлов в воде реки в разные по техногенной нагрузке периоды (Рисунок 15).



1 – фоновый участок, 2 – выпуск ГЗУ, 3 – выпуск 2, 4 – р. Ангара (1,5 км ниже сбросов), 6 – р. Ангара (5 км ниже сбросов); а – 2010 год, б – 2020 год.

Рисунок 15 – Формы миграции элементов (%) в сточных водах и водах р. Ангара

Общая тенденция (2010 и 2020 гг.), связанная с понижением расходов стока коллекторных сбросов, концентраций хлора в сточных водах и, как следствие, уменьшения комплексобразования Cd и Hg с Cl в речных водах зоны смешения, может рассматриваться как отклик на уменьшение техногенной нагрузки.

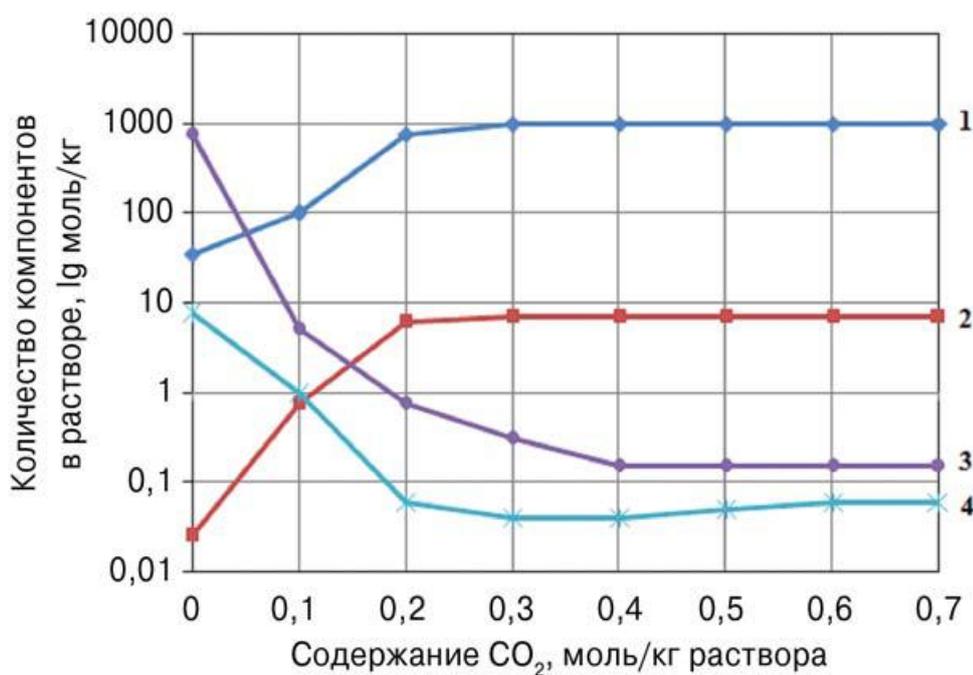
Материалы использованы для подготовки статьи «Моделирование состава природных и сточных вод в районе деятельности завода «Усольехимпром», представленной для публикации в журнал Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле.

### **3.2 Моделирование процессов в природно-техногенных системах, возникающих при размещении отходов глиноземного производства на шламохранилище**

Шламохранилище Ачинского глиноземного комбината общей площадью 451 га, расположенное с юго-западной стороны города в пойме р. Чулым, предназначено для складирования нефелинового шлама глиноземного производства, золы и шлака теплоэлектростанции АО "РУСАЛ Ачинск". Актуальной проблемой является разработка технологических и экологических мероприятий, обеспечивающих снижение вредного воздействия шламохранилища на подземные воды за счет применения оборотных систем, кольматантов и карбонизации шламовых вод. Для разработки мер по снижению негативного воздействия высокощелочных оборотных вод на окружающую среду были исследованы возможные пути конверсии нефелинового шлама в технологически активный, но экологически безопасный в условиях шламоотвала продукт. Предлагаемое техническое решение по сокращению дренажей сводится к тому, что белый шлам, содержащий кремнезем и выделенный на стадии обескремнивания алюминатных растворов глиноземного производства, используется в качестве кольматирующей добавки в процессе складирования нефелиновых шламов. Для решения поставленной задачи, в соответствии с материальным балансом гидротехнического сооружения, разработана компьютерная модель, реконструирующая основные закономерности физико-химических превращений нефелинового шлама и образования техногенных растворов в условиях действующего шламохранилища. Список компонентов, потенциально возможных в равновесии, включает 155 зависимых компонентов водного раствора, 14 газов и 35 минеральных фаз. Необходимая термодинамическая информация взята из встроенных термодинамических баз программного комплекса «Селектор-С» [27].

Исследование процессов преобразования нефелинового шлама методами физико-химического моделирования показало, что процессы гидратации шлама сопровождаются перекристаллизацией двухкальциевого силиката  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  в структуру цементного минерала – тоберморита  $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с высвобождением ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , образующих в

присутствии  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{AlO}_2^-$  кальцит и карбоалюминат кальция. На первых стадиях процесса гидролиза шлама формируется байерит,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Со временем количество шлама, вступающего во взаимодействие с раствором, увеличивается. Концентрация растворенных веществ растет, когда количество шлама, вступившего во взаимодействие, превышает 10 г на кг  $\text{H}_2\text{O}$ , образуется тоберморит – наиболее эффективная цементообразующая структура. Расчеты показали, что пока степень взаимодействия меньше 10 г на кг  $\text{H}_2\text{O}$ , преобладающими фазами остаются карбонаты, бикулит  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6(\text{OH})_2$ , гетит  $\text{FeOOH}$ . В процессе физико-химического моделирования для более эффективной очистки шламовых вод изучалась их карбонизация. Происходит снижение pH, а также изменение состава подшламовой воды при взаимодействии с углекислым газом (0—0.7 моль  $\text{CO}_2$  на 1 кг  $\text{H}_2\text{O}$ ). При расходе 0.3 моль  $\text{CO}_2$  на 1 кг  $\text{H}_2\text{O}$  карбонизируемый раствор приобретает нейтральную реакцию (pH = 7,3), концентрация ионов алюминия снижается с 1200 до 1—3 мг/л, кремния – с 25 до 0,2 мг/л, ионов кальция – стабилизируется на уровне 10 мг/л; ионов натрия – остается постоянной (8 г/л) (Рисунок 16).



1 –  $\text{HCO}_3^-$ , 2 –  $\text{Ca}^{2+}$ , 3 –  $\text{AlO}_2^-$ , 4 –  $\text{HSiO}_3^-$ .

Рисунок 16 – Зависимость состава шламовой воды в процессе ее карбонизации от содержания диоксида углерода

В результате снижения растворимости образуются следующие фазы: байерит с примесью иллит-сметитов, карбонаты, гетит, флюорит  $\text{CaF}_2$ , доломит, гидрогроссуляр  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_4$ . Появляется осадок, который может быть отделен от раствора методом сгущения с последующей коагуляцией с целью его утилизации в производстве глинозема.

Проведение комплекса полевых исследований района шламохранилища и компьютерное физико-химическое моделирование процессов, происходящих в природно-техногенных системах, позволило оценить масштабы и степень загрязнения подземных вод района шламохранилища промышленными сточными водами глиноземного комбината, выявить ореол распространения максимальной техногенной нагрузки и определить закономерности изменения состава загрязненных подземных вод по мере продвижения потока к р. Чулым. По результатам исследований рекомендованы способы нейтрализации и очистки природно-техногенных вод, а также разработан комплекс природоохранных мероприятий, обеспечивающий повышение экологической безопасности территории в районе размещения шламохранилища глиноземного производства [27].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом термоградиентного гидротермального синтеза с внутренним пробоотбором флюида получены первые численные оценки коэффициентов распределения и сокристаллизации элементов-примесей в пирите при 450 °С и давлении 1 кбар в растворах на основе хлорида аммония. По величине коэффициента распределения – отношения концентраций пирит/раствор, Co, Ni и Cu высоко когерентны в пирите, Pt, Au и As – на границе совместности, Mn и Zn сильно некогерентны, Pd – экстремально вариативен. В связи со сложным строением кристаллов пирита, образующихся в мультисистемах, их “заражением” микрофазами примесных элементов, в методическом плане предлагается снижать компонентность системы и отдельно определять парные коэффициенты сокристаллизации ( $D_{Co/Ni}$  и др.) основных типоморфных примесей пирита (Co, Ni, Cu, As) и БМ. При указанных выше T, P – параметрах установлены формы нахождения Au и Ag в гидротермальном сфалерите – включения фаз (Ag,Au)<sub>1.8-2.1</sub>S при относительно низких и (Ag,Au)S при более высоких  $fS_2$ , при широких вариациях в содержании Au – 0.01– 0.75 формульной единицы. Низкая растворимость БМ в маложелезистом сфалерите при 450 °С (3.8±0.7 и ≤0.6 г/т Ag и Au соответственно) и низкие коэффициенты распределения и сокристаллизации не позволяют объяснить повышенные содержания элементов в определённых типах сфалеритовых руд. Однако опыты с Sn в качестве источника дефектов в кристаллах, моделирующих взаимодействия примесей с вакансиями, показали значительный рост этих коэффициентов (для Au на 3 порядка величины), зависящий как от “собственных” вакансий, связанных с условиями кристаллизации, так и вакансий, сопровождающих вхождение Sn<sup>4+</sup>. Появлению “невидимых” форм Au и Ag в сфалерите способствуют пересыщенные магматические флюиды и соосаждающиеся с БМ другие элементы, такие как In, Ga, Ge и Sn, которые являются источниками дефектов структуры, компенсирующих избыток положительного заряда при замещении Zn<sup>2+</sup>. Эволюция связанных с дефектами форм БМ при метаморфизме и ремобилизации рудного вещества впоследствии приводит к выделению Ag и Au, агрегирующихся в микрочастицы. Данный механизм поглощения БМ может иметь важное значение для понимания происхождения и оценки редкоэлементного потенциала рудных объектов.

Вопросы происхождения и эволюции наночастиц минералов в различных обстановках остаются дискуссионными. Использование для получения безоболочечных НЧ магнетронного распыления мишени позволяет получать НЧ Au и других металлов размером 5-10 нм. Нанося их на синтетическую породу, можно отслеживать их перемещение в разных минеральных средах. Использование в качестве СП композита кварцит-пирит-графит с

нанесенными на графит НЧ Au позволило установить, что в термоградиентных гидротермальных условиях НЧ переносятся флюидом в пределах СП без заметного растворения и агрегации или образования на них оболочек из кремнезема или углерода. НЧ укрупняются путем самосборки во всех трех минеральных средах, особенно эффективно накапливаются на поверхности пирита, за счет поглощения поверхностными фазами с образованием химической связи Au-S. Не вполне ясным остается вопрос о природе движущих сил, вызывающих перераспределение НЧ среди компонентов СП, их перенос с графита на пирит и кварцит.

Другой, важной в технологическом отношении, проблемой является изучение процессов фазообразования в тонких пленках, в частности, полученных магнетронным распылением стали AISI 304, имеющей ряд уникальных физических характеристик. Показано, что рост пленок, их структура и состав во многом определяются размерными эффектами – фазовым и изоморфным, то есть зависимостью кристаллической структуры и изоморфной смесимости от размера частиц. Эти эффекты детально исследовались участниками настоящего проекта более четверти века тому назад [28], [29] и уже тогда не были откровением для материаловедов, но в геологических науках на них стали обращать внимание только в последнее время [30].

Обнаружение на Мало-Быстринском месторождении новой розовой разновидности “лазурита”, а по сути дела – гаюина с внедренным в содалитовую  $\beta$ -полость структуры молекулярным хромофором  $S_4$ , позволило провести аналогию с изученным нами в прошлом году слюдянкаитом, также содержащем молекулярную серу и  $CO_2$  в структуре [23]. Оба минерала являются низкотемпературными формами; в  $S_4$ -гаюине при нагревании на воздухе выше  $\sim 400$  °C  $S_4$  переходит в анион-радикал  $S_3^{\bullet-}$  – синий хромофор. Это можно расценивать как переход гаюин–лазурит, если под последним понимать стабильный по температуре крайний член серии твердых растворов, определенный нами ранее как голотип лазурита с равным представительством в структуре сульфат-аниона и трисульфидного анион-радикала [31]. Важно подчеркнуть возможность организации разных каналов превращения нестабильных внекаркасных частиц путем варьирования внешних параметров (Т, активности летучих компонентов).

На данном этапе реализации проекта просматриваются горизонты практических применений результатов. Основным видится учет ФН целевых компонентов в практике поиска и разведки месторождений, оценки перспектив их извлечения и т.д. И если определение минеральных форм не представляет в большинстве случаев особых трудностей, то анализ селективности поглощения элементов поверхностными НФ достаточно сложен и трудоемок. Представленный в настоящем отчете опыт использования

комплекса СВАДМ–ИСП МС ограничен только одной пробой и говорит о сложности проблемы. Вероятный выход – применение ЛА-ИСП-МС для анализа поверхностных слоев естественных граней кристалла и его внутренних областей. Применения такого подхода пока немногочисленны [32].

Формы нахождения элементов не менее важны для экологического мониторинга нашей среды обитания, поскольку токсичность элемента не абсолютна, а зависит от того, в какой форме он находится (ср. практически безвредный  $\text{HgS}$  и сильный яд сулему –  $\text{HgCl}_2$ ). Применение ФХМ с программным комплексом Селектор позволяет исследовать природно-техногенные мультисистемы и определять ФН элементов в жидкой фазе, а также минеральные превращения при поступлении техногенных отходов в природную среду. На примере моделирования процессов смешения природных и сточных вод предприятия «Усольехимпром» показано, что сточные воды отличаются от природных по ФН элементов – преобладанием галогенных комплексов тяжелых металлов по сравнению с фоновыми речными участками, где большая часть потенциально токсичных элементов представлена гидроксо-формами и свободными ионами.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 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.

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 fluid systems // *Minerals.* – 2021. – V. 11. – No. 1. – art. 57.

3 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.

4 Wen G., Li J.-W., Hofstra A.H., Harlov D.E., Zhao X.-F., Lowers H.A., Koenig A.E. (2024) Trace element fractionation in magnetite as a function of Fe depletion from ore fluids at the Baijian Fe-(Co) skarn deposit, eastern China: Implications for Co mineralization in Fe skarns. // *Amer. Mineral.* – 2024. – V. 109. – P. 1657-1669.

5 Bralía A., Sabatini G., Troja F. A revaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems // *Mineral. Deposita.* – 1979. – V. 14. – P. 353–374.

6 Bajwah Z.U., Seccombe P.K., Offler R. Trace element distribution, Co:Ni ratios and genesis of the big cadia iron-copper deposit, New South Wales, Australia // *Mineral. Deposita.* – 1987. – V. 22. – P. 292-300.

7 Cardenas-Vera A., MacDonald M., Lentz D.R., Thorne K.G. Trace element characteristics of pyrite and arsenopyrite from the Golden Ridge gold deposit, New Brunswick, Canada: Implications for ore genesis // *Minerals.* – 2023. – V. 13. – Art. 954.

8 Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. – М.: ГЕОС, 1997. – 500 с.

9 Guotao S., Zeng Q., Zhou L., Hollis S.P., Zhou J., Chen K. Mechanism for invisible gold enrichment in the Liaodong Peninsula, NE China: In situ evidence from the Xiaotongjiapuzi deposit // *Gondwana Res.* – 2022. – V. 103. – P. 276-296.

10 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. – Т. 65. – № 8. – С. 1060-1079.

11 Кравцова Р.Г., Макшаков А.С., Павлова Л.А. Минералогия и состав, закономерности распределения и особенности формирования рудной минерализации золото-серебряного месторождения Роговик (Северо-Восток России) // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56. – № 10. – С. 1739-1759.

12 Makshakov A.S., Kravtsova R.G. Features of sampling stream sediments of large river valleys under cryolithogenesis conditions in the Balygychan–Sugoy trough, North–East of Russia // Acta Geochimica. – 2024. – V. 43. – No. 4. – P. 638-660.

13 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.

14 Таусон В.Л., Липко С.В., Бабкин Д.Н., Смагунов Н.В., Белозерова О.Ю., Канева Е.В. Генезис Au-Ag минерализации в сфалеритовых рудах по данным о сокристаллизации сфалерита с Ag и Au в модельных гидротермальных системах // Геология и геофизика. – 2024. – Т. 65. – № 11. – С. 1535-1551.

15 Таусон В.Л., Лустенберг Э.Е. Количественное определение форм нахождения золота в минералах методом анализа статистических выборок аналитических данных // Геохимия. – 2008. – № 4. – С. 459-464.

16 Deditius A.P., Reich M., Kesler S.E., Utsunomiya S., Chryssoulis S.L., Walshe J., Ewing R.C. The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2014. – V. 140. – P. 644-670.

17 Kusebauch C., Gleeson S.A., Oelze M. Coupled partitioning of Au and As into pyrite controls formation of giant Au deposits // Sci. Adv. – 2019. – V. 5. – eaav5891.

18 Mu L., Hu R., Bi X., Lan T., Tang Y., Chen Y., Gao W. In situ trace elements and sulfur isotope analyses of layered sphalerites as a record of ore-forming processes in the world-class Jinding sediment-hosted Zn-Pb ore deposit, China // Ore Geol. Rev. – 2023. – V. 163. – 105794.

19 Petrella L., Thebaud N., Fougereuse D., Tattitch B., Martin L., Turner S., Suvorova A., Gain S. Nanoparticle suspensions from carbon-rich fluid make high-grade gold deposits // Nature Commun. – 2022. – V. 13. – 3795.

20 Makshakov A.S., Kravtsova R.G., Tatarinov V.V. Lithochemical stream sediments of the Dukat gold–silver ore-forming system (North–East of Russia) // Minerals. – 2019. – V. 9. – No.12. – Art. 789.

21 Makshakov A.S., Kravtsova R.G. Stream sediments of the Pestrinsk silver-bearing system (Northeastern Russia) // Minerals. – 2021. – V. 11. – No. 1. – Art. 65.

22 Lipko S., Tauson V., Smagunov N., Babkin D., Parkhomenko I. Distribution of trace elements (Ag, Pd, Cd, and Mn) between pyrite and pyrrhotite and selectivity of surficial nonautonomous phases in a hydrothermal system // *Minerals*. – 2022. – V. 12. – Art. 1165.

23 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.

24 Bolotina N.B., Chukanov N.V., Sapozhnikov A.N., Zubkova N.V., Pekov I.V., Varlamov D.A., Viggasina M.F., Bulakh M.O., Yapaskurt V.O., Ksenofontov D.A. Vladimirivanovite revised: General crystal chemistry and isomorphous substitutions of extra-framework species // *Minerals*. – 2024. – V. 14. – Art. 883.

25 Rejmak P. Computational refinement of the puzzling red tetrasulfur chromophore in ultramarine pigments // *Physical Chemistry. Chemical Physics*. – 2020. – V. 39. – P. 22684-22698.

26 Tupitsyn A.A., Yas'ko S.V., Bychinsky V.A., Peretyazhko I.S., Glushkova V.E. Thermodynamic assessment of the phase diagrams of calcite and  $\text{CaO-CaCO}_3$  system // *Materialia*. – 2024. – V. 34. – Art. No. 102106.

27 Пиляева О.В., Шепелев И.И., Жуков Е.И., Головных Н.В. Пути повышения экологической безопасности при размещении отходов глиноземного производства на шламохранилище // *Экология и промышленность России*. – 2024. – Т. 28. – № 9. – С. 4-9.

28 Tauson V.L., Akimov V.V. Effect of crystallite size on solid state miscibility: Applications to the pyrite-cattierite system // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1991. – V. 55. – No. 10. – P. 2851-2859.

29 Tauson V.L., Abramovich M.G., Akimov V.V., Scherbakov V.A. Thermodynamics of real mineral crystals: Equilibrium crystal shape and phase size effect // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1993. – V. 57. – No. 4. – P. 815-821.

30 Xie S.W., Liu F.L., Wang H.N., Wang F., Long N. Micro- to nanoscale cobalt occurrence in Co-enriched pyrite: A case study from Dahenglu Cu-Co deposit // *Acta Petrol. Sinica*. – 2024. – V. 40. – No. 10. – P. 3028-3036.

31 Sapozhnikov A.N., Tauson V.L., Lipko S.V., Shendrik R.Yu., Levitskii V.I., Suvorova L.F., Chukanov N.V., Viggasina 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. – P. 226–234.

32 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.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Перечень статей, опубликованных по тематике проекта в 2024 г. в соответствии с государственным заданием

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

1 Chukanov N.V., Bolotina N.B., Shendrik R.Y., Sapozhnikov A.N., Zubkova N.V., Pekov I.V., Vigasina M.F., Sandalov F.D., Ksenofontov D.A. Crystal chemistry and refined formula of tounkite // Minerals. – 2024. – V. 14. – Art. No. 382. DOI: 10.3390/min14040382.

2 Bolotina N.B., Chukanov N.V., Sapozhnikov A.N., Zubkova N.V., Pekov I.V., Varlamov D.A., Vigasina M.F., Bulakh M.O., Yapaskurt V.O., Ksenofontov D.A. Vladimiriivanovite revised: General crystal chemistry and isomorphous substitutions of extra-framework species // Minerals. – 2024. – V. 14. – Art. No. 883. DOI: 10.3390/min14090883.

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

1 Makshakov A.S., Kravtsova R.G. Features of sampling stream sediments of large river valleys under cryolithogenesis conditions in the Balygychan–Sugoy trough, North–East of Russia // Acta Geochimica. – 2024. – V. 43. – № 4. – P. 638–660. DOI: 10.1007/s11631-023-00666-y.

2 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. – Т. 65. – № 8. – С. 1060-1079. DOI: 10.15372/GiG2024106.

3 Таусон В.Л., Липко С.В., Бабкин Д.Н., Смагунов Н.В., Белозерова О.Ю., Канева Е.В. Генезис Au-Ag минерализации в сфалеритовых рудах по данным о сокристаллизации сфалерита с Ag и Au в модельных гидротермальных системах // Геология и геофизика. – 2024. – Т. 65. – № 11. – С. 1535-1551. DOI: 10.15372/GIG2024123.

4 Леонова Г.А., Мальцев А.Е., Кондратьева Л.М., Бычинский В.А., Мирошниченко Л.В., Кривоногов С.К. Геохимия раннего диагенеза донных отложений плейстоценового разреза озера Котокель (Восточное Прибайкалье) // Геология и геофизика. – 2024. – Т. 65. – № 12. – С. 1707-1731. DOI: 10.15372/GiG2024137

5 Мальцев А.Е., Бобров В.А., Леонова Г.А., Прейс Ю.И., Климин М.А., Бычинский В.А. Биогеохимия торфяных отложений голоценового разреза Выдринского болота – Южное Прибайкалье) // Геохимия. – 2024. – Т. 69. – № 8. – С. 693-713. DOI: 10.31857/S0016752524080047.

6 Пиляева О., Шепелев И., Жуков Е., Сахачев А., Головных Н. Извлечение ценных компонентов в процессе рециклинга техногенных материалов глиноземного производства

// Экология и промышленность России. – 2024. – Т. 28. – № 4. – С. 15-19. DOI: 10.18412/1816-0395-2024-4-15-19.

7 Пиляева О.В., Шепелев И.И., Жуков Е.И., Головных Н.В. Пути повышения экологической безопасности при размещении отходов глиноземного производства на шламохранилище // Экология и промышленность России. – 2024. – Т. 28. – № 9. – С. 4-9. DOI: 10.18412/1816-0395-2024-9-4-9.

8 Кравцова Р.Г., Макшаков А.С., Таусон В.Л., Белозерова О.Ю. Особенности распределения и формы нахождения тонкодисперсного и «невидимого» золота в арсенопиритах и пиритах месторождения Наталкинское (Северо-Восток России) // Геология руд. месторождений. – 2025. – №2.

9 Сапожников А.Н., Таусон В.Л., Липко С.В., Данилов Б.С., Чуканов Н.В. О температурных условиях образования розового  $S_4$  – содержащего гаюина из Мало-Быстринского лазуритового месторождения // ЗРМО. – 2025. – №1.

### **3 Прочие публикации**

1 Tauson V.L., Lipko S.V., Babkin D.N., Smagunov N.V., Belozeroва O.Yu. Origin of Au-Ag mineralization in sphalerite ores: Evidence from hydrothermal study of ZnS-Ag-Au and ZnS-Ag-Au-Sn systems // Experiment in Geosciences. – 2024. – V. 30. – No. 1. – P. 109-111.

2 Таусон В.Л., Липко С.В., Бабкин Д.Н., Смагунов Н.В., Белозерова О.Ю. Генезис Au-Ag минерализации в сфалеритовых рудах по данным гидротермального исследования систем ZnS-Ag-Au и ZnS-Ag-Au-Sn // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. 16-17 апреля 2024. / Отв. редактор О.А. Луканин, – М: ГЕОХИ РАН – 2024. – С. 142-147.

3 Макшаков А.С., Кравцова Р.Г. Особенности опробования аллювия крупных речных долин при поисках рудной минерализации (Северо-Восток России) // Сборник тезисов докладов XIII Международной научно-практической конференции «Научно-методические основы прогноза, поисков, оценки месторождений алмазов, благородных и цветных металлов». 10–12 апреля 2024 г., Москва, ФГБУ «ЦНИГРИ». – М. : ЦНИГРИ, 2024. – С. 237-239.

4 Тетиали Б.Я., Бычинский В.А. Физико-химическое моделирование процессов образования углеводородных газов озера Байкал // Континентальный рифтогенез, сопутствующие процессы. Материалы V Всероссийской конференции с участием иностранных ученых, посвященной памяти академика Н.А.Логачева в связи с 95-летием со дня рождения. Иркутск, 16-19 апреля 2024 г. – Иркутск: Изд-во ИГУ, 2024. – С. 170.

5 Пиляева О. В., Шепелев И. И., Жуков Е. И., Головных Н. В. Экологические аспекты использования техногенных мелкодисперсных добавок при переработке нефелинового сырья // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: Материалы XXIX Международной научно-технической конференции, 04-05 апреля 2024 г., проводимой в рамках XXII Уральской горнопромышленной декады 01-10 апреля 2024 г., Екатеринбург: Издательство ИП Русских А.В., 2024. – С. 87-90.

6 Головных Н.В. Методы локальной очистки подшламовой воды в оборотной системе глиноземного предприятия // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: Материалы XXIX Международной научно-технической конференции, 04-05 апреля 2024 г., проводимой в рамках XXII Уральской горнопромышленной декады 01-10 апреля 2024 г., Екатеринбург: Издательство ИП Русских А.В., 2024. – С. 91-95. – ISBN 978-5-6047797-3-6.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Показатели выполнения проекта в 2024 г.

Показатель	Значение показателя
1. Общее количество научных сотрудников – исполнителей	<b>10</b>
<i>в том числе:</i>	
академиков РАН	<b>0</b>
членов-корреспондентов РАН	<b>0</b>
докторов наук	<b>4</b>
кандидатов наук	<b>5</b>
молодых ученых (до 39 лет включительно)	<b>4</b>
2. Количество основных публикаций	
<i>в том числе:</i>	
рецензируемых монографий, энциклопедий (наличие ISBN)	<b>0</b>
глав в рецензируемых монографиях	<b>0</b>
статей, опубликованных по теме проекта в журналах, индексируемых в WoS Core Collection и (или) Scopus	<b>11 (2 в 2025)</b>
статей, опубликованных по теме проекта в журналах, индексируемых только в РИНЦ	<b>1</b>
объектов интеллектуальной собственности (патентов и других РИД)	<b>0</b>
докладов в материалах конференций	<b>5</b>
3. Число защищенных диссертаций по теме исследования	
<i>в том числе:</i>	
кандидатских	<b>0</b>
докторских	<b>0</b>

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### Копия Государственного задания на 2024 г. по данной теме–проекту

1 – Анализ и обобщение данных по коэффициентам распределения и сокристаллизации элементов примесей в гидротермальных системах с рудными минералами (магнетитом, гематитом, сфалеритом, пиритом, пирротинном). 2 – Изучить состав самородного золота эпитеpmальных Au-Ag месторождений Роговик, Дальнее, Кварцевая Сопка, выявить морфологию его частиц, внутреннюю структуру и вариации пробности. Установить основные элементы-примеси в пиритах этих месторождений. Использовать полученные результаты для типизации руд. 3 – Установить химическое состояние и формы нахождения полостных частиц в минералах группы содалита и их взаимные превращения в зависимости от физико-химических условий. 4 – Изучить причины промотирующего действия фосфора на свойства палладиевых катализаторов в прямом синтезе пероксида водорода. 5 – Провести оценку структурной и поверхностно-связанной составляющей примеси микроэлементов в пирите месторождения Дегдекан. 6 – Изучить структурно-химические особенности (гранулометрический состав, параметры тонкой структуры, валентные формы элементов) синтезированных НМ, термодинамические свойства. Выявить причины и условия устойчивости малых частиц металлов и минералов в природных условиях; 7 – Реализовать ФХМ взаимодействия атмосферных аэрозолей, водных растворов, донных отложений и почв в реальных геоэкологических обстановках.