

Проект VIII.67.3.4. Экспериментальное воспроизведение и физико-химическое моделирование процессов образования многофазных ассоциаций минеральных кристаллов, их реальной структуры, состава поверхности, распределения элементов-примесей
(научный руководитель д.х.н. В.Л. Таусон).

• Методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии изучены поверхности кристаллов минеральной ассоциации «пирит-пирротин-магнетит», синтезированной в термоградиентных гидротермальных условиях в присутствии ряда примесных элементов. Предложена модель, согласно которой существующие в поверхностных слоях растущих кристаллов наночастицы способны регулировать взаимоотношения кристалла и среды, избирательно взаимодействуя с переносимыми веществами комплексами и снижая вероятность их «неправильной» разгрузки. Поглощая несовместимые элементы, они действуют как фильтры для примесей, отравляющих ростовую поверхность. Непрерывно переходя в объем кристалла путем твердофазного превращения, наночастицы сбрасывают эти элементы на дефектные участки сопряжения с мат-

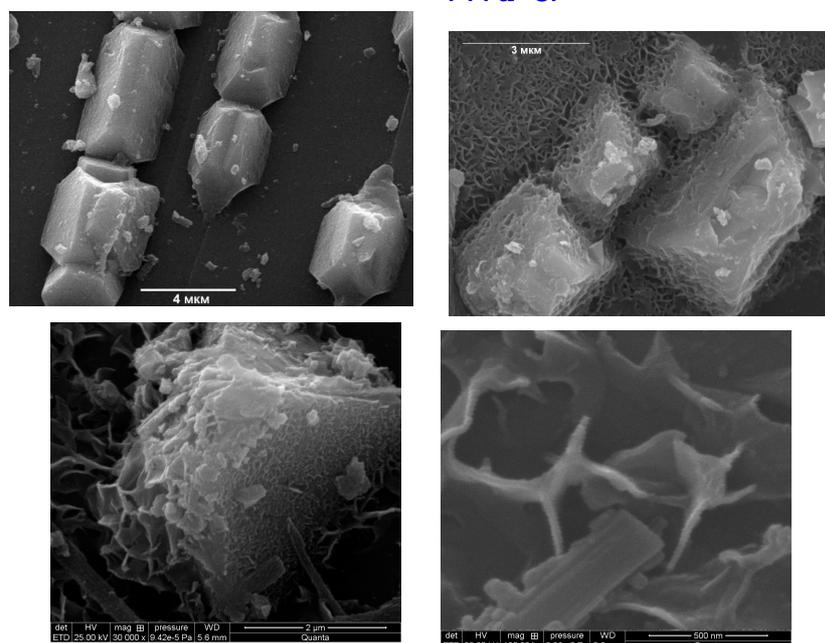


Рис. 13. Микровключения на поверхности грани {111} пирита. Микрочастицы пирамидальной формы образуются из наноразмерных прекурсоров. Состав близок к моносulfиду, $Me_{0.86}S$, но содержит много Cr (15 ат.%). СЭМ.

рицей, где они образуют собственные фазы микронных размеров. Рассмотренный механизм роста кардинально отличается от всего, что предлагалось ранее. Хотя роль адсорбционного слоя признавалась всегда, он не

рассматривался в качестве неавтономной фазы со всеми вытекающими последствиями. Такую роль выполняют реконструированные в неавтономные фазы поверхностные слои самих растущих кристаллов. Они поглощают чуждые данному кристаллу элементы с высокими коэффициентами захвата ($>10^3$), а затем сбрасывают их в виде микровключений автономных фаз (часто метастабильных) при своей трансформации в объем кристалла. (Таусон В.Л., Липко С.В., Смагунов Н.В., Арсентьев К.Ю. (ИГХ), Логинов Б.А. (МИЭТ)).

- Различными микроскопическими, физико-химическими и аналитическими методами изучены кристаллы пирита из гидротермальных глин термальных полей Южной Камчатки. В глинах Верхне-Кошелевского и Восточно-Паужетского термальных полей основным минералом-концентратором золота является пирит. Он содержит равномерно распределенное золото в объеме кристаллов (0.07-0.25 г/т) и в поверхностно-связанной форме (0.8-6.8 г/т). Четкие зависимости содержания равномерно распределенного золота от топологической площади поверхности единичных кристаллов и отсутствие связи с «валовой» удельной поверхностью по БЭТ исключают чисто сорбционный механизм поглощения Au поверхностью кристаллов пирита, поскольку в этом случае концентрация микроэлемента должна быть пропорциональна реальной, а не геометрической поверхности. В отличие от высокотемпературных гидротермальных систем, в условиях геотермальных полей золото становится высоко когерентным элементом в пирите. Это может быть объяснено изменением механизма роста кристаллов, переходом к росту путем присоединения коллоидных и субколлоидных частиц. Низкотемпературные пириты гидротермальных глин имеют ряд типохимических особенностей, важных для практики поиска месторождений золота, связанных с современными или древними геотермальными системами. Они отличаются от более высокотемпературных пиритов древних золоторудных месторождений развитием на поверхности сульфоксидных форм серы вместо моносulfидной формы, а также менее упорядоченной и менее плотной структурой, пористым строением и глобулярной морфологией поверхности (В.Л.Таусон, В.В.Акимов, С.В.Липко, Н.В.Смагунов, И.Н.Герасимов (ИГХ СО РАН), С.Н.Рычагов,

• При изучении арсенопирита Наталкинского золоторудного месторождения (Северо-Восток РФ), принадлежащего к золото-кварцевой формации, малосульфидному золото-кварц-арсенопиритовому типу, установлены две основных формы нахождения равномерно распределенных Au, Pt и Pd в арсенопиритах – структурной и поверхностно-связанной. Последняя форма предположительно является неавтономной фазой, образовавшейся в очень тонком поверхностном слое кристалла (~100-300 нм). Это подтверждается прямыми методами ИСП-МС-ЛА и АСМ (Рис. 14). Собственных минеральных форм Pt и Pd не обнаружено, тогда как для Au самородная форма является основной по массе вещества, но не единственной и даже не главной по распространенности. Поверхностно-связанная форма золота со средними содержаниями ~6-30 г/т присутствует практически во всех кристаллах, тогда как включения Au^0 – только в некоторых из них (Кравцова Р.Г., Таусон В.Л., Липко С.В., Брянский Н.В. (ИГХ СО РАН), Никитенко Е.М. (Рудник им. Матросова, Магадан)).

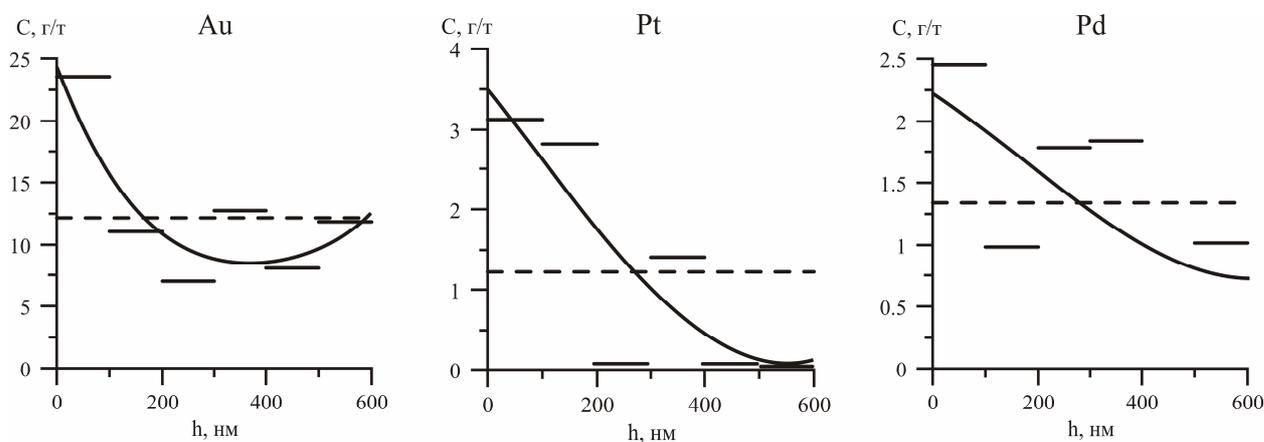


Рис. 14. Графики распределения содержаний Au, Pt и Pd в поверхностном слое кристалла арсенопирита по результатам ЛА-ИСП-МС анализа. Месторождение Наталкинское. Проба М-129/10. Глубина прожига устанавливалась по данным атомно-силовой микроскопии. Пунктирной горизонтальной линией показано среднее содержание элемента (С, г/т) во всем изученном слое (0-600 нм), сплошными горизонтальными линиями показано среднее содержание элемента в слоях (h): 0-100 нм, 100-200 нм, 200-300 нм, 300-400 нм, 400-500 нм и 500-600 нм.

• Методами РФА, ТЭМ и РФЭС установлены размер, природа и состояние поверхности наночастиц, образующихся в процессе восстановления $Pd(acac)_2$ водородом в присутствии элементного фосфора P_4 . Показано, что наночастицы, преимущественного диаметра 4-6 нм, состоят из фосфида Pd_3P и нанокластеров

палладия. Стабилизация наночастиц осуществляется дигидро- и гидрофосфатами диметиламмония, образующимися в результате каталитического гидролиза растворителя (N,N-ДМФА), ускоряемого фосфорными кислотами. Предложена наиболее вероятная схема формирования наноразмерного палладиевого катализатора гидрирования, модифицированного элементарным фосфором (Рис. 15) (Белых Л.Б., Скрипов Н.И. (ИрГТУ), Акимов В.В., Таусон В.Л. (ИГХ СО РАН), Степанова Т.П., Шмидт Ф.К. (ИГУ)).

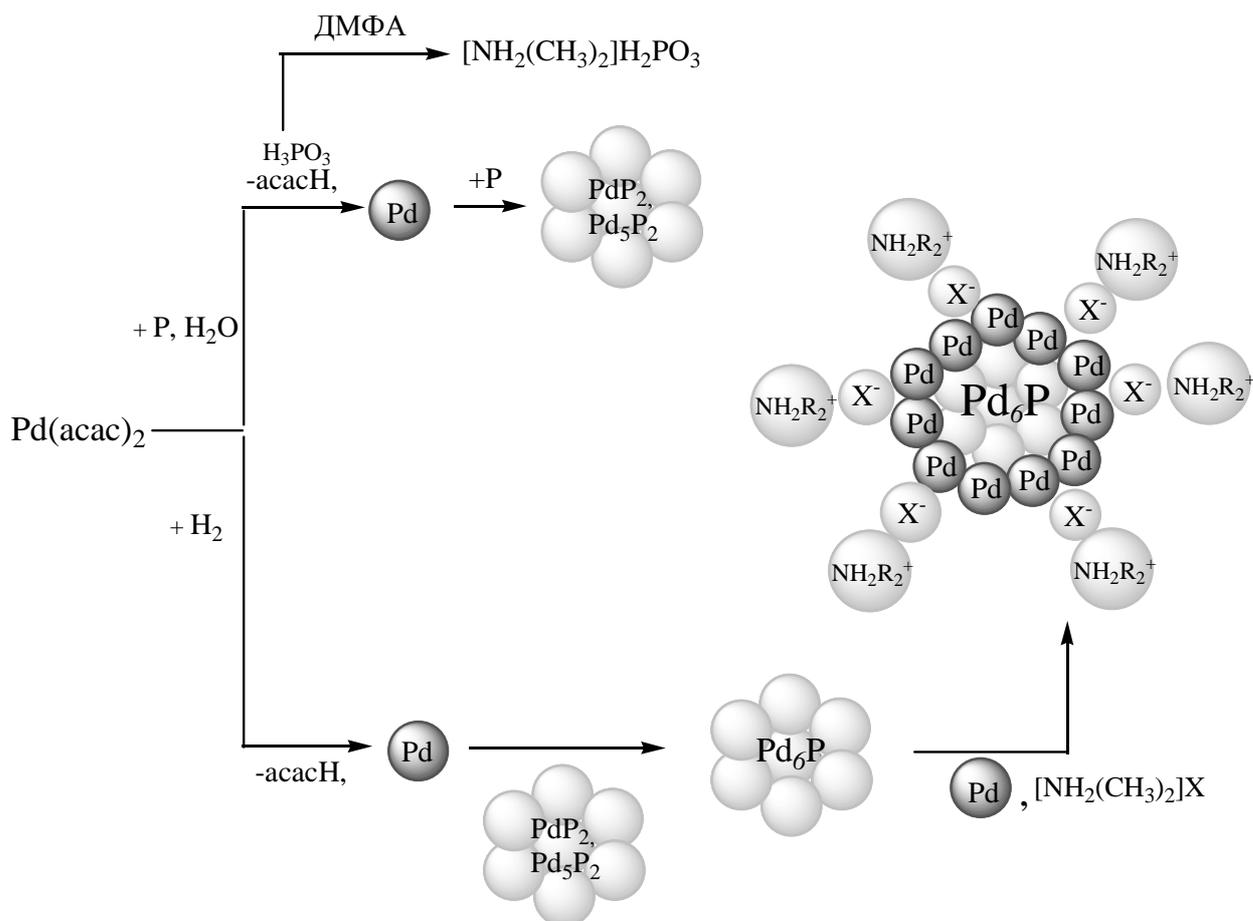


Рис. 15. Схема формирования палладиевого нанокатализатора, модифицированного фосфором.
 $\text{X}^- = \text{H}_2\text{PO}_3^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-$

- Синтезирован новый силикат европия и калия $\text{HK}_6\text{Eu}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]$ (Рис. 16), относящийся к новому структурному типу, в основе которого – наноразмерные трубки из 8-членных колец Si_8O_{24} с внутренними диаметрами 0.17 и 0.34 нм, связанные дополнительными Si-тетраэдрами (Рис. 17) (Аксенов С.М., Расцветаева Р.К., Расулов В.А., Болотина Н.Б. (ИК РАН), Тароев В.К., Таусон В.Л. (ИГХ)).

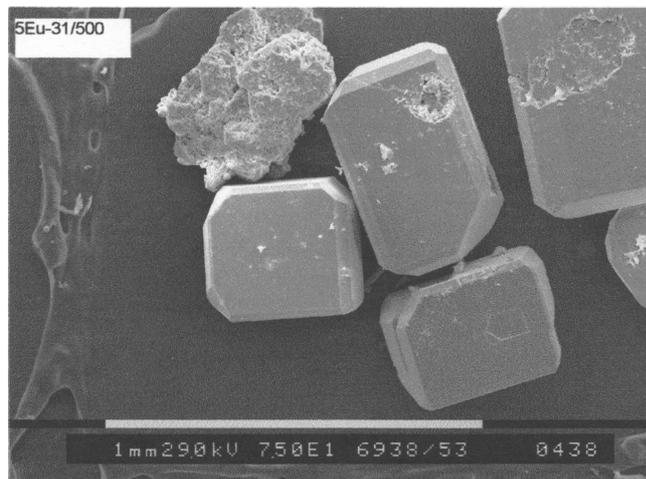


Рис. 16. Кристаллы нового соединения $\text{HK}_6\text{Eu}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]$ моноклинной сингонии, полученные в лаборатории экспериментальной геохимии ИГХ СО РАН.

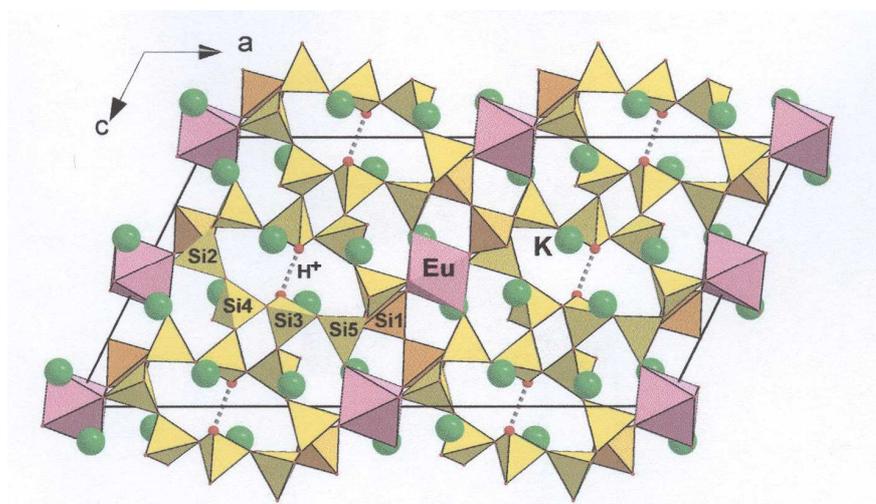


Рис. 17. Кристаллическая структура в проекции на плоскость (010). Прерывистые линии обозначают положения протона.

- На примере магнетронного распыления металлических мишеней (Au-Ag, Au-Cu) показана возможность синтеза наночастиц БМ (благородных металлов) заданного химического состава (пробности). Подобраны условия напыления, при которых химический состав наночастиц БМ близок к составу металлических мишеней. В качестве подложек использовали гидротермально синтезированный альфа-кварц с ростовой шероховатостью граней, ВОПГ и стекло. Изучено влияние температуры отжига в вакууме (0.5×10^{-3} торр, газовая смесь $-\text{N}_2 + \text{O}_2$) на агрегативную устойчивость наночастиц и их степень окисления. (Акимов В.В., Герасимов И.Н., Смагунов Н.В.).

- Установлено, что степень возврата модуляции в несоразмерно трехмерно-модулированном (НТМ) лазурите зависит не только от температуры и

продолжительности отжига, но и от исходного распределения серосодержащих кластеров в полостях структуры. С помощью синхронного термоанализатора, сопряженного с масс-спектрометром, показано, что частицы, находящиеся в межблочном пространстве и связывающие блоки НТМ лазурита в единую структуру, содержат серу и азот, которые при анализе в среде воздуха дают сигналы по массовым числам 64 и 30 при 700-800 и 800-900°C, превращаясь за счет окисления кислородом воздуха в SO₂ и NO соответственно. Полостные анионы в структуре теряют устойчивость при более высокой температуре. (Таусон В.Л., Сапожников А.Н.).

- Оценены двойственные коэффициенты распределения благородных металлов (БМ – Au, Pt, Pd) между магнетитом (манганомангнетитом) и гидротермальными растворами при 450 и 500°C и давлении 100 МПа. Разброс данных «параметр элементарной ячейки – состав» (Рис. 18) указывает на реализацию, в зависимости от условий, различных вариантов распределения катионов в смешанной шпинели (Fe,Mn)Fe₂O₄, отличающихся степенью обращенности структуры и соотношением валентных форм Mn. В соответствии с этим, меняются и уровни содержаний БМ как в структурной, так и поверхностно-связанной форме.

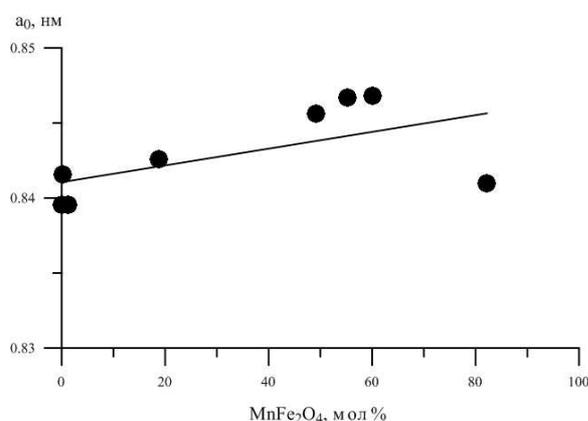


Рис. 18. Зависимость «параметр элементарной ячейки – состав» гидротермально синтезированных марганцовистых магнетитов.

Из трех изученных БМ при одинаковых условиях в структуру магнетита лучше всего входит платина (до 78 г/т при 500°C). Результаты получены с помощью аналитической технологии СВАДМ и методов ИСП-МС-ЛА + АСМ. (Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Краснощекова Т.С., Воронова И.Ю., Липко С.В., Брянский Н.В.).