



Современные проблемы геохимии.
22-26 октября 2012 г. Иркутск

**ПРОБЛЕМА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
МИКРОЭЛЕМЕНТОВ КАК ГЕОХИМИЧЕСКИХ
ИНДИКАТОРОВ:
НАПРАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ**

**В.Л.Таусон, В.В. Акимов, Д.Н. Бабкин, С.В. Липко,
Н.В.Смагунов, И.Ю. Пархоменко, В.И. Меньшиков**

*Институт геохимии им.А.П.Виноградова
СО РАН, Иркутск*

Доклады Академии Наук СССР
1954. Том ХСУ, № 6

ГЕОХИМИЯ

Л. В. ТАУСОН

**О ФОРМАХ НАХОЖДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ**

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 16 II 1954)

Изучению геохимии редких и рудных элементов в изверженных горных породах в последнее время уделяется большое внимание. Однако до последнего времени вопросы геохимии редких элементов в изверженных горных породах решались исключительно с позиций изоморфизма. При этом, пожалуй, единственным методом достаточно детального исследования геохимии редких элементов в породах являлось изучение их распределения по мономинеральным фракциям породы и выявление специфических минералов-концентратов.



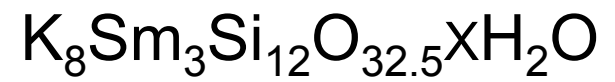
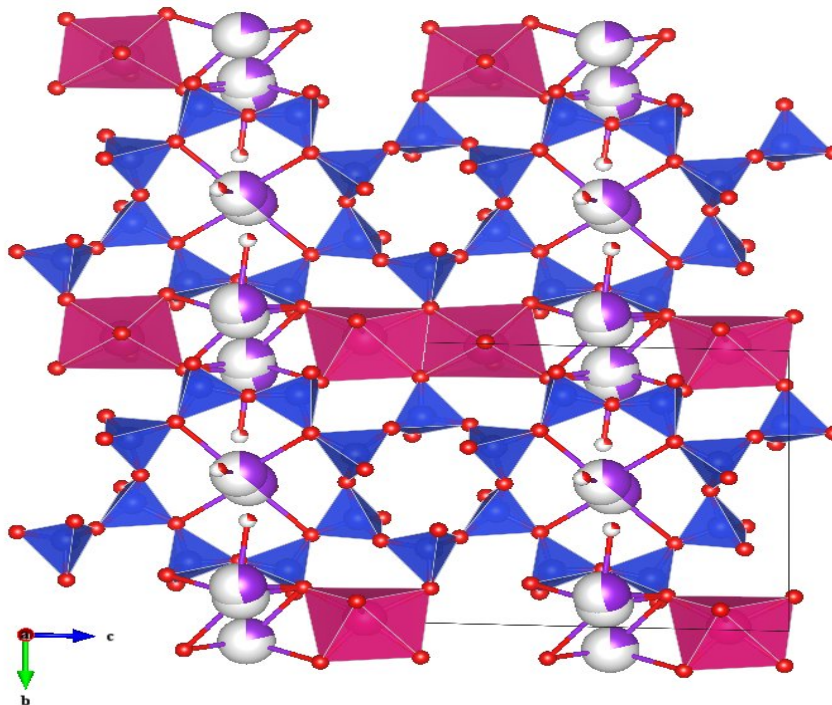
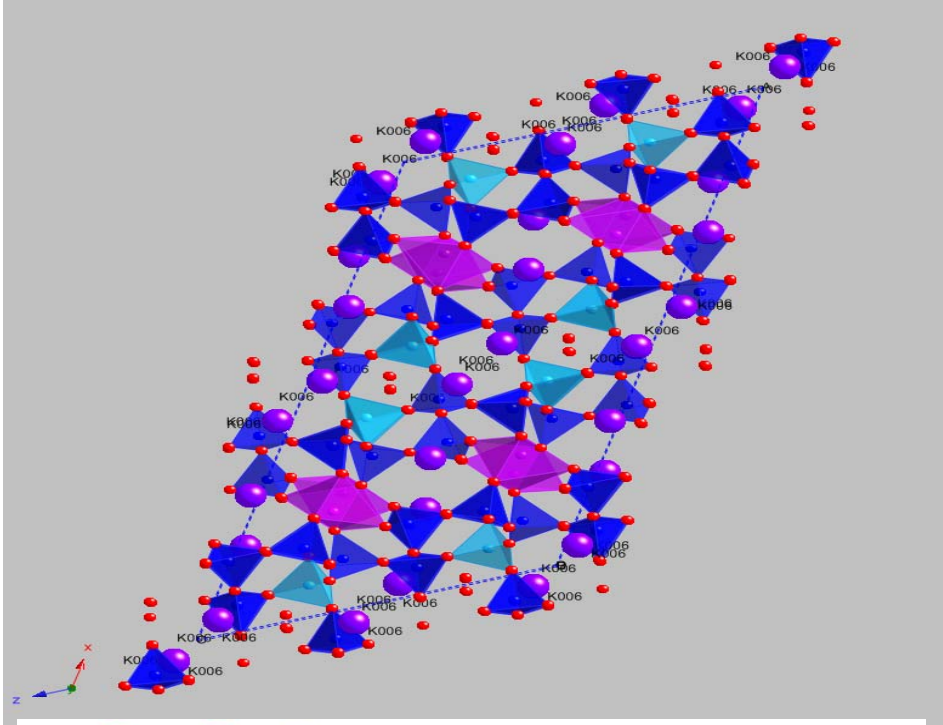
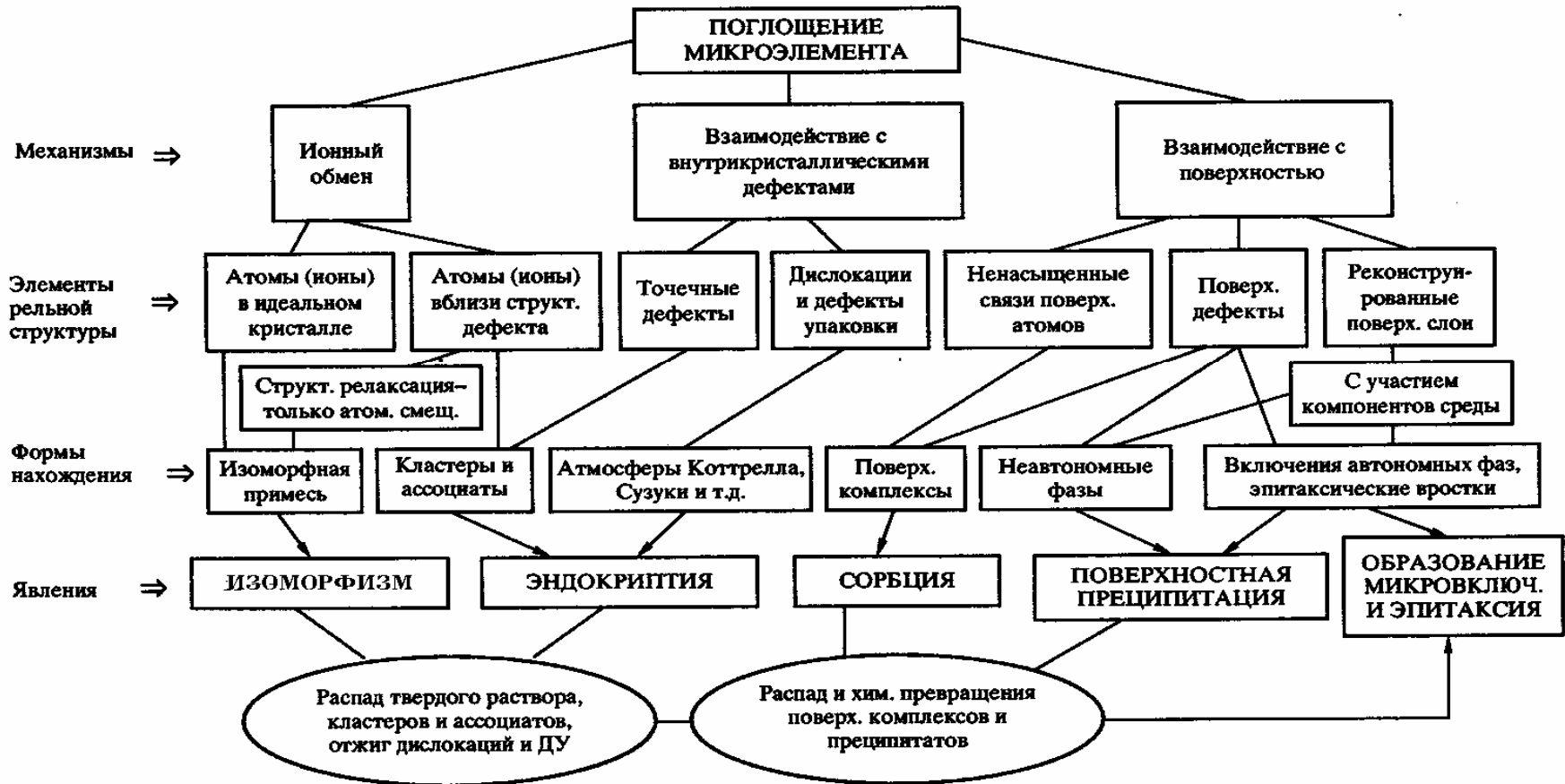


Схема процессов поглощения рассеянных элементов реальными кристаллами минералов (Таусон В.Л.// Геохимия, 2005, №2)



Экспериментально обнаруживается до 5 форм нахождения микроэлементов не только вблизи насыщения кристалла примесью, но и в условиях глубокого недосыщения (1-2 порядка величины), причем структурная форма далеко не всегда превалирует.

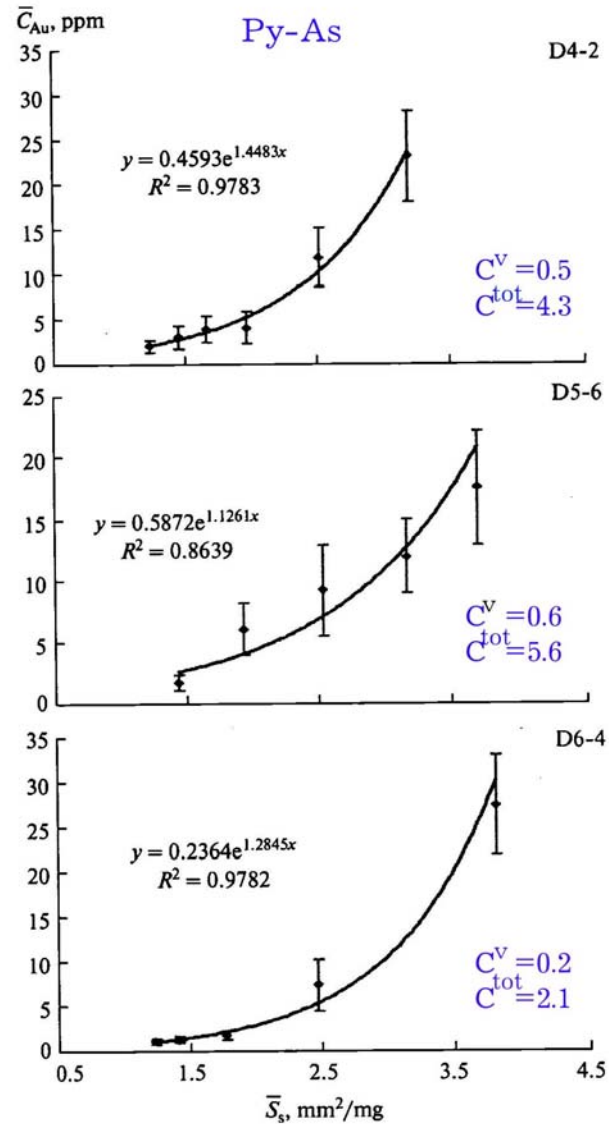
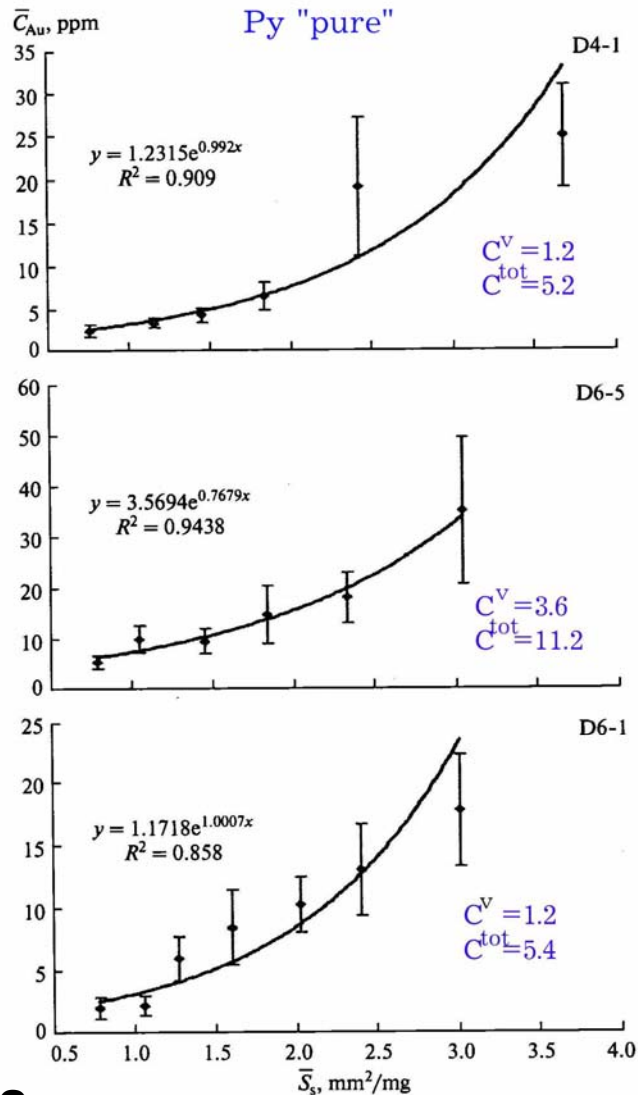
Au contents (total, volume=structural, NAP-related), and average distribution coefficients D^A , D^V , and D^S in formula $D^A = f^V D^V + f^S D^S$

Exp. No.	C^{tot}	C^V	C^{NAP}	\bar{D}^A	\bar{D}^V	\bar{D}^S
Pyrite						
D4-1	5.1	1.23	3380	0.56	0.14	310
D5-5	11.2	3.57	5200			
D6-1	5.4	1.17	3110			
As-bearing pyrite						
D4-2	4.3	0.46	1450	0.44	0.05	170
D5-6	5.6	0.59	1970			
D6-4	2.1	0.24	1510			
Magnetite						
D8-1	5.6	0.61	1840	12.0	1.0	4290
D8-5	6.1	1.10	1700			
D8-6	6.4	0.43	2830			
D9-2	7.0	0.46	1850			
D9-3	6.2	0.39	2040			
D9-5	5.0	0.60	1550			
D10-4	4.8	0.25	1990			

D^S - поверхностный коэффициент распределения, f^V и f^S - соответственно, массовые доли вещества кристалла в объеме и в поверхностном слое, где находятся наноразмерные (в том числе неавтономные) фазы.

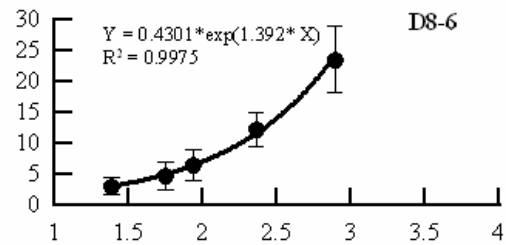
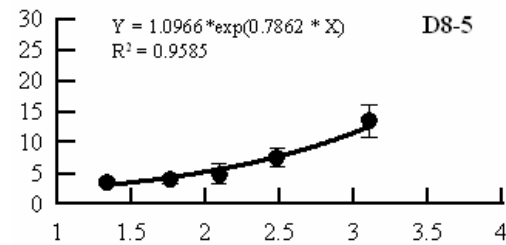
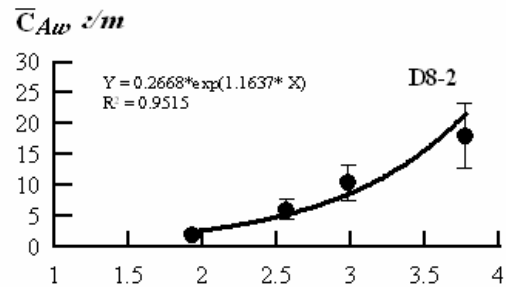
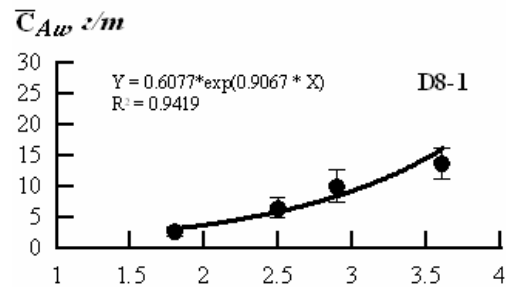
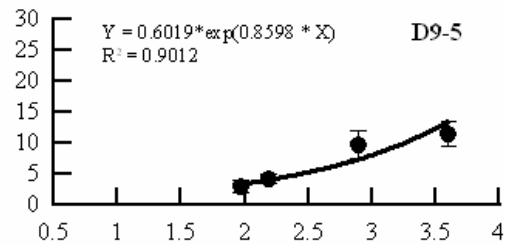
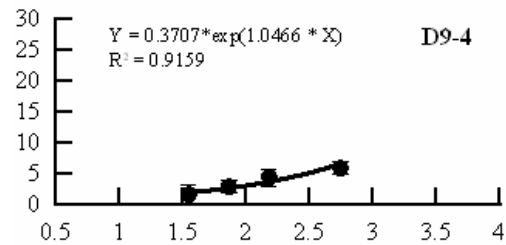
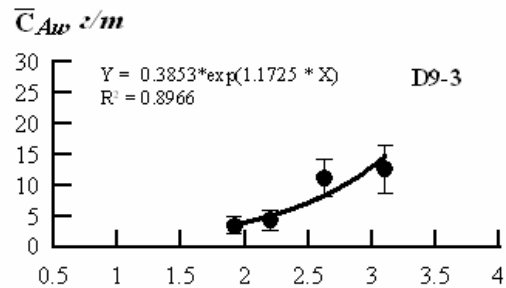
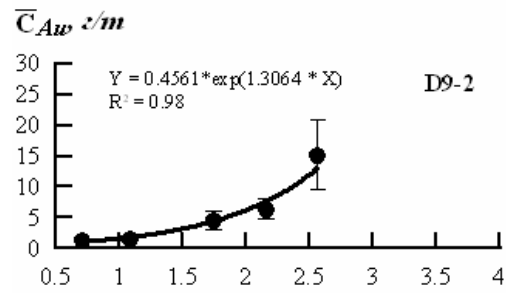
При изучении распределения Au между минералами (пирит, магнетит) и гидротермальным раствором (450°C, 1 кбар) было показано, что $D_{\text{Au}}^V = 0.05 - 0.14$ (Py) и $0.3 - 1.0$ (Mt), тогда как $D_{\text{Au}}^S = 170 - 310$ (Py) и $1930 - 4290$ (Mt) [Таусон и др., 2011; 2012]. Это приводит к увеличению валового коэффициента распределения Au примерно на порядок величины.

Au в пирите и As-содержащем пирите



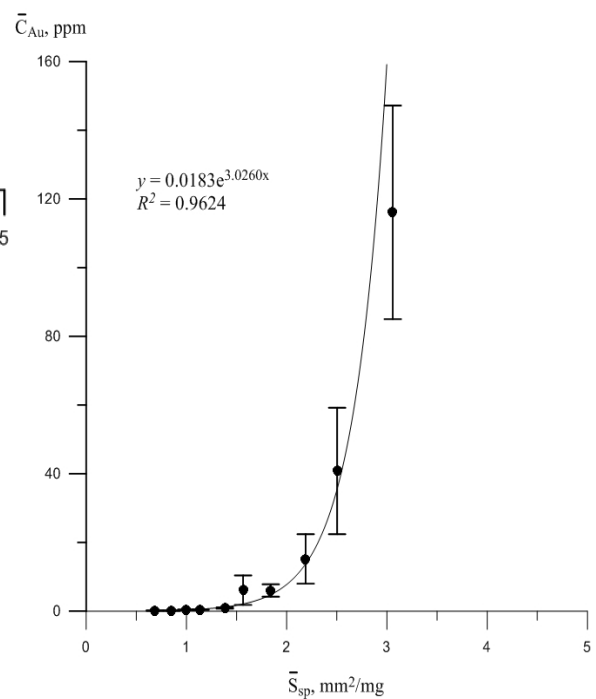
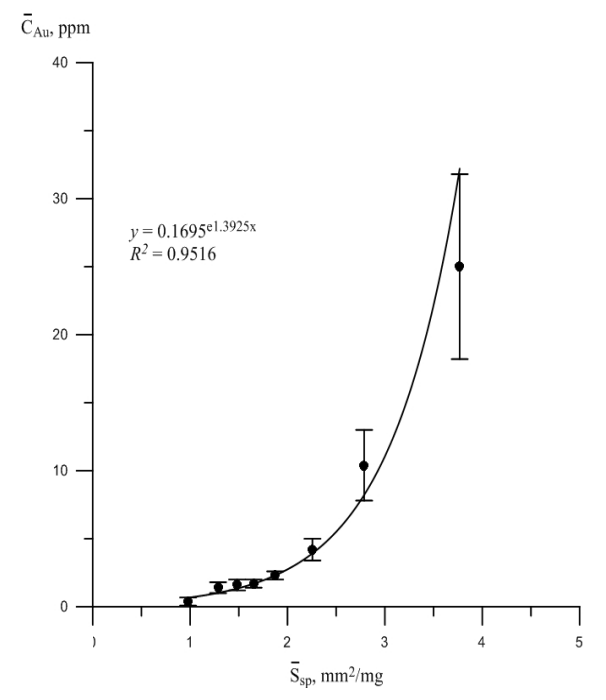
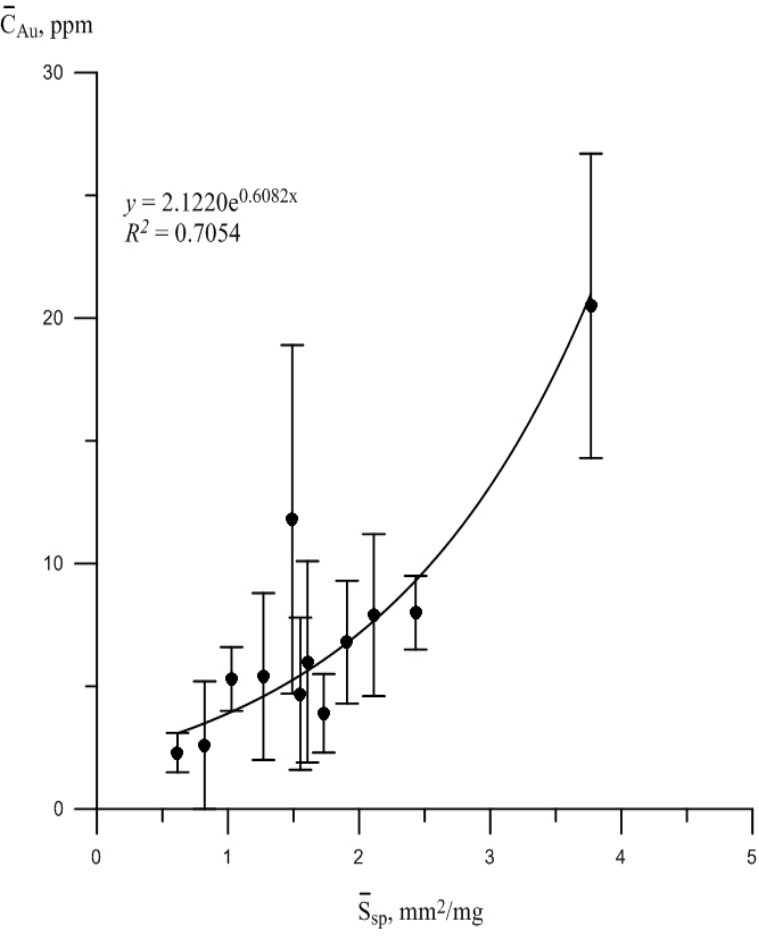
Зависимость среднего содержания равномерно распределенного золота в пирите от удельной поверхности среднего кристалла в размерной фракции. Значение $y(0) = C^v$ является оценкой содержания структурной примеси Au. Валовые содержания C^{tot} заметно выше.

Ау в магнетите

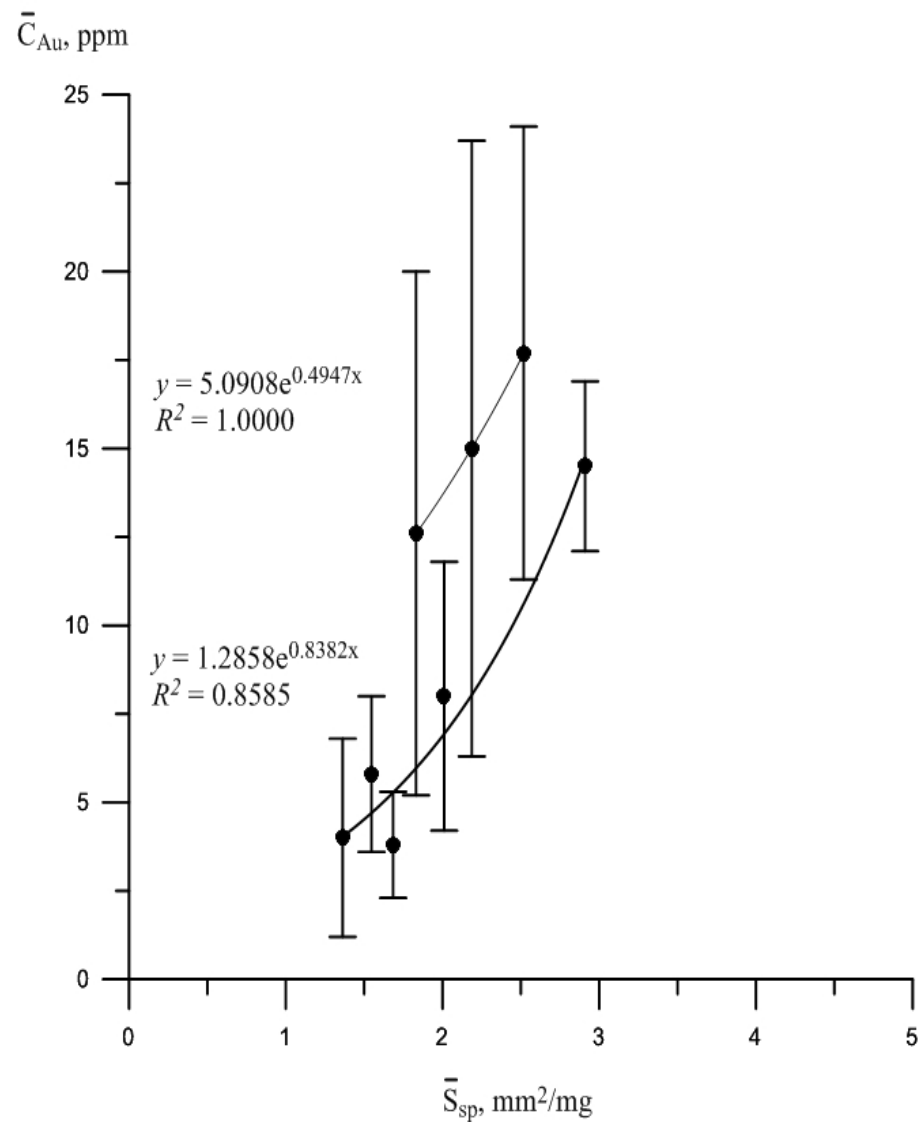
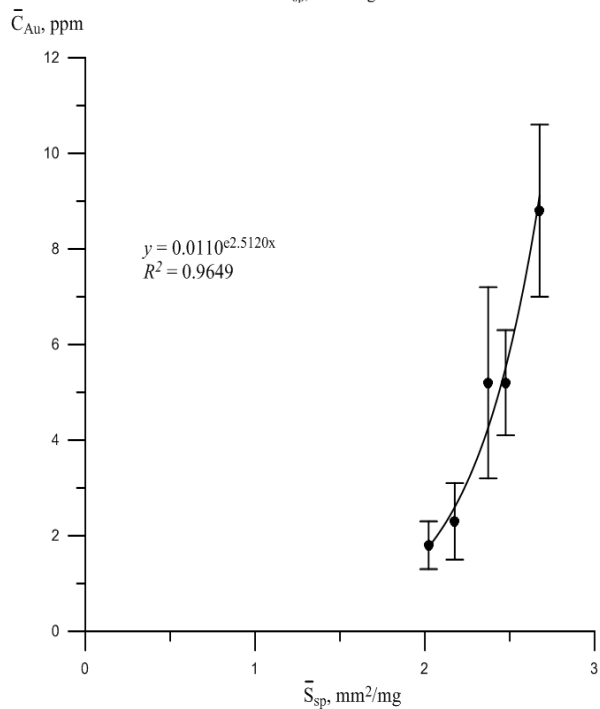
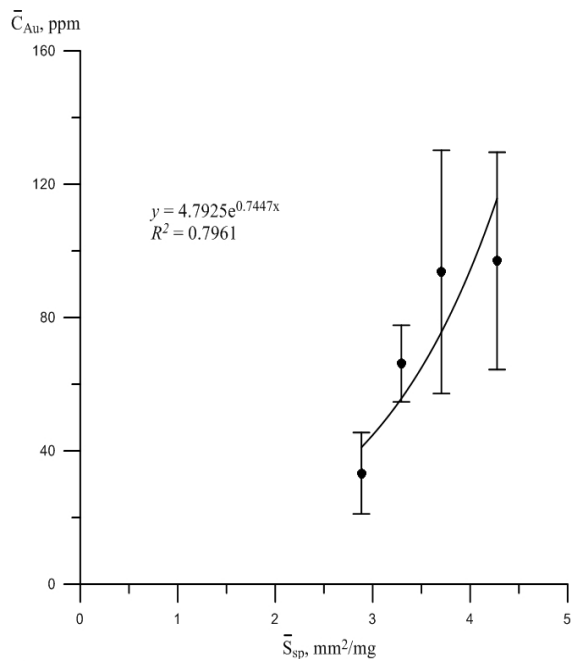


\bar{S}_{yd} , mm^2/mg

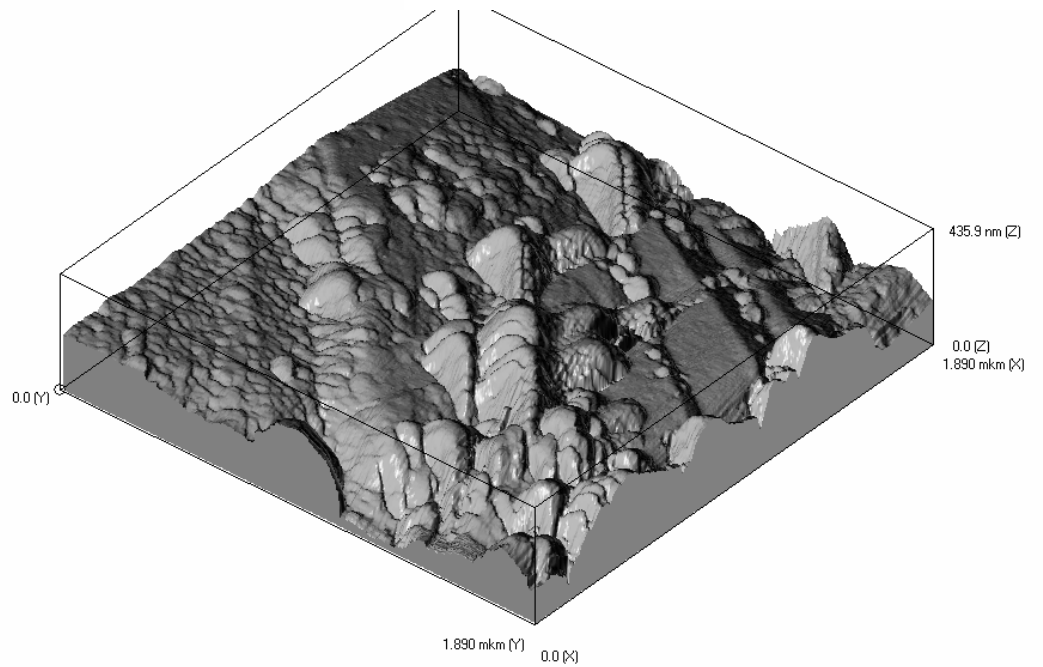
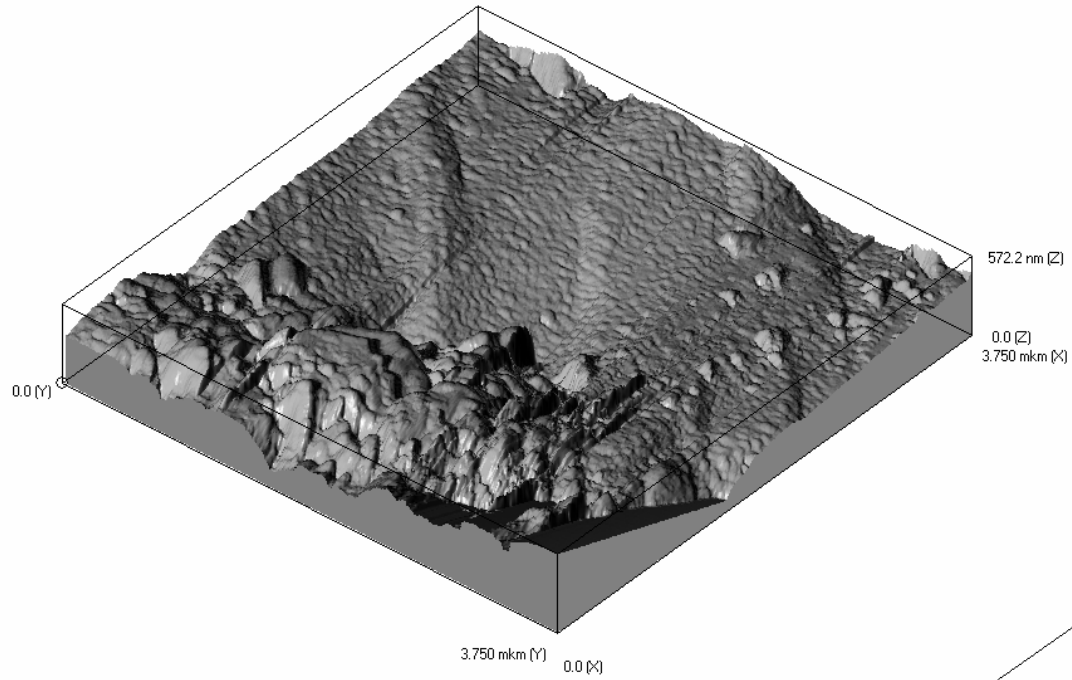
Пириты мезотермального Au-Qz-S м-ния Зун-Холба, Вост. Саян



Пириты эпитермальных Au-Ag месторождений Сев. Приохотья



АСМ (контактная мода) поверхности пирита с двумя трендами поведения Au



**Фрактальный анализ поверхности синтетического пирита
по данным атомно-силовой микроскопии**

№ обр.	Площадь грани (мм²)	Число шагов сканир. (n)	Фрактальная размерность (D_f)	Топологич. поверхность (S_w, мкм²)	Фактич. поверхность (S_{fact}, мкм²)	S_{fact}/S_w	Среднее S_{fact}/S_w
1	4	533	2.17	27	78.48	2.91	3.0
		513	2.18	25	76.87	3.07	
		513	2.16	25	67.85	2.71	
		513	2.19	100	327.28	3.27	
		513	2.18	100	307.48	3.07	
		257	2.21	400	1282.76	3.21	
2	12	513	2.18	25	76.87	3.07	2.9
		513	2.20	100	348.36	3.48	
		513	2.13	400	900.28	2.25	
3	16	513	2.08	25	41.19	1.65	1.9
		513	2.17	25	72.22	2.89	
		513	2.07	25	38.69	1.55	
		513	2.09	25	43.84	1.75	
		513	2.08	100	164.74	1.65	

Фактическая площадь поверхности

$$S_{fact} = S_w \delta^{2-D_f},$$

где S_w – топологическая площадь окна, δ=1/n, где n – число шагов (точек) сканирования, D_f – фрактальная размерность поверхности.

Область микро-
анализа (1-100 мкм²)
(I уровень)

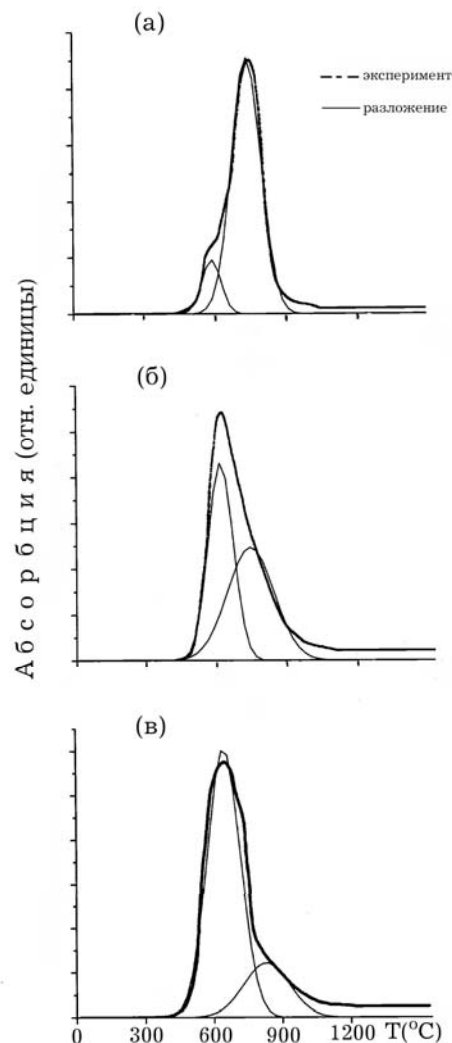
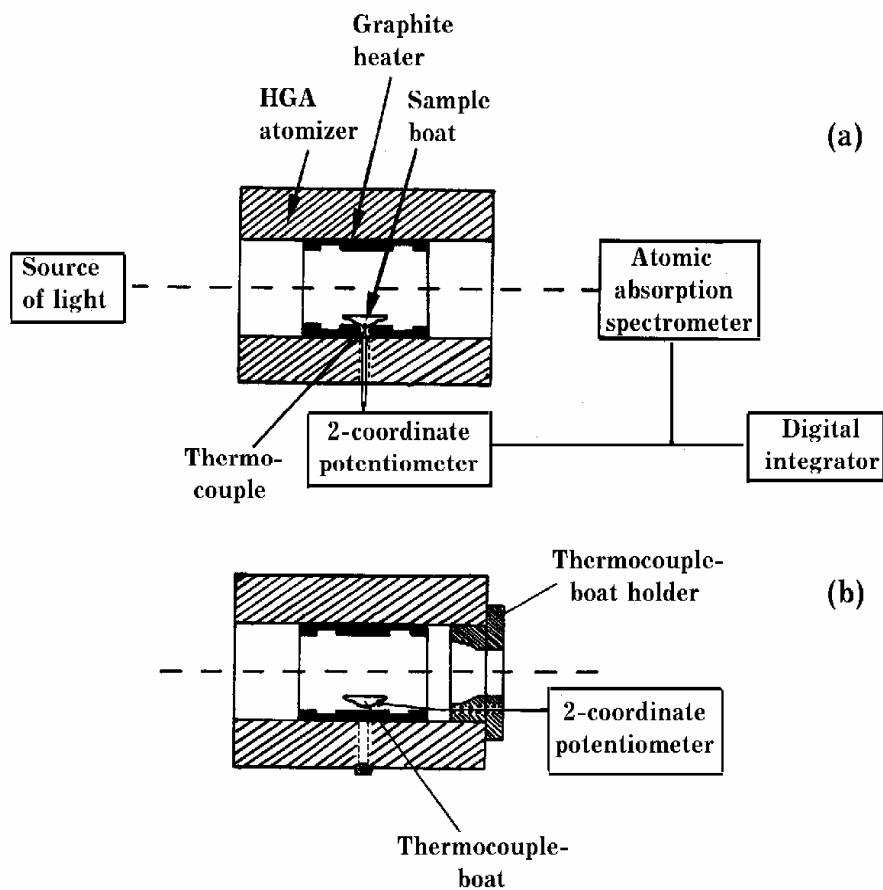
Однородный блок
кристалла (~10-100мкм)
(II уровень)

Кристалл
(~0.1-10 мм)
(III уровень)

Мономинер.
проба
(IV уровень)

На I уровне количество анализируемого вещества измеряется пикограммами, а на III и IV – десятками и сотнями миллиграмм. Локальность современных электронных и ионных зондовых методов недостаточна для диагностики флуктуаций состава, вызванных субмикронными формами. В то же время она достаточно высока для того, чтобы не позволить получить истинное среднее на IV, а во многих случаях и на III уровне. Это типичный случай, когда флуктуации не остаются малыми поправками к средним значениям, а могут существенно изменять сами эти значения.

Атомно-абсорбционная спектрометрия термо-выхода элемента (ААС ТВ) на базе Perkin-Elmer M503 (Tauson et al. – Eur. J. Mineral. 2005.V.17. P.599)



- Схема установки.
- ААС ТВ Cd из магнетита. а, б, в – различные соотношения структурной и неструктурных форм элемента; случай а отвечает преобладанию структурной формы Cd.

Схема обработки данных по методу СВАДМ

Assemblage of N single-crystals ($N \geq 20$)

⇓

N_1

($C_{Au} \geq 3 \text{ MDL} = 0.9 \text{ ppb } (\mu\text{g/l})$)

⇓

$n_1 = 1/3 N_1$

(the sample of minor values, the mean \bar{x}_1)

⇓

$$n_2 = n_1 \left\{ \begin{array}{l} + n_i (\bar{x}_i \leq 1.3\bar{x}_1) \\ - n_i (\bar{x}_i > 1.3\bar{x}_1) \end{array} \right\}$$

⇓

$\bar{x}_2 \pm \sigma$

(average concentration of evenly distributed Au,
the distribution character is the same as for
structurally bound form)

⇓

\bar{m}

(average mass of crystal in the sample n_2)

⇓

\bar{r}

(average crystal size)

⇓

$$\bar{S}_{sp} = k\bar{r}^{-2} / \bar{m}$$

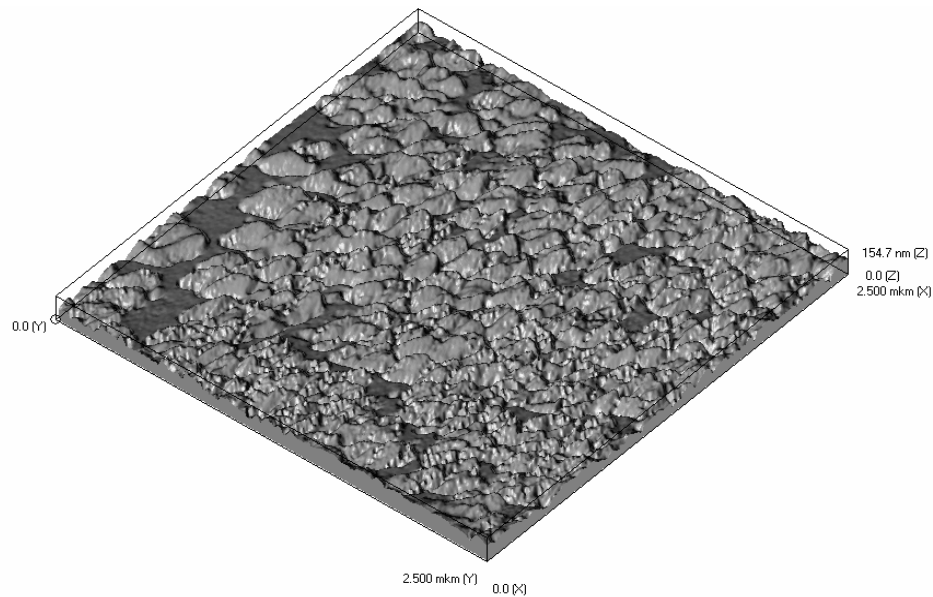
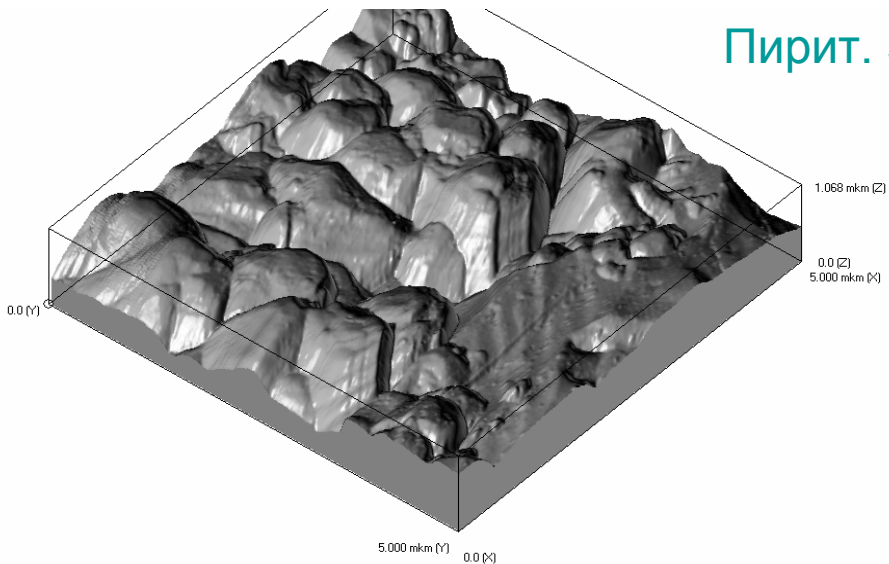
(average specific surface area)

Пример - выделение равномерно распределенной составляющей содержания Au и оценки удельной поверхности среднего кристалла.

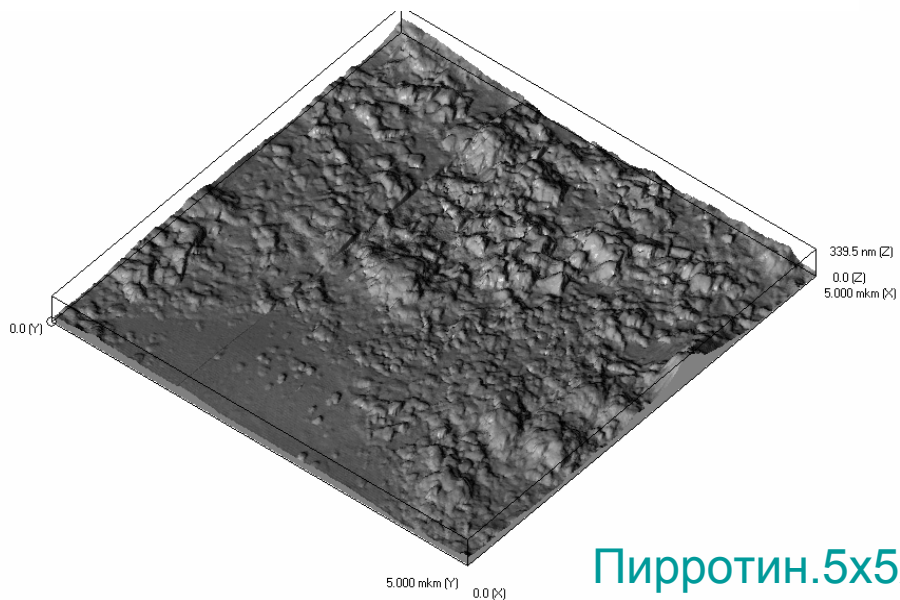
Метод базируется на общих закономерностях распределения структурных и неструктурных форм микроэлемента. Необходимые условия применения – наличие представительных размерных выборок (не менее 15 кристаллов в каждой), наличие полногранных форм, масса кристалла >0.1 мг.

АСМ изображения поверхности кристаллов сосуществующих фаз

Пирит. 5x5x1 мкм

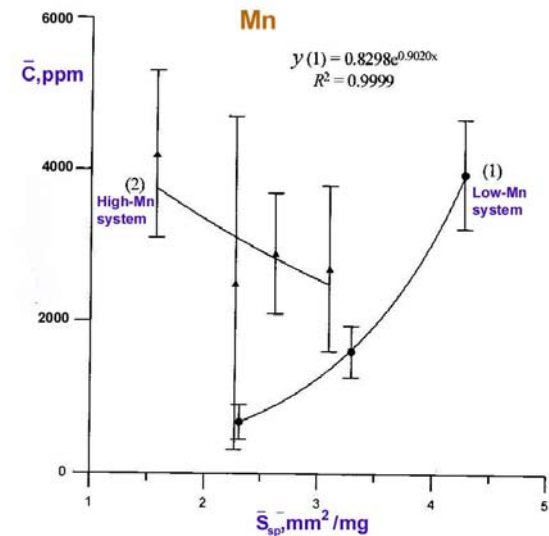
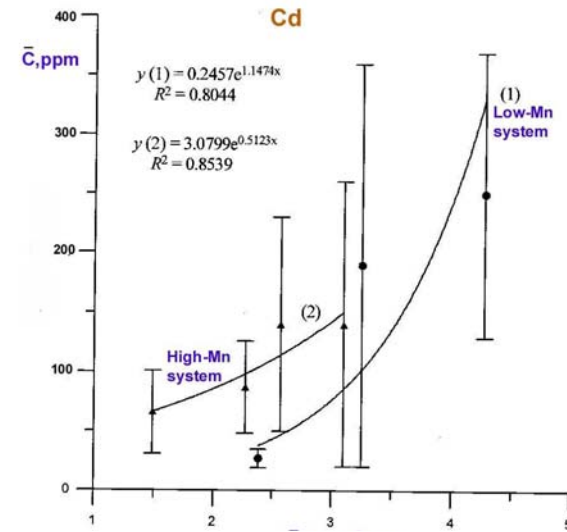
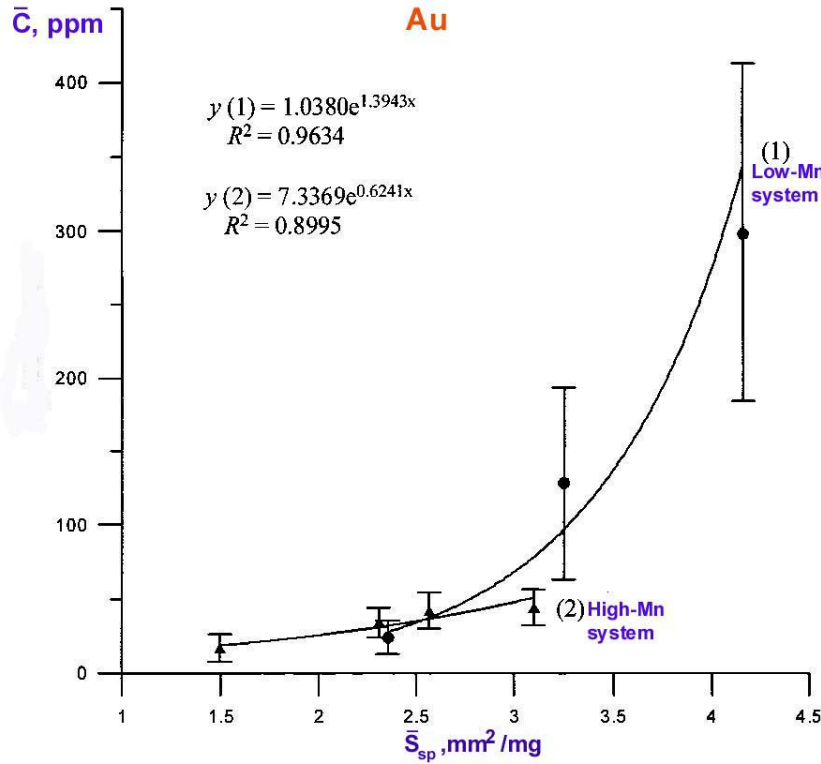


Магнетит. 2.5x2.5x0.15 мкм



Пирротин. 5x5x0.34 мкм

Зависимость среднего содержания равномерно распределенного микроэлемента в пирите от удельной поверхности среднего кристалла в размерной выборке



Коэффициенты распределения Au, Cd и Mn между сосуществующими твердыми фазами – пиритом (py), пирротином (po) и магнетитом (mt) при T=450°C и P=1 кбар

Минер. пара	Сис-тема	Au			Cd			Mn	
		$D^{вал}$	D_I^{cmp}	D_{III}^{cmp}	$D^{вал}$	D_I^{cmp}	D_{III}^{cmp}	$D^{вал}$	D_I^{cmp}
py/po	Low-Mn	9.3	6	н/о	2.5	1.7	н/о	0.38	0.21
	High-Mn	4.1	7.8	18	12	3.6	4.4	0.81	0.25
py/mt	Low-Mn	6.9	10	н/о	1.6	3.4	н/о	0.023	0.012
	High-Mn	2	5.3	73	2	6.1	10	0.05	0.016
mt/po	Low-Mn	1.3	0.6	н/о	1.6	0.5	н/о	16.5	17.5
	High-Mn	2.1	1.5	0.2	6	0.6	0.4	16.2	15.6

D_I^{cmp} - оценка по стандартной процедуре СВАДМ версии I, D_{III}^{cmp} - в версии III с использованием экстраполяции к $\bar{S}_{yo} = 0$; 3) н/о – не определено из-за отсутствия размерной зависимости или недостаточной представительности данных.

Коэффициент распределения микрокомпонента i

между фазами (') и (")

$$\ln K_p^i = \frac{A_i + B_i P}{T} + C_i + \ln \frac{\gamma_i'}{\gamma_i''} = \frac{A_i + B_i P}{T} + C_i$$

T и P – температура и давление, A , B и C – константы, γ – коэффициенты активности микрокомпонента, соотношение которых постоянно в регулярной модели и может быть включено с постоянной C .

Благодарности

Выражаем искреннюю признательность за выполнение кропотливой аналитической и технической работы сотрудникам Института геохимии СО РАН Т.М.Пастушковой, Е.В.Савенковой, Т.С.Краснощековой, О.Т.Сопиной, В.Г.Юрьевой.

Исследования поддерживаются грантами РФФИ (12-05-00144 и 10-05-00473) и СО РАН (интеграционный проект ОНЗ-5.1).

Thank you for attention!



Best wishes from Irkutsk town!