

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. Перенелов

« 24 » января 2023 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 2023 г.

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


18.01.2023г.

В.Л. Таусон

Иркутск 2022

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ


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

  
18.01.23г.

В.Л. Таусон (раздел 2, п.  
2.1.3, введение, заключение)

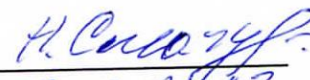
Ответственные исполнители:

Ведущий науч. сотр.,  
докт. химических наук

  
18.01.2023г.


В.В. Акимов (раздел 1,  
п.1.1.3)

Старший науч. сотр., канд.  
химических наук

  
18.01.2023


Н.В. Смагунов (раздел 1, п.  
1.1.2)

Старший науч. сотр., канд.  
химических наук

  
18.01.23г.


С.В. Липко (раздел 1, п.  
1.1.1, раздел 2, п. 2.1.1)

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

  
18.01.23г.

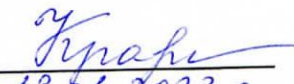
А.Н. Сапожников (раздел 2,  
п. 2.1.2)

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

  
18.01.23

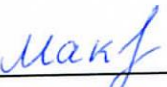
В.А. Бычинский (раздел 3,  
пп. 3.1, 3.2, 3.3, 3.4)

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

  
18.01.2023г.

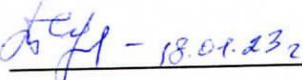
Р.Г. Кравцова (раздел 1,  
п.1.2.1)

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

  
18.01.23г.

А.С. Макшаков (раздел 1,  
п.1.2.1)

Нормоконтроль

  
18.01.23г.

Т.Ю. Гармышева

УДК 550.4:551.2 + 550.4:551.3

## РЕФЕРАТ

Отчет 52 с., 1 кн., 13 рис., 3 табл., 39 источн., 3 прил.

ЭКСПЕРИМЕНТ, ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, РУДНЫЕ ПРОЦЕССЫ, РАСПРЕДЕЛЕНИЕ, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, СОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, СУЛЬФИДЫ, БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ, НАНОЧАСТИЦЫ, СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ СИЛИКАТЫ, 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.

Определен параметр селективности поверхностных неавтономных фаз в отношении микроэлементов (Ag, Pd, Cd, Mn) при их распределении между пиритом и пирротинном в гидротермальных условиях. Методом “синтетической породы” показана устойчивость субмикронных и микронных частиц Au<sup>0</sup> и сульфидов Ag и Pt при 450 °С и летучести серы 10<sup>-3</sup>-10<sup>-5</sup> бар. Показана устойчивость типоморфных признаков самородного золота для разных геолого-промышленных типов золоторудных месторождений. Установлено, что в арсенопирите и пирите постоянно присутствуют две неминеральные формы “невидимого” золота – структурная и поверхностно-связанная. Они важны для определения реального масштаба скрытой металлоносности.

Экспериментально показано, что обогащение оксидов железа тяжелыми РЗЭ может быть следствием увеличения для них коэффициента сокристаллизации  $D_{REE/Fe}$ , а не привнесения элементов глубинным флюидом. Образование устойчивых фаз РЗЭ может вызывать совмещение легких и тяжелых РЗЭ в пространстве единой гидротермальной системы.

На примере лазуритов из Прибайкалья впервые показано, что роль видообразующего компонента в минерале может принадлежать ион-радикалу или молекулярной (нейтральной) форме элемента, что открывает пути для синтеза новых материалов с помощью природоподобных технологий и управления цветовой гаммой основанных на них пигментов.

Методом физико-химического моделирования с использованием ПК Селектор-С изучены формы нахождения элементов в озерных и болотных экосистемах Прибайкалья, выявлены отличительные и общие признаки формирования апокарбонатных и апогипербазитовых метасоматитов.

## СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ ОПРЕДЕЛЕНИЙ, СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	8
1 Формы нахождения и распределение элементов-примесей, эволюция нано- и микроразмерных компонентов в минералах рудных гидротермальных систем.....	12
1.1 Экспериментальные исследования.....	12
1.1.1 Распределение Ag, Pd, Cd и Mn между пиритом и пирротинном и селективность поверхностных неавтономных фаз.....	12
1.1.2 РЗЭ в магнетите и гематите: коэффициенты распределения и сокристаллизации.....	14
1.1.3 Получение образцов наноструктурированной синтетической породы с заданными химическим, минеральным составом и микроструктурой, содержащей нано- и микрочастицы, нано- и микроминералы благородных металлов.....	17
1.2 Природные объекты.....	20
1.2.1 Минеральный и геохимический состав руд на месторождениях золота и серебра, относящихся к разным рудным формациям Охотско-Чукотского вулканогенного пояса (ОЧВП): особенности распределения и ФН Au и Ag в рудах и минералах.....	20
2 Превращения химических форм серы и их свойства как геохимических индикаторов и элементов типохимизма минералов группы содалита-лазурита.....	25
2.1 Изоморфизм и взаимные превращения серосодержащих форм в микропористых клатрасилах.....	25
2.1.1 Сульфат-сульфидная изоморфная серия $MX_2$ , где $M=[(Na,Ca)_8(Si,Al)_{12}O_{24}]^{4+}$ , $X=SO_4^{2-}$ , $S^{2-}$ .....	25
2.1.2 Молекулярные формы серы в лазурите и их трансформации.....	27
2.1.3 Высокосернистый лазурит как возможный источник сильного комплексообразователя $S_3^{\bullet-}$ в гидротермальных условиях.....	29

3 Физико-химическое моделирование ФН и распределения элементов в различных природных и антропогенных системах.....	30
3.1 Биогеохимия и формы элементов в сапропеле из пресноводного озера Духовое (Вост. Прибайкалье, Россия).....	30
3.2 Формы нахождения химических элементов в болотных водах (юго-восточное побережье Байкала).....	31
3.3 Техногенные геохимические поля Шелеховского промышленного района.....	34
3.4 ФХМ образования апогипербазитовых метасоматитов; отличительные и общие существенные признаки формирования апокарбонатных и апогипербазитовых метасоматитов.....	35
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	36
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	41
ПРИЛОЖЕНИЕ А Перечень статей, опубликованных по тематике проекта в 2022 г. в соответствии с государственным заданием.....	45
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Список конференций, в которых участвовали исполнители в 2022 г.....	51
ПРИЛОЖЕНИЕ В Копия Государственного задания на 2022 г. по данной теме– проекту.....	52

## ПЕРЕЧЕНЬ ОПРЕДЕЛЕНИЙ, ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

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

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия

ААС-ТВ – атомно-абсорбционная спектрометрия термовыхода (элемента)

БМ – благородные металлы

г/т – грамм на тонну (концентрация элемента)

ГИС – геоинформационные системы

ГПТ – геолого-промышленный тип (оруденения)

ИК – инфракрасная спектроскопия

Клатрасилы – силикаты с изолированными структурными полостями, содержащими клатратные группы

КР – спектроскопия комбинационного рассеяния

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

МТР – моносульфидный твердый раствор (система Fe-Cu-S)

МЭ – микроэлемент

НТМ – несоразмерная трехмерная модуляция (структуры)

НЧ – наночастицы

ПК – программный комплекс

ПНФ – поверхностные неавтономные фазы

РАС – рентгеновская абсорбционная спектроскопия

РЗЭ – редкоземельные элементы (англ. эквивалент - REE)

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СВАДМ – статистические выборки аналитических данных для монокристаллов

СП – синтетическая порода

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ФН – форма нахождения

ФХА – фазовый химический анализ

ФХМ – физико-химическое моделирование

ЭДС – энергодисперсионная спектрометрия

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

$a(S_2)$  – активность серы

$C^{стр}$ ,  $C^{пов}$  – содержания структурной и поверхностной форм элемента

$D_{REE/Fe}$  – коэффициент сокристаллизации РЗЭ и Fe

$D^{стр}$ ,  $D^{пов}$  – коэффициенты распределения структурной и поверхностной форм элемента

Eh – окислительно-восстановительный потенциал

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

Fe-Ox, Mn-Ox – Fe, Mn – окисляющие микроорганизмы

pH – водородный показатель

Po – пирротин

Py – пирит

Qtz – кварц, кварцит

$S$  – селективность НПФ, отношение  $C^{пов}/C^{стр}$

$S_2^{\cdot-}$ ,  $S_3^{\cdot-}$  – ион-радикалы полисульфидной серы (точка обозначает неспаренный электрон)

## ВВЕДЕНИЕ

Работа проводилась в соответствии с планом ФНИ на 2022 г. (Приложение В) с учетом задач Программы развития ИГХ СО РАН и Стратегии научно-технического развития РФ. Формирование термодинамической модели и анализ происхождения и эволюции рудообразующего флюида на месторождениях Сухоложского типа выполнены с опережением графика; результаты вошли в Отчет 2021 г. Также материалы по формам миграции и концентрирования элементов в почвах и природных водах Шелеховского промышленного района в значительной мере вошли в упомянутый выше Отчет и были с достаточной полнотой представлены в работе [1].

Распределение примесных элементов между пиритом и пирротинном в экспериментальном плане изучено крайне слабо, несмотря на широкую распространенность данной минеральной ассоциации на месторождениях разных типов. Тем более дефицитны данные по поведению примесных элементов в реальных кристаллах этих минералов. Элементные профили Pb, Bi и Ag в пирротине, ассоциирующем с пиритом, обнаруживают тесную связь с высоко- и малоугловыми границами, где их содержания повышены, тогда как в случае Co и As такая связь не наблюдается [2]. Взаимоотношения индивидов в ассоциации пирит-пирротин часто сложные вследствие взаимных превращений в результате меняющихся параметров  $T$  и  $fS_2$  в процессе метаморфизма руд [3], что приводит к развитым межкристаллитным границам и обогащению их специфическими примесями. Наиболее распространенным двумерным дефектом структуры реального кристалла является его поверхность. Она может концентрировать микроэлементы как путем адсорбции, так и за счет образования на ней поверхностных неавтономных фаз (ПНФ), процесса, протекающего при росте кристалла в условиях “внешнего” (вынуждающего) пересыщения среды роста, при повышенных  $T$ ,  $P$  – параметрах в гидротермальных системах, когда физическая адсорбция, как и хемосорбция, менее эффективны [4]. Очевидно, внешние поверхности, как и внутрикристаллические, могут избирательно поглощать определенные элементы-примеси, причем, по логике вещей, относительно лучше будут концентрироваться в поверхности элементы, плохо совместимые с объемной структурой кристалла. В магматических системах пирит может образовываться при распаде богатого серой моносльфидного твердого раствора (МТР) ниже 740 °С, но обычно, это продукт постмагматической сульфидизации или окисления МТР и кристаллизовавшихся из него пентландита и пирротина. Распределение микроэлементов позволяет получить информацию о постмагматических метаморфических и гидротермальных событиях. Так, анализ совместной локализации элементов показывает, что их ремобилизация при замещении пирротина пиритом приводит к понижению



содержаний элементов относительно исходного пирротина. Индикаторами подобных процессов являются такие элементы как Mn, Ag и Pb [5], хотя свинец обычно не рассматривается как сколько-нибудь значимая структурная примесь в сульфидах железа. Такой примесью, отражающей участие в процессе флюидов, может быть Cd. Платиноиды, из которых в настоящей работе рассматривается Pd, напротив, могут быть индикаторами кристаллизации минералов из первичной сульфидной жидкости. Потенциальные возможности использования типохимизма элементов могут быть реализованы только в случае, если известны коэффициенты их распределения на разных этапах процесса. В настоящей работе они определены для гидротермальных условий с применением различных методов разделения структурных и поверхностно-связанных форм нахождения элементов. Распределение структурной формы связано с физико-химическими условиями в системе. Поверхностная форма (ПНФ) характеризует среду и механизм образования кристаллов, их способность селективно поглощать элементы, формируя так называемую скрытую металлоносность, которая не проявляется в легко диагностируемых формах – включениях собственных минералов и повышенных объемных содержаниях полезных компонентов [6].

Магнетит и гематит не рассматриваются обычно в качестве носителей РЗЭ, с ними связывают, в основном, минералы кальция – флюорит, кальцит, доломит, апатит. В связи с этим, коэффициенты распределения и сокристаллизации РЗЭ в оксидах железа практически не изучены. Это большое упущение, если иметь в виду исключительно полезные свойства магнетита как минерала-индикатора [7]. В настоящей работе предпринята попытка изучения мультисистемы, включающей практически полный набор РЗЭ и оксиды Fe – магнетит и гематит, в гидротермальных условиях. Аналогичные результаты в мировой литературе нами не обнаружены и, скорее всего, полностью отсутствуют.

Эксперименты с наноструктурированной синтетической породой, содержащей нано- и микрочастицы благородных металлов, позволяют понять эволюцию подобных наносистем в природных условиях, а также оценить эффективность традиционных методов и разработать новые методы обогащения и извлечения наноразмерных форм БМ из упорных руд и концентратов. В представленном отчете изучено поведение наночастиц Au, Ag и Pt при отжиге ( $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и контролируемой активности серы в системе.

На примере разных по типу и генезису геолого-промышленных типов золоторудных месторождений Северо-Востока России проведено изучение и сравнительное описание типоморфных особенностей самородного золота. Изучены уровни концентрирования и формы нахождения так называемого «невидимого» Au в главных сульфидных минералах – арсенопирите и пирите. Большая часть данных приводится впервые.

В последнее время появился значительный интерес к минералам типа клатрасилов. Они характеризуются закрытыми полостями в алюмосиликатном каркасе, в которых могут располагаться различные кластерные группировки, ион-радикалы, отдельные молекулы. Условия и механизмы формирования в полостях структуры клатрасилов определенных молекул и кластеров практически не изучены, как и их взаимосвязь с матрицей – кристаллической решеткой минерала-“хозяина”. В практическом плане, клатрасилы группы содалита не только с древних времен широко применяются человеком в качестве поделочных камней (лазурит, содалит), пигментов и красок, но и становятся основой современных инновационных материалов благодаря интересным физико-химическим свойствам (сорбенты, катализаторы) и оптическим эффектам (катодолюминесценция содалита, фотохромизм гакманита и т.д.). В связи с этим возникает проблема диагностики и регулирования состава полостей. Важно знать, какие частицы в принципе могут в них находиться, и при каких условиях. Кроме того, существует потребность в особом рода стандартах химических форм серы для их изучения в материалах различными методами молекулярной и атомной спектроскопии. Спектр таких материалов далеко выходит за пределы алюмосиликатов, это металлоорганические хромофоры с цеолитной матрицей (имидозолаты и др.), элементы щелочно-сульфидных батарей и т.д. Для стандартов могли бы подойти клатрасилы содалита, в которых различные молекулы и ион-радикалы серы разнообразны и достаточно устойчивы. Например, такие характерные для них частицы как  $S_3^-$  и  $S_2^-$  обнаруживают устойчивость в альбитовом расплаве при 1400 °С и давлении 1 ГПа [8]. На предыдущем этапе проекта (2021 г.) нам удалось обнаружить в образцах Малобыстринского месторождения в Прибайкалье представителя высокосернистого лазурита, в котором роль видообразующего компонента принадлежит ион-радикалу  $S_3^-$ , являющемуся синим хромофором. Идеализированная формула высокосернистого лазурита  $Na_7Ca(Al_6Si_6O_{24})(SO_4)^2 \cdot S_3^- \cdot H_2O$  [9].  $S_3^-$  подтвержден несколькими методами (ИК, КР, ЭПР) и расчетом баланса зарядов. Мы получили, таким образом, надежный стандарт на  $S_3^-$  для других методов, включая РФЭС и РАС. Так, положение линии спин-орбитального дублета  $S 2p_{3/2}$  определено при 163.4 эВ. Также было показано, что наполнение полостей определенными ион-радикалами может быть задано условиями отжига кристаллов. Буферирование активностей  $S_2$  и  $SO_2$  в области низких значений позволяет варьировать анион-радикальный состав. Полученный из природного лазурита (или из синтетического нозеана) при низких  $fS_2$  S-содалит, может быть трансформирован в фазы, содержащие в полостях структуры ион-радикалы, состав которых определяется условиями буферов  $fS_2$  и  $fSO_2$  и параметрами последующей термообработки [10].

Метод ФХМ в настоящее время широко используется при анализе форм нахождения элементов в озерных и речных осадках, в том числе – на территории Байкальского региона. В настоящем отчете на нескольких примерах показано, как применение моделирования на основе ПК Селектор-С позволяет понять сложные процессы диагенеза и распределения форм элементов в обстановках образования и «старения» донных осадков, болотных экосистем, какие факторы контролируют образование вторичных фаз. Формы существования элементов во многом определяют реальную экологическую опасность техногенного воздействия, накопление компонентов в почвах, их вынос из зоны загрязнения поверхностными и грунтовыми водами и в результате атмосферного переноса. Сочетание методов геоинформационных систем (ГИС) и ФХМ позволяет определить формы миграции и накопления наиболее опасных веществ, оценить динамику изменения состояния окружающей среды и открывает новые возможности геоэкологического мониторинга. При этом крайне важно, чтобы входные данные для моделирования были количественными и статистически представительными.

Список опубликованных в 2022 г. печатных работ по теме проекта приведен в Приложении А.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

### 1 Формы нахождения и распределение элементов-примесей, эволюция нано- и микроразмерных компонентов в минералах рудных гидротермальных систем

#### 1.1 Экспериментальные исследования

##### 1.1.1 Распределение Ag, Pd, Cd и Mn между пиритом и пирротином и селективность поверхностных неавтономных фаз

Определены двойственные коэффициенты распределения ( $D^{стр}$  и  $D^{пов}$ ) для структурных и поверхностно связанных микроэлементов (МЭ) в минеральной ассоциации пирит (Py) - пирротин (Po), полученной в гидротермальных условиях при температуре 400 °С и давлении 1 кбар. Термоградиентный эксперимент проведен в 10% растворе хлорида аммония в течение 30 сут, первые 5 сут поддерживали изотермические условия для гомогенизации шихты, состоявшей из Fe, S,  $Mn_2O_3$ , CdS, Ag и Pd. В результате были получены сопоставимые количества кристаллов Py и Po с размерами, подходящими для анализа локальными методами (Рисунок 1).



Рисунок 1 – Кристаллы ассоциации пирит-пирротин, полученные при 400 °С, давлении 1 кбар, в 10%-ном растворе  $NH_4Cl$ : преобладающие габитусные формы

Три независимых метода (ААС-СВАДМ, ЛА-ИСП-МС и ААС-ТВ) использованы для оценки структурного и поверхностного содержания МЭ ( $C^{стр}$  и  $C^{пов}$ ). Значения  $D$  Py/Po в среднем составили 12.4, 0.8, 0.9 и 0.06 ( $D^{стр}$ ) и 2.6, 0.7, 2.0 и 0.07 ( $D^{пов}$ ) для Ag, Pd, Cd и Mn соответственно [11]. Определена селективность  $S$  (отношение концентраций МЭ между

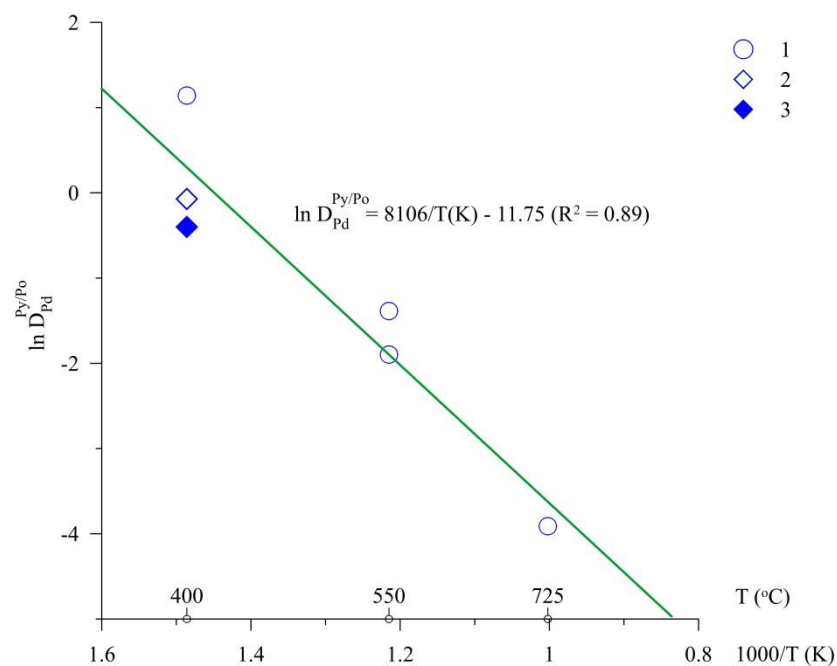
поверхностной и структурной формой элемента) ПНФ, ответственных за накопление МЭ (Таблица 1).

Таблица 1– Селективность ( $S$ ) ПНФ в отношении изученных МЭ

Метод анализа	Минерал	Элемент	$S$
ААС-СВАДМ	Пирит	Ag	4.0
		Pd	16.2
		Cd	5.6
		Mn	1.2
	Пирротин	Ag	26.1
		Pd	20.0
ЛА-ИСП-МС	Пирит	Ag	1.9
		Pd	15.0
		Cd	7.9
		Mn	1.2
	Пирротин	Ag	7.7
		Pd	18.2
		Cd	2.7
		Mn	1.1
ААС-ТВ	Пирит	Cd	9.1
	Пирротин	Cd	2.8

Примечание –  $S = C^{\text{пов}}/C^{\text{стр}}$

Подтверждена справедливость интерпретации поглощения МЭ поверхностными фазами и положение, что данное явление широко распространено в природе, независимо от того, происходит ли оно в экспериментальной или в природной обстановке, на гидротермальных рудных месторождениях. Изучение селективности ПНФ способствует оценке общей совместимости элементов в минералах и максимально возможного содержания (растворимости) микроэлементов в структуре минералов в заданных условиях. Эффект поверхностного накопления примесей наиболее важен и хорошо выражен для несовместимых микроэлементов с концентрациями менее ~0,1 мас. %. С точки зрения практических следствий важно, что поверхностная форма МЭ может быть источником Pd и других элементов платиновой группы. Эта форма более обильна, и микроэлементы из неё извлекаются легче, чем в случае структурной формы. Коэффициент распределения структурной формы  $D_{\text{Pd}}^{\text{стр}} = \text{Pd}/\text{Po}$  может быть использован для оценки температуры образования данной ассоциации, поскольку, как оказалось, его зависимость от  $T$  [12] выполняется и на уровне микроконцентраций Pd (Рисунок 2). Это может способствовать определению генетической природы пирита в ассоциации как первично-магматической или метаморфогенной (гидротермальной).



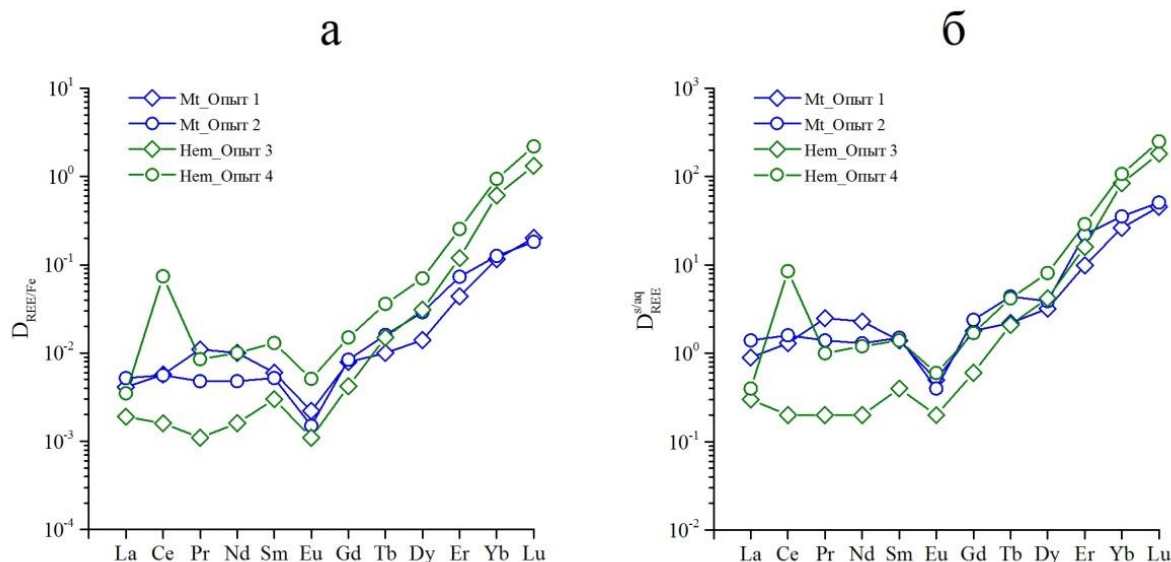
1 – данные [12], 2 – наст. работа, ААС-СВАДМ, 3 – то же, ЛА-ИСП-МС.

Рисунок 2 – Коэффициент распределения Pd между пиритом и пирротинном как функция температуры

### 1.1.2 РЗЭ в магнетите и гематите: коэффициенты распределения и сокристаллизации

В работе [6] данные были получены для 4 РЗЭ – Се, Еu, Ег и Yb в гидротермальной системе при 450 °С и давлении 1 кбар, в растворах 5 и 10% NH<sub>4</sub>Cl. При этом, как и в рассмотренном выше примере пирит-пирротинной ассоциации, отмечали значительное обогащение поверхности примесными элементами (на 1-2 порядка величины) и соответствующее повышение  $D_{REE/Fe}$ , особенно для тяжелых РЗЭ. В настоящей работе использован тот же метод ростового гидротермального эксперимента с внутренним пробоотбором в растворах хлорида аммония при 450 °С и давлении 1 кбар, но с практически полным набором РЗЭ (кроме прометия), которые вводили в шихту, в основном, в форме трехвалентных оксидов (Се вводили в форме СеО<sub>2</sub>). Растворы после опыта анализировали методом ИСП-МС на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT 2 (ИГХ СО РАН). Проблема, однако, в том, что при такой схеме эксперимента в системе образуются дополнительные фазы РЗЭ, и это приводит к затрудненному росту целевых фаз и относительно малому размеру их кристаллов (менее 1 мм). Поэтому полученные здесь с помощью ЛА-ИСП-МС при диаметре лазерного пучка 55 мкм содержания элементов, по видимому, не позволяли полностью избавиться от эффекта поверхностного обогащения, несмотря на то, что для исследования выбирались ровные, чистые грани как можно большей площади. Однако толщина кристаллов не позволяла осуществлять их прожиг на достаточно большую глубину. Поэтому представленные ниже значения коэффициентов

сокристаллизации и распределения являются максимальными оценками (Рисунок 3). Данные представлены для четырех относительно успешных опытов с использованием 5 и 10%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и добавления в шихту равного количества оксидов РЗЭ - 0.877 (оп. 1 и 3), либо 1.562 % (оп. 2 и 4) от массы “железной” составляющей шихты (3.2 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 1.8 г  $\text{FeO}$  при синтезе магнетита, 5 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  для гематита).



а – коэффициент сокристаллизации РЗЭ/Fe, б – коэффициент распределения РЗЭ кристалл-раствор.

Рисунок 3 – Результаты экспериментов по распределению РЗЭ между магнетитом (Mt), гематитом (Hem) и гидротермальным раствором при 450 °С и давлении 1 кбар

Полученные результаты подтверждают ранее намеченную для 4 элементов тенденцию [6] повышения коэффициентов распределения и сокристаллизации для тяжелых РЗЭ (тулий не определяли из-за отсутствия стандарта для ЛА-ИСП-МС). Кроме того, обнаруживаются новые факты – Eu минимумы во всех опытах для обоих коэффициентов и Ce максимум для гематита из оп. 4, что очевидно, указывает на более окислительные условия, связанные с повышенным содержанием Ce IV в системе. Для магнетита легкие РЗЭ слабо когерентны, тогда как тяжелые можно считать высоко когерентными. Однако следует иметь в виду, что вклад поверхностных форм пока не определен, и основываясь на данных [6], можно только предполагать, что совместимость для структурных форм РЗЭ будет наблюдаться для Yb и более тяжелых элементов. Экспериментальные результаты показывают, что повышенные  $D_{\text{REE/Fe}}$  для тяжелых РЗЭ вызваны снижением их содержаний относительно Fe во флюиде и (в меньшей степени) - увеличением содержаний в кристаллах магнетита и гематита. Последнее можно объяснить эффектом лантаноидного сжатия: например, замещение  $\text{Fe}^{3+}$  в высокоспиновом состоянии в магнетите на  $\text{Ln}^{3+}$  в

октаэдрической позиции регламентировано относительным несоответствием эффективных ионных радиусов 37% для La и более низким значением (24%) для Lu. Таким образом, обогащение оксидов железа тяжелыми РЗЭ может быть просто следствием увеличения для них  $D_{\text{REE/Fe}}$ , а не трактоваться как привнос HREE глубинным магматогенным флюидом.

Сопутствующие магнетиту и гематиту фазы детально изучены методами СЭМ-ЭДС (прибор MIRA 3 LMN TESCAN, Чехия) и РСМА (Superprobe JXA-8200, Япония). Эти фазы (Рисунок 4) представляют интерес ввиду необычности их состава.



Рисунок 4 – Кристаллы РЗЭ-содержащих фаз (желтые - оксихлорид, красные – оксигидроксид), образующиеся совместно с гематитом (черные, изометричные) в гидротермальном эксперименте при 450 °С и давлении 1 кбар в 10%-ном  $\text{NH}_4\text{Cl}$

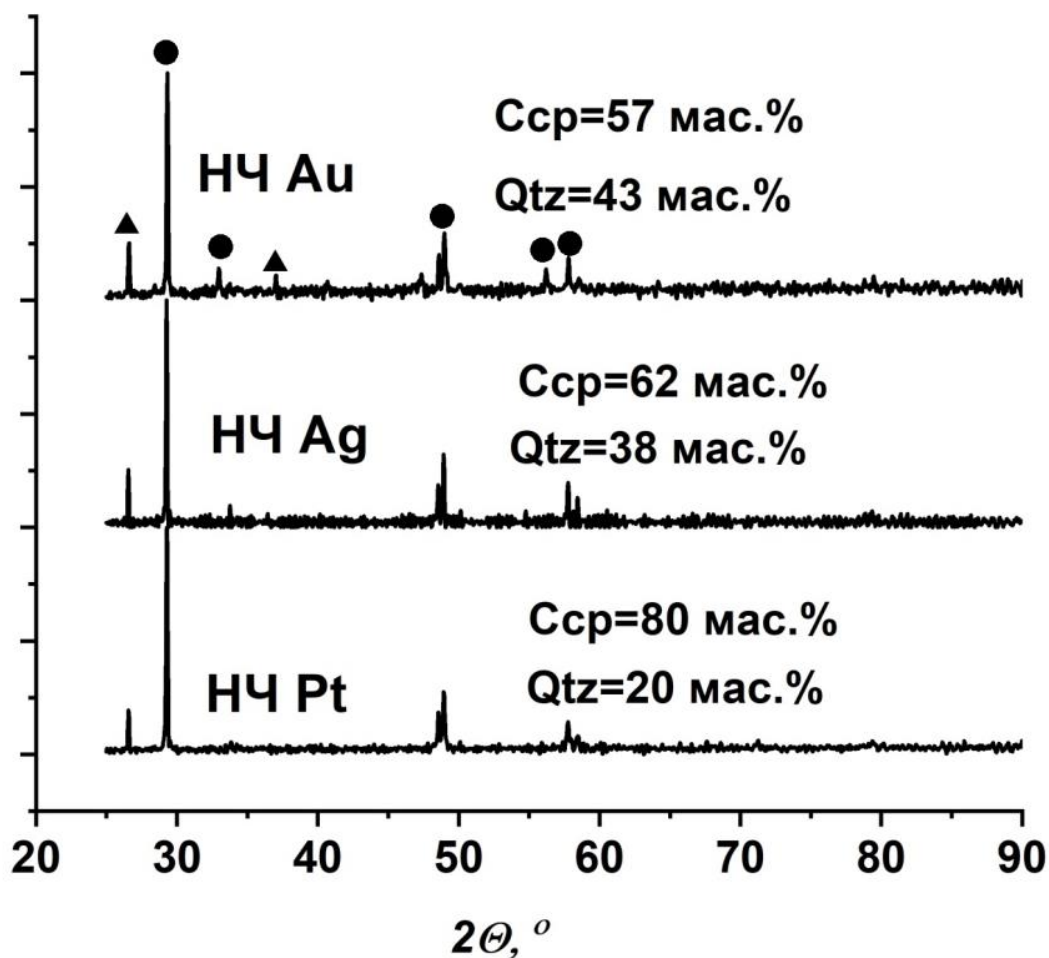
Преобладающие в поле магнетита пластинчатые желтые кристаллы имеют оксихлоридный состав  $[\text{REE}]\text{ClO}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и содержат в основном элементы из I половины ряда РЗЭ (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb). Красные игольчатые кристаллы более присущи полю гематита и имеют оксигидроксидный состав  $[\text{Fe}_{2/3}\text{REE}_{1/3}]\text{OOH}$ , в котором преобладает Fe и представители средних и тяжелых РЗЭ (Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Yb, Lu). Данный пример показывает, каким образом и за счет чего может происходить совмещение легких и тяжелых РЗЭ в пространстве единой гидротермальной системы.



### 1.1.3 Получение образцов наноструктурированной синтетической породы с заданными химическим, минеральным составом и микроструктурой, содержащей нано- и микрочастицы, нано- и микроминералы благородных металлов

В рамках концепции синтетической породы (СП), имитирующей кварц-сульфидную минерализацию благородных металлов (БМ), было изучено поведение наночастиц (НЧ) Au, Ag и Pt при отжиге  $T=450$  °С и контролируемой активности серы в системе. В состав СП входили частицы суперкварцита (м. Бурал Сардык, Восточный Саян) размером менее 10 мкм, на поверхность которых наносились методом магнетронного напыления НЧ БМ, и дисперсные порошки элементных железа, меди и серы, взятых в весовом отношении в пропорции халькопирита  $CuFeS_2$ . Синтез кварц-сульфидной керамики осуществлялся в два этапа. На первом этапе порошковые материалы из кварца и элементных железа, меди и серы тщательно перемешивались и прессовались в таблетки. Далее образцы помещались в вакуумную электропечь и отжигались при температуре 100 °С в течение 2 часов. При данных параметрах в основном протекает процесс частичной сульфидизации порошков железа и меди, возможно, с образованием сложных сульфидов меди и железа, например, халькопирита. На втором этапе синтеза керамики образцы, полученные после первого этапа, помещались в кварцевые пробирки вместе с индикатором активности серы (минеральная смесь пирита и пирротина размещалась в отдельной пробирке внутри общей кварцевой ампулы) и запаивались. Ввод печи в режим отжига при  $T=450$  °С проводился со скоростью  $\sim 2$  град/мин с выдержкой при температуре 200 °С в течение 4 часов. Общее время экспериментов составляло 48 часов.

Полученные образцы кварц-сульфидной керамики, содержащей НЧ БМ, исследовались методами рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). РФА показал, что фазовый состав во всех трех образцах представлен двумя минералами: исходным суперкварцитом и синтезированным халькопиритом (Рисунок 5). Разное количественное соотношение фаз может свидетельствовать о неоднородности распределения фаз по объему керамики и/или влияния активности серы во время синтеза сульфидов. Индикатор активности серы *Pu-Po* показал, что система находится в области устойчивости пирита и халькопирита.

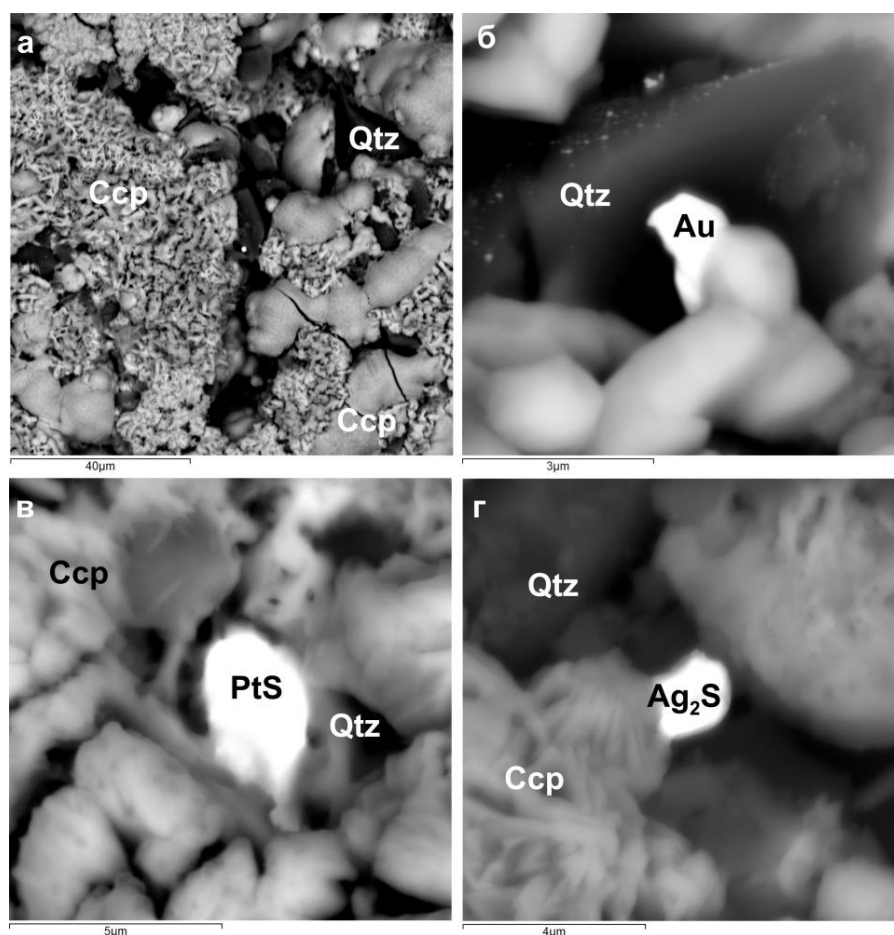


Залитым кружком обозначены линии халькопирита, залитым треугольником – линии суперкварцита.

Рисунок – 5 Дифрактограммы кварц-сульфидной керамики, содержащей НЧ БМ

В этих условиях при  $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  активность серы  $\lg a(\text{S}_2)$  может меняться от -3 при равновесии с борнитом до -5 бар при равновесии с кубанитом [13]. Точнее определить активность серы не представляется возможным, поскольку РФА не установил каких-либо дополнительных фаз, а точность данных СЭМ не позволяет отличить по составу халькопирит от промежуточного твердого раствора (ПТР), поскольку исследования проводились на образцах "как они есть", без дополнительной полировки поверхности.

Данные СЭМ также подтверждают результаты РФА, что сульфидной составляющей керамики является халькопирит или близкий к нему по химическому составу и структуре ПТР. Как отмечалось выше, РФА показал, что в керамических образцах может наблюдаться фазовая неоднородность. Поэтому методом СЭМ исследовались как сама поверхность керамики, так и объем образцов после их истирания в агатовой ступке. Принципиальных различий в морфологии и текстуре образцов выявлено не было (Рисунок ба).



а - общий вид поверхности керамики, характерный для всех трех образцов; темная фаза относится к суперкварциту (Qtz), серая фаза представлена кристаллами халькопирита (Ccp), б – микрочастица золота на поверхности суперкварцита, также на этой поверхности видны более мелкие частицы золота размером 30-100 нм, в – микрочастица сульфида платины вблизи кристаллов халькопирита, г – микрочастица сульфида серебра на поверхности суперкварцита.

Рисунок 6 – СЭМ изображения кварц-сульфидной керамики в режиме обратно-рассеянных электронов

Отчетливо видны исходные кристаллы суперкварцита (темная фаза на Рисунке 6а) и кристаллы синтезированного халькопирита (серая фаза там же). Можно отметить, что халькопирит имеет две морфологических формы: первая в виде округлых кристаллитов размером несколько десятков микрон и вторая в виде пластинок толщиной менее 1 мкм и размерами до 10 мкм. По-видимому, форма частиц халькопирита наследуется от исходных порошков железа (сферическая форма) и медной пудры (пластинки неправильной формы). Этот факт подтверждает топохимический характер процесса сульфидизации металлов, основанный на взаимной диффузии атомов меди и железа, с одновременным продвижением фронта кристаллизации от поверхности металлических частиц к их центру. Напомним, что топохимические реакции – это реакции, происходящие в твердой фазе на границе раздела твердого исходного вещества и твердого продукта реакции, так что топохимическая

реакция представляет собой процесс трансформации кристаллической структуры исходного вещества в структуру продукта реакции [14].

На Рисунке 6 (б-г) приведены данные СЭМ изучения поведения НЧ БМ при синтезе кварц-халькопиритовой керамики. НЧ Au, Ag и Pt очевидно не устойчивы в данных условиях и, обладая достаточно высокой подвижностью, стремятся объединиться в более крупные образования по механизму самосборки. На Рисунке 6 (б) видно, что на поверхности кристаллов суперкварцита одновременно существуют как НЧ (с размерами 30-100 нм), так и отдельные микронные частицы золота. В отличие от золота, НЧ серебра и платины окисляются до своих устойчивых сульфидных форм  $Ag_2S$  и  $PtS$ . Только после окисления НЧ элементных Ag и Pt, НЧ сульфидов платины и серебра также укрупняются по механизму самосборки до частиц микронного размера (Рисунок 6 в, г). Микронные частицы БМ приурочены, в основном, к кристаллам суперкварцита (к тем местам, куда наносились НЧ БМ), но могут существовать и в окружении кристаллитов халькопирита, не входя в состав последних (Рисунок 6 в).

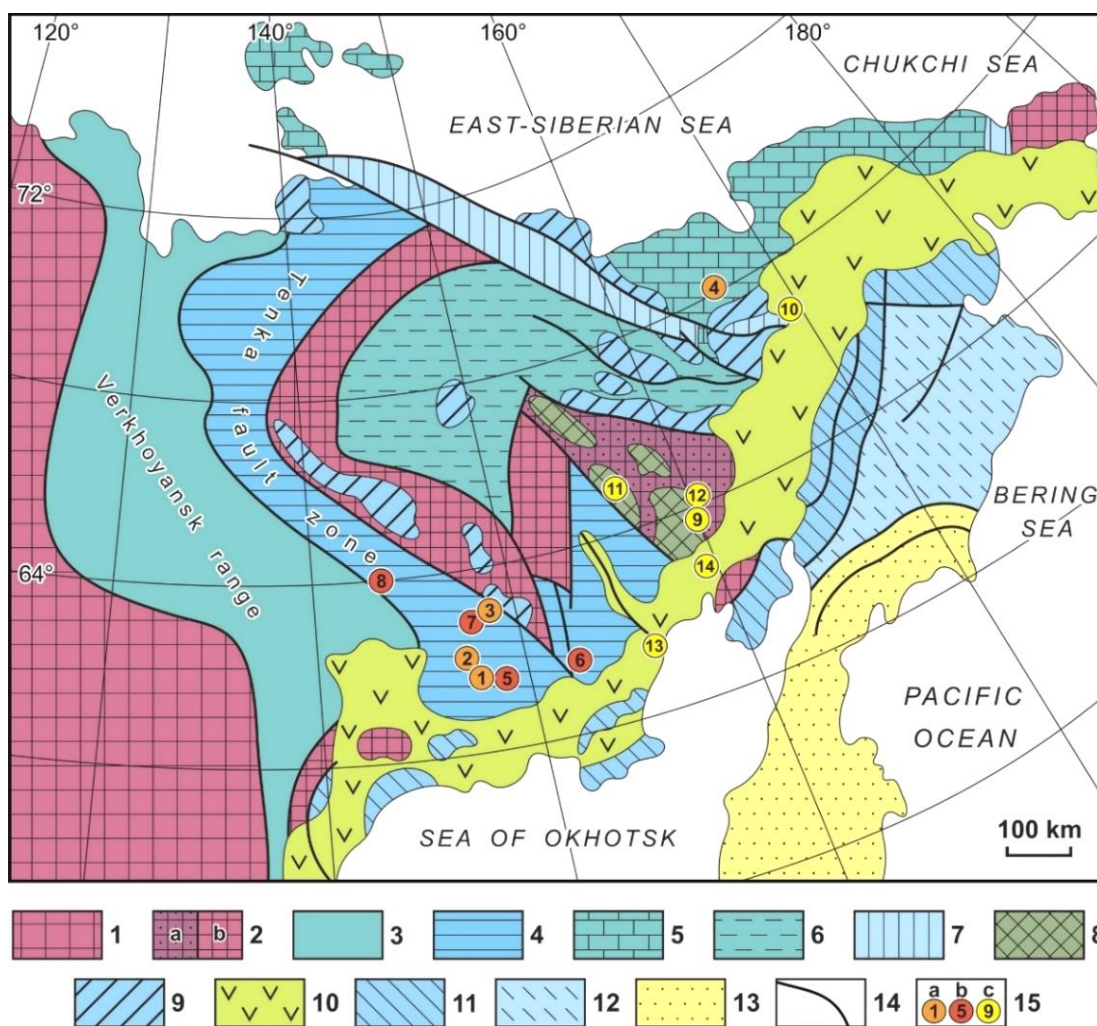
Таким образом, проведенное исследование показало, что НЧ БМ стремятся к укрупнению, тем самым уменьшая свою удельную поверхность и повышая термодинамическую устойчивость. При параметрах синтеза кварц-сульфидной керамики  $T = 450\text{ }^\circ\text{C}$  и  $\lg a(S_2)$  от -3 до -5 устойчивы субмикронные и микронные частицы золота и сульфиды серебра и платины ( $Ag_2S$  и  $PtS$ ). Топохимический характер реакции сульфидизации металлических порошков меди и железа не позволяет "улавливать" НЧ БМ образующейся сульфидной фазой, поскольку для них не доступен фронт кристаллизации кристаллов халькопирита. При других механизмах образования сульфидных фаз, например, соосаждении НЧ сульфидов и БМ и дальнейшем росте, вхождение НЧ БМ в объем кристаллов в качестве "невидимых" форм вполне возможно [15].

## **1.2 Природные объекты**

### **1.2.1 Минеральный и геохимический состав руд на месторождениях золота и серебра, относящихся к разным рудным формациям Охотско-Чукотского вулканогенного пояса (ОЧВП): особенности распределения и ФН Au и Ag в рудах и минералах**

На примере разных по типу и генезису геолого-промышленных типов (ГПТ) золоторудных месторождений Северо-Востока России (золото-мышьяковисто-сульфидного в черносланцевых толщах – Наталкинское, Дегдекан, Каральвеем, Мальдяк; золото-кварц-порфирирового в гранитоидах – Дорожное, Бутарное, Школьное, Малтан; золото-серебряного в вулканогенных толщах – Купол, Ольча, Кубака, Бургали,

Приморское, Дальнее) (Рисунок 7) проведено изучение и сравнительное описание типоморфных особенностей самородного золота [16].



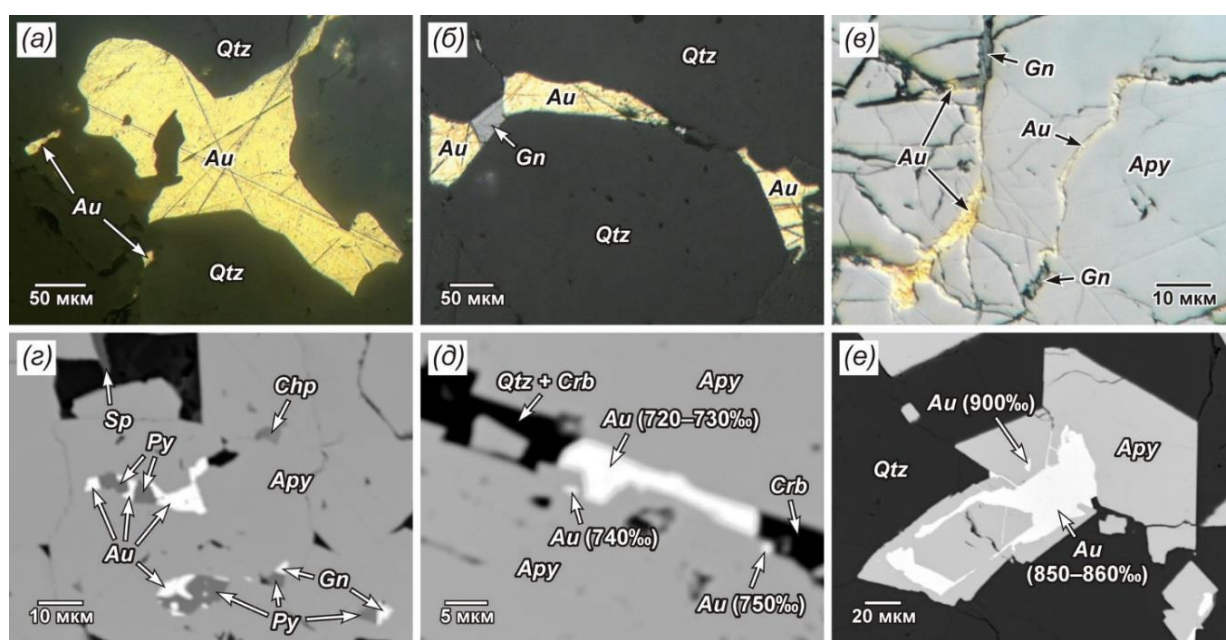
1 – Сибирский кратон; 2 – территории с континентальной корой Сибирского кратона (а – Омолонский, б – прочие); 3, 4 – отложения пассивной окраины Сибирского кратона: 3 – палеозойско-мезозойские отложения, 4 – мезозойские отложения; 5 – складчатый чехол Чукотского континента; 6 – палеозойско-мезозойские отложения Верхоянского комплекса; 7 – позднемезозойские коллизионные сuture; 8 – Кедонский позднепалеозойский окраинно-континентальный вулканический пояс; 9 – позднеюрско-раннемеловые вулканические пояса; 10 – Охотско-Чукотский позднемеловой вулканический пояс; 11–13 – Корьякско-Камчатский аккреционный пояс: 11 – позднеюрско-раннемеловые островодужные системы, 12 и 13 – позднемезозойские и кайнозойские вулканические пояса; 14 – глубинные разломы; 15 – основные ГПТ золоторудных месторождений: а – золото-сульфидно-кварцевый в черносланцевых толщах (1 – Наталкинское, 2 – Дегдекан, 3 – Мальдяк, 4 – Каральвеем), б – золото-кварц-порфировый в гранитоидах (5 – Школьное, 6 – Бутарное, 7 – Дорожное, 8 – Малтан), в – золото-серебряный в вулканогенных толщах (9 – Кубака, 10 – Купол, 11 – Ольча, 12 – Бургали, 13 – Приморское, 14 – Дальнее).

Рисунок 7 – Местоположение объектов исследования на геолого-структурной схеме Северо-Востока России

Установлено, что типоморфные признаки самородного золота для каждого из рассмотренных ГПТ стабильны и не зависят от возраста и масштабов оруденения, а

надежность геологической интерпретации напрямую связана с комплексным, всесторонним его исследованием, включающим минеральные ассоциации, вариации пробы, внутреннюю структуру и содержание в его составе микропримесей.

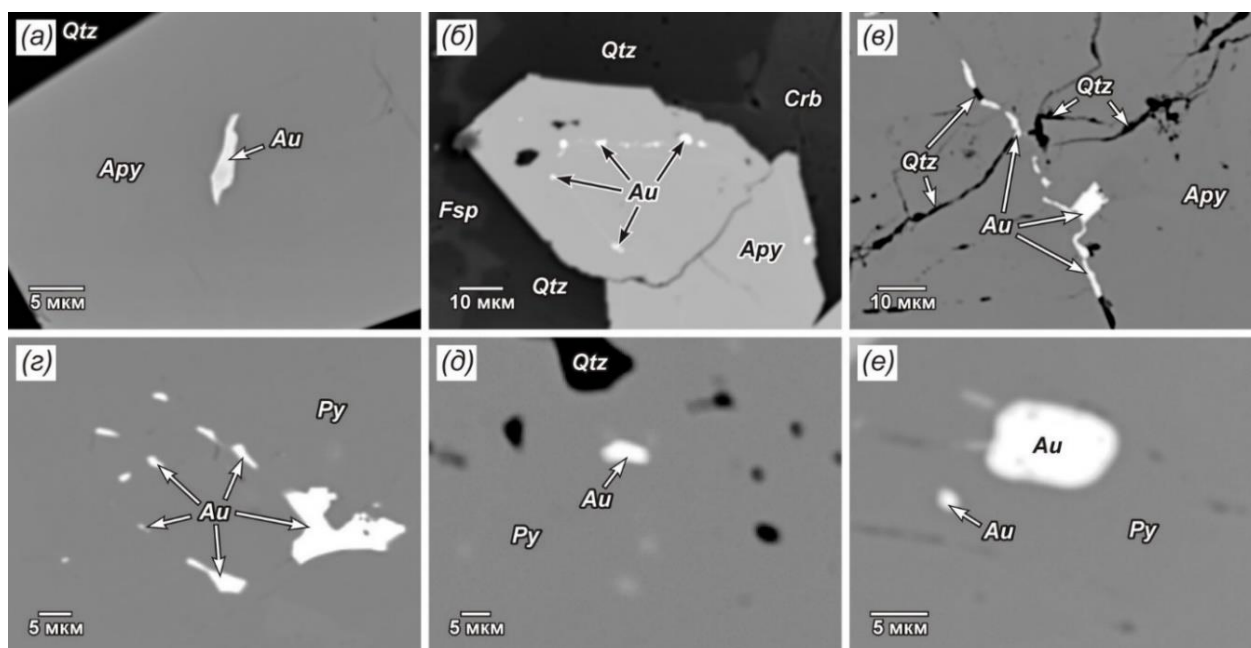
С помощью оптической микроскопии (ОМ), сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией (СЭМ-ЭДС), РСМА, фазового химического анализа на основе ААС (ФХА-ААС) и метода статистических выборок аналитических данных для монокристаллов с применением ААС (СВАДМ-ААС) проведено детальное изучение особенностей распределения и форм нахождения (ФН) Au в рудах и минералах золоторудного месторождения-гиганта Наталкинское, относящегося к золото-мышьяковисто-сульфидному ГПТ в черносланцевых толщах [17,18]. К наиболее богатым здесь относят жильные и прожилково-жильные руды, менее богатым – прожилково-вкрапленные, бедным – вкрапленные. До 80–85% Au в руде находится в свободном самородном состоянии в ассоциации с кварцем и сульфидными минералами (Рисунок 8). Преобладают золотины размером 0.01–2.0 мм. Пробность 720–900‰. Ассоциация самородное золото-арсенопирит является наиболее типичной (Рисунок 8, в-е).



(а-в) – золото с жильным кварцем (а), с кварцем и галенитом (б), с арсенопиритом и галенитом (в); (г) – включения золота, пирита, сфалерита и халькопирита в арсенопирите; (д) – фрагмент кристалла арсенопирита с микротрещинами и кавернами, заполненными кварцем, карбонатом и золотом (в скобках указана пробность золота); (е) – золото в ассоциации с арсенопиритом в кварце. Изображения даны: (а-в) – в отраженном свете (оптический микроскоп), (г-е) – в обратно-рассеянных электронах ((г) – РСМА, (д, е) – СЭМ-ЭДС). Au – золото, Qtz – кварц, Gn – галенит, Apy – арсенопирит, Sp – сфалерит, Py – пирит, Chp – халькопирит, Crb – карбонат.

Рисунок 8 – Минеральные ассоциации самородного золота

До 15–20% приходится на долю тонкодисперсного и субмикронного Au (<10 мкм) заключенного в арсенопирите и пирите. Тонкодисперсное Au выполняет микротрещинки, пространство между кристаллами или дефектами в них, приурочено к зонам роста кристаллов (Рисунок 9).



(a) – включение в кристалле арсенопирита; (б) – по зонам роста кристалла арсенопирита; (в) – по трещинкам в арсенопирите, заполненным кварцем; (г–е) – в пирите.

Изображения даны в обратно-рассеянных электронах (РСМА). *Fsp* – калиевый полевоый шпат.

Рисунок 9 – Микро- и тонкодисперсные включения золота в арсенопирите и пирите

Изучены уровни концентрирования и ФН так называемого «невидимого» Au в главных сульфидных минералах – арсенопирите и пирите. Большая часть данных приводится впервые. Установлено, что не только арсенопириты, но и пириты Наталкинского месторождения являются концентраторами Au. Самые высокие концентрации отмечены в монофракциях арсенопирита – до 1383 г/т, менее высокие пирита – до 158.2 г/т (Таблица 2). Кроме тонкодисперсных и субмикронных частиц золота (Au<sup>0</sup>), в арсенопирите и пирите установлены две неминеральные ФН «невидимого» Au – структурная и поверхностно-связанная (Таблица 2). Первая соответствует химически связанному элементу в структуре минерала, вторая, преобладающая, входит в состав наноразмерных неавтономных фаз (НФ), существующих в тонком поверхностном слое кристалла (~100–500 нм).

Таблица 2 – Содержание золота, включая «невидимые» формы, в монофракциях арсенопирита и пирита из руд Наталкинского месторождения

№№ проб	Тип руд	Au, г/т				$C_{пов.}/(C_{стр.}+C_{пов.}),$ %
		$C_1$	$C_2$	$C_{стр.}$	$C_{пов.}$	
<b>Арсенопирит</b>						
М-161/10	жильный	19.1– <b>1383</b> (626.1)	2.3–20.1 (18.9)	0.07	6.12	98.9
М-129/10		46.5–141 (93.8)	24.1–141 (55.9)	6.77	30.43	81.8
М-131/10	прожилково-жильный	6.2–84.9 (32.7)	1.9–146 (62.6)	0.01	17.05	99.9
Г-9/13		11.3–24.0 (15.4)	1.9–59.3 (14.4)	0.21	5.53	96.3
ТПМ-1/1		9.7–53.3 (26.3)	31.5–124 (125)	5.01	54.59	91.6
Нат-10	прожилково-вкрапленный	1.4–7.4 (3.8)	1.9–8.2 (5.1)	1.21	1.91	61.3
ЮВ-3/13		8.1–37.0 (23.2)	0.8–5.9 (2.2)	0.12	1.30	91.5
ВК-2/10	вкрапленный	2.5–3.8 (3.1)	1.0–3.2 (2.5)	0.04	1.21	96.8
<b>Пирит</b>						
М-161/10	жильный	15.3– <b>158.2</b> (65.4)	6.9–47.1 (36.3)	0.35	17.22	98.0
ТПМ-1/1	прожилково-жильный	1.9–17.9 (8.5)	1.8–7.9 (6.2)	0.32	3.40	91.4
ТПМ-1/2	жильный	1.3–16.5 (7.4)	1.7–7.6 (5.9)	0.33	3.10	90.4
Нат-10	прожилково-вкрапленный	1.2–4.6 (2.6)	3.1–8.5 (5.3)	1.80	2.71	60.0
ЮВ-3/13	вкрапленный	0.8–6.6 (4.6)	1.0–6.0 (2.7)	0.29	1.41	82.8
ВК-2/10	вкрапленный	2.1–3.4 (2.9)	2.0–3.9 (2.8)	0.05	1.10	95.7

Примечание –  $C_1$  – интервал содержаний Au в мономинеральных фракциях арсенопирита и пирита, состоящих из агрегатов этих минералов, кристаллов разных морфологических форм и их комбинаций (в скобках даны средние содержания);  $C_2$  – интервал содержаний Au в размерных фракциях, состоящих из «идеальных» кристаллов арсенопирита и пирита с хорошо выраженной морфологической формой (в скобках даны средние содержания);  $C_{стр.}$  – содержание структурной формы Au;  $C_{пов.}$  – среднее содержание поверхностно-связанной формы Au.  $C_1$  – данные ФХА-ААС;  $C_2$ ,  $C_{стр.}$  и  $C_{пов.}$  – данные СВАДМ-ААС

Наряду с «невидимым» Au часто на поверхности и в поверхностном слое сульфидов развиты микровключения самородного Au, что согласуется с моделью постростовых преобразований наноразмерных НФ, приводящих к возникновению нано- и микрочастиц Au<sup>0</sup>. Предполагается, что большую часть Au, находящегося в сульфидах в виде тонкодисперсных и субмикронных частиц, а также поверхностно-связанного в НФ, можно извлечь при доработке уже имеющихся схем обогащения, что повышает ценность добываемого сырья и значительно увеличивает перспективы месторождения.



## 2 Превращения химических форм серы и их свойства как геохимических индикаторов и элементов типохимизма минералов группы содалита-лазурита

### 2.1 Изоморфизм и взаимные превращения серосодержащих форм в микропористых клатрасилах

#### 2.1.1 Сульфат-сульфидная изоморфная серия $\text{MX}_2$ , где $\text{M}=[(\text{Na},\text{Ca})_8(\text{Si},\text{Al})_{12}\text{O}_{24}]^{4+}$ , $\text{X}=\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{S}^{2-}$

При 600 и 700 °С исходный сульфидный крайний член данного ряда отжигали в печи муфельного типа с силитовыми нагревателями в течение различного времени на кварцевой кювете совместно с  $\text{CaF}_2$ , который использовался в качестве внутреннего стандарта при последующем определении параметра элементарной ячейки и вычисления содержания сульфатного минала. Для сульфатного крайнего члена принято значение 9.085 Å по данным исследования кубического лазурита с наибольшими отношениями  $\text{SO}_4/\text{S}$  и по данным наиболее длительных опытов по отжигу лазуритов в интервале 600-800°С.

Воспроизводимость этой величины не хуже  $\pm 0.003$  Å. Ситуация с сульфидным крайним членом менее ясна. Имеющиеся для него данные варьируют от 8.876 до 8.944 Å. Причины вариаций – переменное количество гаюинового минала [19] и частичное окисление серы после отжига в результате контакта образца с атмосферой. Последнее обстоятельство подтверждается данными РАС, фиксирующей, кроме пика сульфидной серы, ряд промежуточных форм между  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{SO}_3^{2-}$  [20]. В дальнейших расчетах мы, ориентируясь также на данные работ [21, 22], приняли параметр  $a = 8,910$  Å, средний между двумя указанными выше крайними значениями. Если допустить, что в данной системе выполняется правило Вегарда, то обозначив сульфатный минал как  $[\text{MSO}_4]$ , можно записать формулу для расчета состава изоморфной смеси по параметру ячейки:

$$a (\text{Å}) = 8.91 + 0.00175 \text{ мол.}\%[\text{MSO}_4]. \quad (1)$$

Для расчета диаграммы смесимости используем теорию изоморфной смесимости В.С.Урусова [23] в приближении асимметричных регулярных растворов и в модификации для сложных алюмосиликатных радикалов [24]. Рассмотрим твердый раствор  $\text{M}_k\text{X}_l$ , где  $k=1$ ,  $l=2$ ,  $\text{M}=[(\text{Na},\text{Ca})_8(\text{Si},\text{Al})_{12}\text{O}_{24}]^{4+}$ ,  $\text{X}=[\text{SO}_4, \text{S}]^{2-}$ . Запишем выражение для размерного параметра:

$$\frac{\Delta R}{R_1} = \sqrt{\frac{4T_m}{cmnZ_M Z_X}} = \sqrt{\frac{Q}{cmnZ_M Z_X}}. \quad (2)$$

Здесь  $T_m$  – максимальная температура распада,  $Q$  – энергия смешения,  $c$  – константа, равная для структур данного типа 33 ккал,  $m = k + l = 3$ ,  $n$  – координационное число, в нашей модели = 4,  $Z_M = 4$ ,  $Z_X = 2$  – соответствующие эффективные заряды.

Величину энергии смешения находим по формуле

$$Q = V/\beta \left( \frac{V_2 - V_1}{V_1} \right)^2, \quad (3)$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – мольные объемы сульфидного и сульфатного крайних членов соответственно,  $V/\beta$  для данной группы соединений принимаем равным 1200 ккал/моль [24]. Подставляя в (3) мольные объемы, вычисленные из указанных выше параметров элементарной ячейки ( $V_{MSO_4} = 451.4 \text{ см}^3/\text{моль}$ ,  $V_{MS} = 425.8 \text{ см}^3/\text{моль}$ ), получаем  $Q = 4338$  кал/моль. По величине  $Q$  находим максимальную температуру распада в строго регулярном приближении:  $T_m \text{ (K)} = Q / 4 = 1085 \text{ K} = 812 \text{ }^\circ\text{C}$ . По уравнению (2) определяем величину размерного параметра  $\Delta R/R_l = 0.037$  и по соответствующей таблице [23] находим деформацию сольвуса и критическую температуру распада в приближении асимметричного раствора – 48 мол.%  $MSO_4$  и  $780^\circ\text{C}$ . Построенная по этим данным диаграмма смесимости показана совместно с данными эксперимента на Рисунке 10 [25].

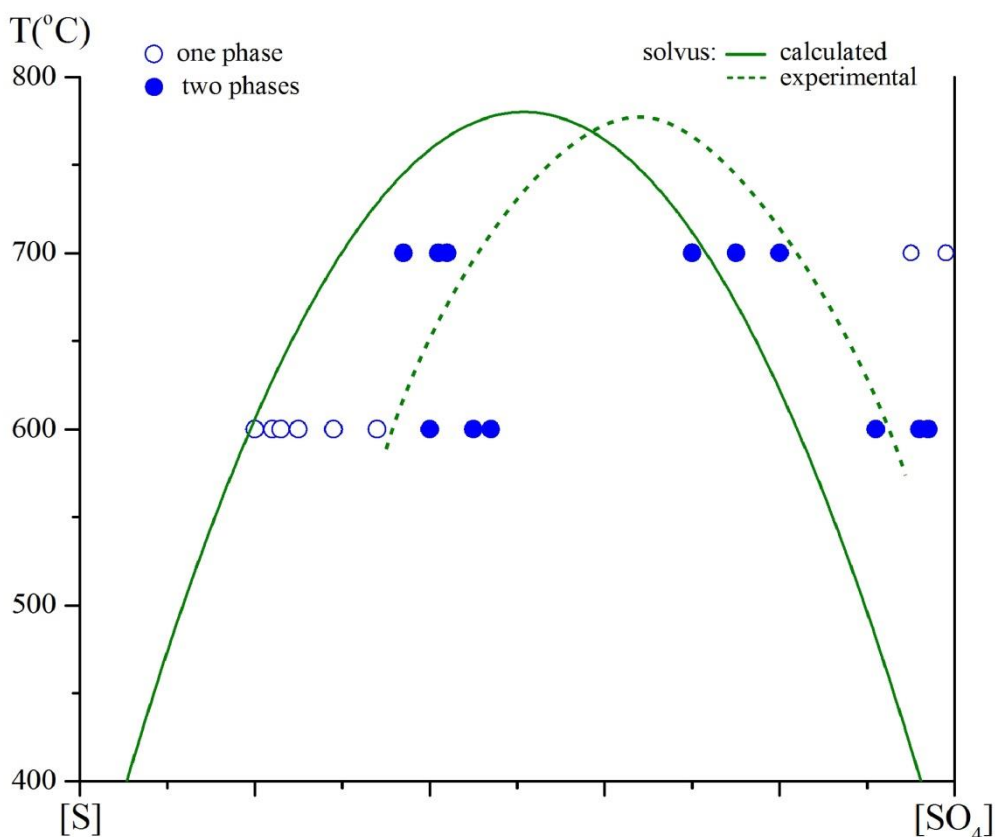


Рисунок 10 – Рассчитанная диаграмма смесимости Ca- содержащих S-содалита  $[\text{S}]$  и гаюина  $[\text{SO}_4]$  и экспериментальные данные

Сопоставление с расчетной диаграммой демонстрирует сильное смещение экспериментальной диаграммы в сторону сульфатного крайнего члена и слабое соответствие точек на “сульфидной” ветви теоретической параболы. Два момента могут

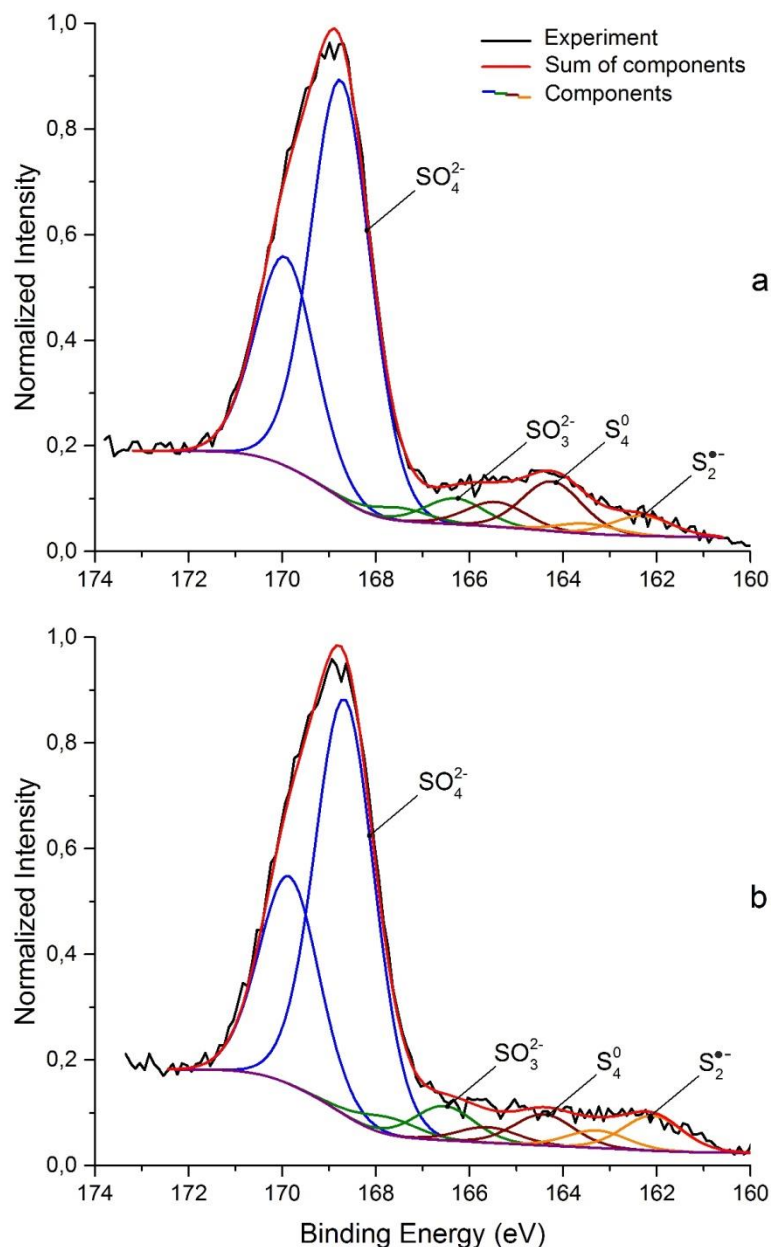
существенно влиять на экспериментальные результаты: недостаточное время опыта и переход серы в другие формы. Подтверждение тому, что второй из этих факторов оказывает наиболее сильное влияние, и что данная система не может рассматриваться как квазибинарная, демонстрируют опыты при 800°C по отжигу сульфидного крайнего члена, полученного из лазурита Похабинского и Тулгуйского месторождений. Согласно данным РФЭС, сера присутствует не только в форме сульфата и сульфида, но и в ряде других форм (сульфат, тиосульфат, полисульфид). Таким образом, данную диаграмму следует строить в трех измерениях, и третьей осью должна быть активность (летучесть)  $SO_2$  [22].

Отсутствие учета этого обстоятельства делает малоперспективными попытки использовать минералы группы содалита, содержащие обе – сульфатную и сульфидную - формы серы в геотермометрических целях. Это касается, в частности, сольвуса С1-содалит – нозеан [26], который имеет близкую к полученной нами критическую температуру (~770 °С) и также сильно деформирован, что может объясняться не отклонением от регулярности твердых растворов, а наличием различных форм серы в обеих сосуществующих фазах - серосодержащем С1-содалите и нозеане.

### 2.1.2 Молекулярные формы серы в лазурите и их трансформации

Нейтральные (молекулярные) формы S могут быть еще одной причиной расхождения экспериментальных и расчётных данных за счет отклонения параметра элементарной ячейки от простой изоморфной смеси, описываемой уравнением (1). В ряде образцов лазурита из месторождений Прибайкалья обнаруживаются нейтральные молекулы  $S_4$  и  $S_6$ ; последняя рассматривается как видообразующий компонент нового минерала – слюдянкаита [27, 28], ранее определенного как “триклинный лазурит” [29]. Детальное исследование последнего комплексом современных спектроскопических, рентгеноструктурных и физико-химических методов находится в стадии завершения.

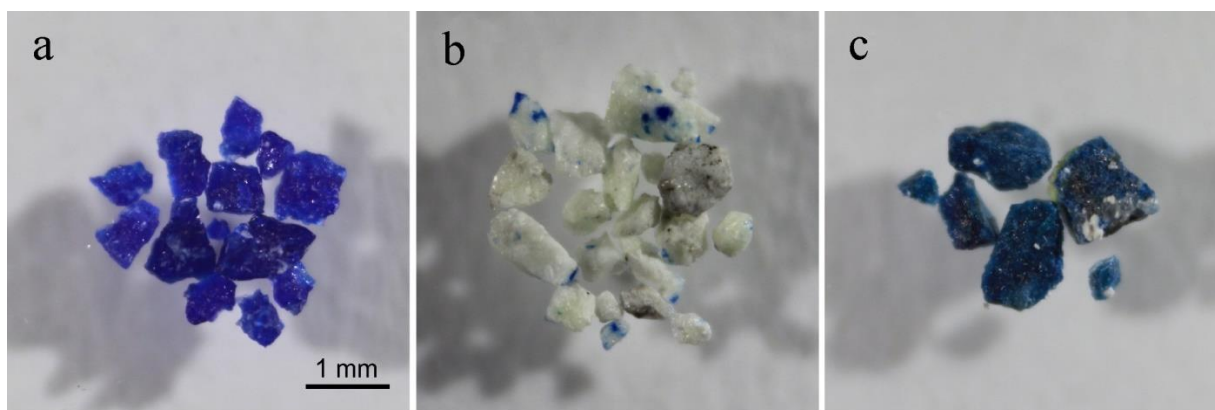
Молекулярная форма  $S_4$  надежно установлена в лазурите, ассоциирующем с флогопитом [10]. Она, по-видимому, довольно устойчива, хотя отжиг при 800 °С приводит к снижению ее относительного содержания; принимая электрон,  $S_4^0$  трансформируется в  $S_2^{\cdot-}$  (по-видимому, с выделением  $S_2$  в газовую фазу) (Рисунок 11). Для этих форм получены энергии связи S  $2p_{3/2}$  164.3 эВ ( $S_4^0$ ) и 162.2 эВ ( $S_2^{\cdot-}$ ), при значении для  $SO_4^{2-}$  168.7 эВ. Эти данные могут быть использованы при исследовании форм серы методом РФЭС в различных объектах.



а – исходный образец; б - после отжига на воздухе при 800 °С.  
 Рисунок – 11 Рентгеновский фотоэлектронный спектр S 2p кубического лазурита, ассоциирующего с флогопитом и изначально содержащего сульфидную серу, в основном, в форме  $S^0$

В минералах семейства лазурита обычно присутствует несколько форм сульфидной серы. Так в кубическом лазурите с несоразмерно трехмерно - модулированной структурой (НТМ) обнаруживаются формы  $S_4$ ,  $S_3^{2-}$ . В восстановительных условиях (при буферах Fe-FeS, Zn-ZnS) они переходят в  $S^{2-}$ ,  $HS^-$ ,  $S_2^{2-}$  [10]. При этом кристаллы приобретают светло-серую, иногда с желто-коричневым оттенком (за счет хромофора  $S_2^{2-}$ ) окраску, которая при последующем отжиге на воздухе при 800 °С, вновь превращается в темно-синюю, фиксируя

переход серы в более устойчивый ион-радикал  $S_3^{\cdot-}$ , являющийся синим хромофором (Рисунок 12).



а – исходный кубический лазурит; б – отожженный при буфере Zn-ZnS при 700 °С, 3 сут;  
с – б, прогретый на воздухе при 800 °С, 8 ч.

Рисунок – 12. Хроматические превращения зерен кубического лазурита при отжиге

Таким образом, в рамках выполнения настоящего проекта, в теоретическом плане впервые показано, что роль видообразующего компонента в минерале может принадлежать ион-радикалу или молекулярной (нейтральной) форме элемента. В практическом аспекте, это открывает пути для синтеза новых материалов с помощью природоподобных технологий и управления цветовой гаммой основанных на них пигментов.

### 2.1.3 Высокосернистый лазурит как возможный источник сильного комплексообразователя $S_3^{\cdot-}$ в гидротермальных условиях

Целью опытов было установить, возможен ли перенос ион-радикала  $S_3^{\cdot-}$  из лазуритовой шихты на поверхность кристаллов пирита с образованием полисульфидного поверхностного комплекса, способного поглощать благородные металлы, прежде всего Au, в форме  $[-S-Au-S-(S)_n]$  [30]. Использовалась схема эксперимента из работы [22] – гидротермальные опыты в золотых ампулах с кислородным буфером Ni-NiO при 550 °С и давлении 1 кбар, но в перфорированную Pt пробирку помещали вместо пирротинового индикатора кристаллы пирита, предварительно полученные в термоградиентном гидротермальном эксперименте. Продолжительность опытов 5 сут. Как показали данные СЭМ и РФЭС, после опыта кристаллы пирита были покрыты сульфоксидными пленками Fe (II, III); формы серы представлены  $SO_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  и  $S^{2-}$  (пирротин). Мы связываем это с довольно высокой фугитивностью  $SO_2$  в опыте, на что указывает сохранение  $S_3^{\cdot-}$  в лазурите и его синей окраски, которое наблюдается при  $f_{SO_2} > 10^{-5.4}$  бар. Таким образом, поверхностная структура с участием полисульфидного комплекса на пирите в данных условиях не формируется, хотя  $S_3^{\cdot-}$  в системе присутствует. В связи с этим, мы планируем

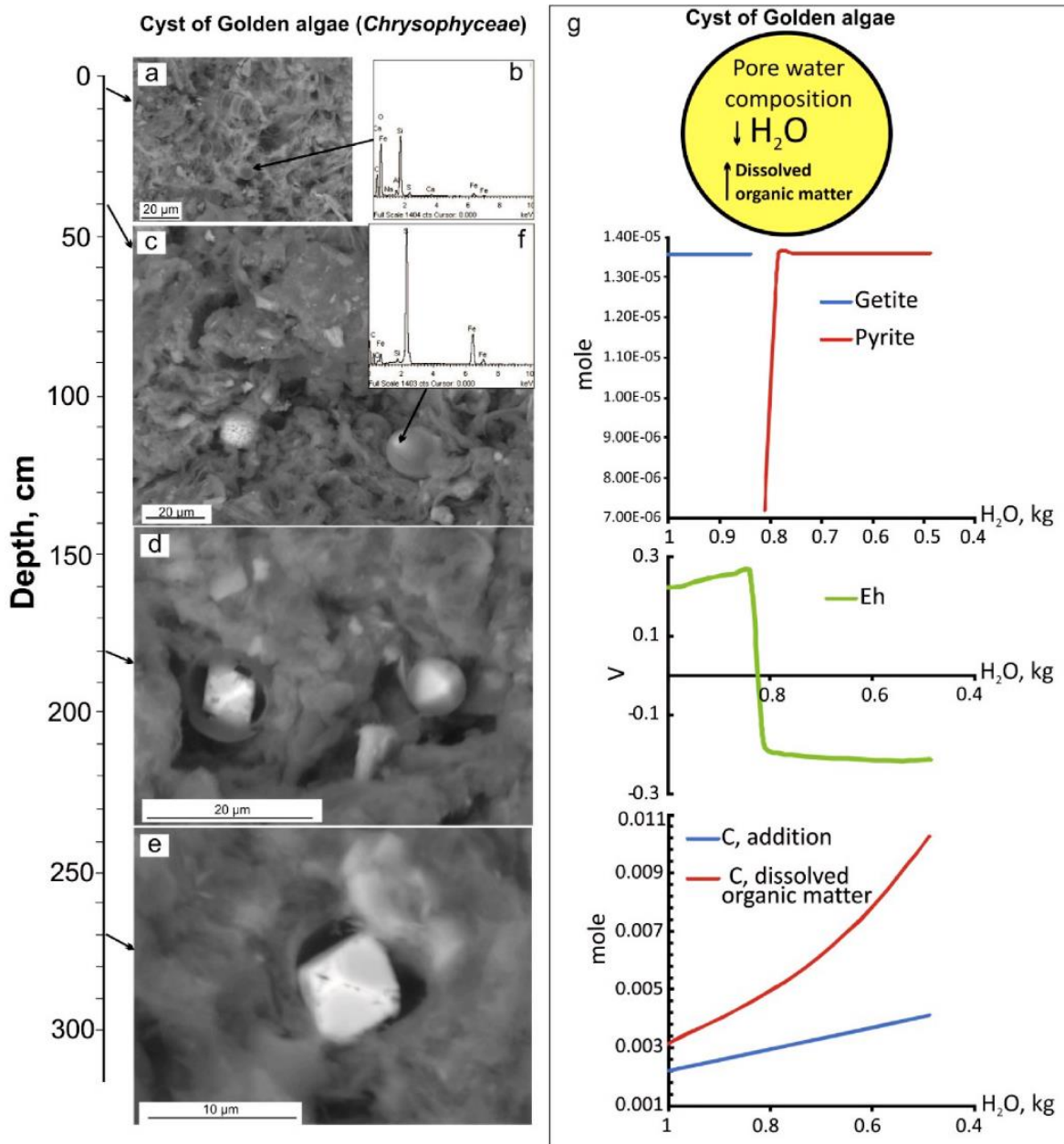
модифицировать схему эксперимента, используя добавку высокосернистого  $S_3^{2-}$ - лазурита [9] в ростовую гидротермальную систему при синтезе кристаллов пирита.

### **3 Физико-химическое моделирование ФН и распределения элементов в различных природных и антропогенных системах**

#### **3.1 Биогеохимия и формы элементов в сапропеле из пресноводного озера Духовое (Вост. Прибайкалье, Россия)**

Метод ФХМ использован при анализе форм нахождения элементов в сапропеле пресноводного озера Духовое. Изменение физико-химических условий вызывает образование геохимического барьера в донных осадках и контролирует образование вторичных фаз – органо-металлических комплексов, диатомитов, фрамбоидального пирита, вивианита, карбонатов и др., а также процессы аккумуляции и выщелачивания химических элементов. Высокие содержания Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd и Mo в верхнем 10 см слое сапропеля могли быть связаны с лесными пожарами и антропогенными факторами.

Впервые установлен факт образования марказита в стоматоцистах хризофитовых (золотистых) водорослей. На основе полученных данных и моделирования равновесий в системе с помощью программного комплекса Селектор С показано, что стоматоцисты золотистых водорослей могут рассматриваться в качестве микрореакторов, в которых создаются благоприятные условия для образования сульфида железа. В модели приняты следующие входные данные: 1) раствор внутри цисты адекватен поровой воде из верхних слоев сапропеля; 2) процесс старения включает обезвоживание и органическую минерализацию внутри цисты (например, постепенное повышение содержания органического вещества –  $CH_2O$  от  $8 \times 10^{-4}$  до  $1.5 \times 10^{-3}$  моль). Показано, что Eh резко изменяется от окислительного к восстановительному состоянию при обезвоживании ~18% (Рисунок 13). Гетит образуется при окислительных условиях, а пирит начинает формироваться при восстановительных условиях [31].



a – СЭМ сферической цисты золотистой водоросли, b – ЭДС элементов состава цисты, c – СЭМ мелкого кристалла марказита в цисте, d – СЭМ единичного кристалла марказита в остатке цисты, e – СЭМ кристалла марказита в остатке цисты золотистой водоросли, f – ЭДС элементного состава марказита, g – геохимическое моделирование равновесного процесса образования сульфида железа в цистах золотистых водорослей в условиях старения осадка.

Рисунок 13 – Образование марказита в цисте Golden algae

### 3.2 Формы нахождения химических элементов в болотных водах (юго-восточное побережье Байкала)

Болото Дулиха расположено на Танхойской равнине, на юго-восточном побережье Байкала. Равнина ограничена береговой линией озера с севера и хребтом Хамар-Дабан с юга. Равнина представляет собой часть дна Байкальской впадины, тектоническое движение

которой связано с поднятием хребта Хамар-Дабан. В основном равнина сложена слабо дислоцированными палеогеновыми и неогеновыми отложениями, объединенными в танхойскую свиту. Четвертичные отложения распространены в меньшей степени. Более определенно распознаются геологические образования позднего плейстоцена. Отложения этого возраста представлены конечными моренами первого позднеплейстоценового оледенения, расположенными на равнине напротив крупных троговых долин хребта Хамар-Дабан. В голоцене на Танхойской равнине преобладали следующие процессы седиментации: заболачивание междуречных пространств, речная деятельность и формирование низких террас озера Байкал [32, 33]. Время начала торфонакопления болота Дулиха оценивается в  $11110 \pm 120$  лет и отражает раннее, предголоценовое начало заболачивания равнин [34].

Детально исследованы два керна болотных отложений торфяника Дулиха мощностью 4.0 и 5.2 м. Выявлен восстановительный тип диагенеза. Установлено, что распад органического вещества болотных отложений начинается уже в верхних интервалах разреза на самых ранних стадиях диагенеза. Микробиологические исследования выявили в торфянике высокую численность органотрофных, аммонифицирующих, нитрифицирующих, фосфатмобилизирующих микроорганизмов, присутствие Fe-Ох, Mn-Ох – микроорганизмов и почти полное отсутствие сульфатредуцирующих бактерий (за исключением нижних интервалов торфяного разреза). Процессы круговорота азота, фосфора, а также углерода, проходят более активно, чем серы. Результаты физико-химического моделирования показывают, что высокое содержание органического вещества приводит к существенному изменению химического состава болотных вод. Обогащение болотных вод Cu, Zn, Sr, Ba, As, Si, Al и Pb указывает на диагенетическое преобразование материала болотных отложений. Смена окислительных условий на восстановительные в толще торфяной залежи приводит к восстановлению окисленных форм Fe (III), Mn (IV) до подвижных форм Fe (II), Mn (II) и их дальнейшей миграции в болотную воду из твердой фазы отложений. Эти результаты подтверждены данными физико-химического моделирования [35]. Для расчета форм нахождения химических элементов в болотных водах применен программный комплекс «Селектор-С». Расчет форм нахождения был проведен в Институте геохимии СО РАН согласно методике [36, 37]. Алгоритм основан на методе минимизации свободной энергии Гиббса гетерогенной системы. Теоретические основы ФХМ включают в себя условия равновесия в гетерогенных многокомпонентных системах с ограничениями в виде линейных уравнений баланса масс.



Результаты ФХМ компонентного состава болотных вод показали, что Ba, Ca, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Sr, Cd, Co присутствуют в виде простых ионов; Hg, B, Cu, V, Si, Sb, As существуют в виде окислов и гидроокислов, Pb, Zn в виде карбонатов (Таблица 3).

Таблица 3 – Долевое распределение (%) химических форм элементов в болотных водах по разрезу торфяника Дулиха [35]

Форма элемента	Болотная вода, интервал (см)					Форма элемента	Болотная вода, интервал (см)				
	0—10	10—50	150—200	400—450	450—500		0—10	10—50	150—200	400—450	450—500
<b>Ca</b>						<b>Mn</b>					
Ca <sup>2+</sup>	97.87	98.60	97.82	98.20	96.95	Mn <sup>2+</sup>	98.94	99.37	99.70	99.73	99.82
CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.00	0.00	1.01	1.03	1.82	MnOH <sup>+</sup>	0.13	0.13	0.00	0.06	0.11
CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	0.40	0.41	0.59	0.33	1.09	MnSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	0.93	0.50	0.30	0.21	0.07
CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	1.73	0.99	0.59	0.44	0.14	<b>Cu</b>					
<b>Mg</b>						Cu <sup>2+</sup>	100.00	33.78	33.78	33.78	33.78
Mg <sup>2+</sup>	96.45	96.74	97.53	97.56	96.52	CuHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.00	66.22	66.22	66.22	66.22
MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.15	1.15	1.35	1.38	2.43	<b>Zn</b>					
MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	0.22	0.27	0.00	0.24	0.78	Zn <sup>2+</sup>	58.94	34.09	34.09	34.09	34.09
MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	2.17	1.85	1.12	0.82	0.27	ZnHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	41.06	65.91	65.91	65.91	65.91
<b>Na</b>						<b>Sr</b>					
Na <sup>+</sup>	99.91	99.93	99.93	99.85	99.76	Sr <sup>2+</sup>	100.00	99.22	99.08	99.29	98.73
NaHSiO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	0.00	0.00	0.03	0.12	0.24	SrHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.00	0.78	0.92	0.71	1.27
<b>K</b>						<b>Ba</b>					
K <sup>+</sup>	99.92	99.93	99.96	99.97	99.99	Ba <sup>2+</sup>	99.98	99.59	99.52	99.63	99.34
KSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	0.08	0.07	0.04	0.03	0.01	BaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.02	0.41	0.48	0.37	0.66
<b>C</b>						<b>As</b>					
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.00	11.45	97.73	97.14	98.12	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.02	0.02	0.02	0.00	0.03
CO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	28.52	23.66	1.89	2.21	1.38	HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	99.98	99.98	99.98	100.00	99.97
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.00	0.00	0.38	0.65	0.50	<b>Cd</b>					
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	71.48	64.89	4.15	3.56	0.23	Cd <sup>2+</sup>	100.00	100.00	99.01	98.22	97.33
<b>N</b>						CdCl <sup>+</sup>	0.00	0.00	0.99	1.78	2.67
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.54	1.31	1.31	0.78	0.78	<b>Hg</b>					
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	99.46	98.69	98.69	99.22	99.22	HgO <sup>0</sup>	50.85	51.95	51.94	51.67	51.77
<b>P</b>						Hg <sup>2+</sup>	49.15	48.05	48.06	48.33	48.23
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.00	0.00	84.70	0.00	89.60	<b>Sb</b>					
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	59.95	0.00	0.00	0.00	0.00	HSbO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	53.89	52.89	52.94	56.70	59.07
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	40.05	100.00	15.30	100.00	10.40	Sb(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	46.11	47.11	47.06	43.30	40.93
<b>Al</b>						<b>Co</b>					
Al <sup>3+</sup>	27.66	32.80	32.53	33.18	32.32	Co <sup>2+</sup>	99.51	99.46	99.40	100.00	99.54
AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	72.34	67.20	67.47	66.82	67.68	CoOH <sup>+</sup>	0.49	0.54	0.60	0.00	0.46
<b>Fe</b>						<b>V</b>					
Fe <sup>2+</sup>	59.95	87.07	95.20	88.62	93.33	HVO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	38.50	36.88	42.23	65.21	51.15
Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	40.05	12.93	4.80	11.38	6.67	H <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	61.50	63.12	57.77	34.79	48.85
<b>B</b>						<b>B</b>					
						B(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	94.62	97.62	97.08	98.02	96.26
						BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5.38	2.38	2.92	1.98	3.74

Результаты расчетов показали, что независимо от того, закрыта система или открыта по отношению к атмосфере, основными формами миграции Ca, Na, Mn, Mg, K, Sr, Ni, Co, Cd, Ba, а также хлора, в болотных водах являются их простые катионные формы. Этим объясняется их равномерное распределение по исследованному профилю болотных

отложений. Величины содержания остальных форм этих элементов на 2-4 порядка меньше. Для щелочноземельных элементов (Ca, Mg, Sr) следующими по значимости являются карбонатные формы. Для таких элементов как Cu, Zn, Pb преобладающей химической формой являются гидрокарбонаты. Кремний, хром, мышьяк присутствуют в виде окислов и гидроокислов, церий в виде комплекса  $CeNO_3^{2+}$ . Основными формами нахождения S и Cl являются  $SO_4^{2-}$  и  $Cl^-$ , однако часть серы также присутствует в форме растворенных соединений  $CaSO_4^0$  и  $MgSO_4^0$ . Это показывает необходимость использования физико-химического моделирования для корректировки аналитических данных. Одной из главных форм углерода в составе болотных вод является  $HCO_3^-$ , содержание которого не обнаруживает зависимости от степени взаимодействия с атмосферой. Следующим по содержанию углеродным соединением является растворенная углекислота. Верхние интервалы торфа (0–50 см) характеризуются более низкими содержаниями гидрокарбонатных форм для всех элементов, чем нижележащие интервалы. Содержания алюминия и железа в модельных водах существенно отличаются от аналитических. Это связано с тем, что в болотных водах они существуют в метастабильном состоянии вследствие деструкции органического вещества. В модельных расчетах это окислы, тогда как в условиях болотных вод возможно существование их соединений со сложными органическими кислотами, в том числе азотсодержащими.

Результаты физико-химического моделирования позволяют сделать важный вывод – высокое содержание органического вещества приводит к существенному изменению состава болотных вод. Количество растворенных форм алюминия и железа возрастает, поскольку исследованные отложения бескарбонатные, то преобладающими формами существования элементов в растворе являются простые ионы, окислы и гидроокислы; гидрокарбонаты имеют подчиненное значение.

### **3.3 Техногенные геохимические поля Шелеховского промышленного района**

Современный способ оценки техногенной нагрузки на урбанизированные территории средствами геоинформационных систем и физико-химического моделирования предполагает представление на соответствующих картах не только абсолютных содержаний токсичных элементов, но и форм их существования в окружающей среде. Учитываются не только растворенные компоненты, но и твердые фазы, равновесные с раствором, а также газовая фаза. На этапе 2022 г. подготовлена аналитическая база количественных данных, исходные термодинамические данные для моделирования процессов почвообразования, форм миграции и концентрирования элементов в почвах и природных водах Шелеховского промышленного района Иркутской области.

С помощью рентгеновского флюоресцентного анализа проведена оценка экологического состояния почвы и растительности (иглы сосны) индустриального района г. Шелехов, подверженного воздействию со стороны алюминиевого производства и объектов тепловой энергетики. Оценка уровня загрязненности почвы по нормализованному фактору обогащения дает для этой величины значения 1.56–2.81 для Cr, Ni, Zn, Pb и Sr, что говорит о существовании антропогенного вклада в загрязнение среды этими металлами. Это согласуется с показаниями других геохимических индикаторов, подтверждающими уровни загрязнения этими элементами вблизи Иркутского алюминиевого завода от умеренного до значительного [38].

### **3.4 ФХМ образования апогипербазитовых метасоматитов; отличительные и общие существенные признаки формирования апокарбонатных и апогипербазитовых метасоматитов**

С использованием ПК Селектор-С рассчитаны физико-химические особенности флюидов, сформировавших апогипербазитовые и апокарбонатные нефриты. Данные по геохимии и петрологии нефритов позволили установить, что апогипербазитовые нефриты формировались под воздействием магматических и метаморфических вод из серпентинитов, в апокарбонатных проявлениях нефрита флюид представляет собой метеорные воды, насыщенные углекислотой, образующейся при декарбонатизации доломита. Рассмотрена последовательность образования минеральных парагенезисов при развитии метасоматической зональности на контакте пород различного состава. По минеральному парагенезису апокарбонатный нефрит относится к низкотемпературной фации магнезиальных скарнов (350–400 °С). Формируется следующая метасоматическая зональность: доломитовый мрамор – кальцитовый мрамор с нефритом – тремолитовый скарн – пироксен – амфибол – клиноцоизитовый скарн – амфиболиты. Месторождения апогипербазитового нефрита имеют иную метасоматическую зональность: микроантигоритовый серпентинит – тремолитит – нефрит – тремолитит – кварц-диопсид-клиноцоизитовый родингит – цоизит-амфиболовая порода. Температура меняется в интервале 300–450 °С, давление 2000–3000 бар.

Главными особенностями Восточно-Саянского нефритоносного района является то, что месторождения апосерпентинитового нефрита формируются в гипербазитовых массивах дунит-гарцбургитовой формации. Контакты апосерпентинитовых нефритовых жил с родингитами фиксируют существовавшую ранее границу серпентинитов с алюмосиликатными породами. Тремолит, присутствовавший в родингитах, не образует характерной для нефритов спутанно-волокнутой структуры. Это продукты Fe-Mg-Ca

метасоматоза, поэтому новообразованные минералы независимо от состава замещаемой породы имеют алюмо-кальциево-силикатный состав.

Одной из причин образования нефритсодержащих тел является строго определенное соотношение масс взаимодействующих пород и то обстоятельство, что источник тепла может не являться источником флюида. Общее количество флюида, которое может пройти через зону контакта, позволяет определить относительное время метасоматического процесса. Главным фактором, контролирующим образование спутанно волокнистой структуры тремолитов, является шоковое увеличение давления в скарнах за счет серпентинизации. Вероятно, поэтому в родингитах, где температура ниже, а давление не испытывает резких изменений, тремолит не образует характерной для нефритов спутанно-волокнистой структуры.

Установлено, что единообразие минералогических типов нефритов различного генезиса определяется составом гидротермального раствора и P–T условиями процесса. Результаты готовятся к публикации, предварительная информация представлена в работе [39].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения проекта получены следующие основные результаты.

Определены двойственные коэффициенты распределения ( $D^{стр}$  и  $D^{пов}$ ) для структурных и поверхностно связанных микроэлементов (Ag, Cd, Mn, Pd) в минеральной ассоциации пирит (Py) - пирротин (Po), полученной в гидротермальных условиях при температуре 400 °C и давлении 1 кбар. Определена селективность  $S$  (отношение концентраций МЭ между поверхностной и структурной формой элемента) ПНФ, ответственных за накопление МЭ. Практически важно, что поверхностная форма МЭ может быть источником Pd и других элементов платиновой группы. Эта форма более обильна, и микроэлементы из неё извлекаются легче, чем в случае структурной формы. Коэффициент распределения структурной формы может быть использован для оценки температуры образования данной ассоциации, поскольку его зависимость от T выполняется и на уровне микроконцентраций Pd. Это может способствовать определению генетической природы пирита в ассоциации как первично-магматической или метаморфогенной (гидротермальной).

Методом ростового гидротермального эксперимента с внутренним пробоотбором в растворах хлорида аммония при 450 °C и давлении 1 кбар с практически полным набором РЗЭ (кроме прометия), получены первые в мировой практике данные по коэффициентам распределения и сокристаллизации РЗЭ в системе “магнетит (гематит) – гидротермальный

раствор”. Установлена тенденция повышения коэффициентов распределения и сокристаллизации для тяжелых РЗЭ, Eu минимумы во всех опытах для обоих коэффициентов и Ce максимум для гематита, что указывает на более окислительные условия, связанные с повышенным содержанием Ce IV в системе. Для магнетита легкие РЗЭ слабо когерентны, тогда как тяжелые можно считать высоко когерентными. Вклад поверхностных форм пока точно не определен из-за малого размера кристаллов, и можно только предполагать, что совместимость для структурных форм РЗЭ будет наблюдаться для Yb и более тяжелых элементов. Сопутствующие магнетиту и гематиту фазы детально изучены методами СЭМ-ЭДС и РСМА. Преобладающие в поле магнетита пластинчатые желтые кристаллы имеют оксихлоридный состав  $[REE]ClO \cdot H_2O$  и содержат в основном элементы из I половины ряда РЗЭ (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb). Красные игольчатые кристаллы более присущи полю гематита и имеют оксигидроксидный состав  $[Fe_{2/3}REE_{1/3}]OOH$ , в котором преобладает Fe и представители средних и тяжелых РЗЭ (Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Yb, Lu). В практическом аспекте важно, что обогащение оксидов железа тяжелыми РЗЭ может быть просто следствием увеличения для них  $D_{REE/Fe}$ , а не привнесения HREE глубинным магматогенным флюидом. Образование достаточно устойчивых фаз РЗЭ может вызывать совмещение легких и тяжелых РЗЭ в пространстве единой гидротермальной системы.

В рамках концепции синтетической породы (СП), имитирующей кварц-сульфидную минерализацию благородных металлов (БМ), изучено поведение наночастиц (НЧ) Au, Ag и Pt при отжиге  $T=450$  °C и контролируемой активности серы в системе. В состав СП входили частицы суперкварцита (м. Бурал Сардык, Восточный Саян) размером менее 10 мкм, на поверхность которых наносились методом магнетронного напыления НЧ БМ, и дисперсные порошки элементных железа, меди и серы, взятых в пропорции состава халькопирита  $CuFeS_2$ . НЧ БМ стремятся к укрупнению, уменьшая свою удельную поверхность и повышая термодинамическую устойчивость. При параметрах синтеза кварц-сульфидной керамики  $T=450$  °C и  $lg fS_2$  от -3 до -5 бар устойчивы субмикронные и микронные частицы золота и сульфиды серебра и платины ( $Ag_2S$  и  $PtS$ ). Топохимический характер реакции сульфидизации металлических порошков меди и железа не позволяет "улавливать" НЧ БМ образующейся сульфидной фазой, поскольку для них не доступен фронт кристаллизации кристаллов халькопирита. При других механизмах образования сульфидных фаз, например, соосаждении НЧ сульфидов и БМ и дальнейшем росте, вхождение НЧ БМ в объем кристаллов в качестве "невидимых" форм вполне возможно.

На примере разных по типу и генезису геолого-промышленных типов (ГПТ) золоторудных месторождений Северо-Востока России проведено изучение и

сравнительное описание типоморфных особенностей самородного золота. Установлено, что типоморфные признаки самородного золота для каждого из рассмотренных ГПТ стабильны и не зависят от возраста и масштабов оруденения. Проведено детальное изучение особенностей распределения и форм нахождения (ФН) Au в рудах и минералах золоторудного месторождения-гиганта Наталкинское, относящегося к золото-мышьяковисто-сульфидному ГПТ в черносланцевых толщах. Изучены уровни концентрирования и ФН так называемого «невидимого» Au в главных сульфидных минералах – арсенопирите и пирите. Большая часть данных приводится впервые. Кроме тонкодисперсных и субмикронных частиц золота ( $Au^0$ ), в арсенопирите и пирите установлены две неминеральные ФН «невидимого» Au – структурная и поверхностно-связанная. Первая соответствует химически связанному элементу в структуре минерала, вторая, преобладающая, входит в состав ПНФ, существующих в тонком поверхностном слое кристалла (~100–500 нм). В практическом отношении важно, что часть Au, находящегося в сульфидах в виде тонкодисперсных и субмикронных частиц, а также поверхностно-связанного в ПНФ, можно извлечь при доработке уже имеющихся схем обогащения, что повышает ценность добываемого сырья и значительно увеличивает перспективы месторождения.

В ряде образцов лазурита из месторождений Прибайкалья обнаружены нейтральные молекулы  $S_4$  и  $S_6$ ; последняя рассматривается как видообразующий компонент нового минерала – слюдянкаита, ранее определенного как “триклинный лазурит”. В теоретическом плане впервые показано, что роль видообразующего компонента в минерале может принадлежать ион-радикалу или молекулярной (нейтральной) форме элемента. В практическом аспекте, это открывает пути для синтеза новых материалов с помощью природоподобных технологий и управления цветовой гаммой основанных на них пигментов. Получены значения энергии связи  $S\ 2p_{3/2}$  164.3 эВ ( $S_4^0$ ) и 162.2 эВ ( $S_2^{\cdot-}$ ), при значении для  $SO_4^{2-}$  168.7 эВ. Эти данные могут быть использованы при диагностике форм серы методом РФЭС в различных объектах.

В эксперименте при 550°C и 1 кбар с лазуритом в присутствии пирита кристаллы последнего покрываются сульфоксидными пленками Fe (II, III); формы серы представлены  $SO_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  и  $S^{2-}$  (пирротин). Возможно, это вызвано довольно высокой фугитивностью  $SO_2$  в опыте, на что указывает сохранение  $S_3^{\cdot-}$  в лазурите и его синей окраски, которое наблюдается при  $f_{SO_2} > 10^{-5.4}$  бар. Поверхностная структура с участием полисульфидного комплекса на пирите в данных условиях не формируется, хотя  $S_3^{\cdot-}$  в системе присутствует. В связи с этим, следует модифицировать схему эксперимента, используя добавку

высокосернистого  $S_3^{2-}$ - лазурита в ростовую гидротермальную систему при синтезе кристаллов пирита.

Метод ФХМ использован при анализе форм нахождения элементов в сапропеле пресноводного озера Духовое (Вост. Прибайкалье). Впервые установлен факт образования марказита в стоматоцистах хризофитовых (золотистых) водорослей. На основе полученных данных и моделирования равновесий в системе с помощью программного комплекса Селектор-С показано, что стоматоцисты золотистых водорослей могут рассматриваться в качестве микрореакторов, в которых создаются благоприятные условия для образования сульфида железа.

С помощью ПК Селектор-С выполнен расчет форм нахождения химических элементов в водах болота Дулиха, расположенного на Танхойской равнине (Юго-восточное побережье Байкала). Результаты ФХМ компонентного состава болотных вод показали, что Ba, Ca, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Sr, Cd, Co присутствуют в виде простых ионов; Hg, B, Cu, V, Si, Sb, As существуют в виде окислов и гидроокислов, Pb и Zn в виде карбонатов. Содержания алюминия и железа в модельных водах существенно отличаются от аналитических. Это связано с тем, что в болотных водах они существуют в метастабильном состоянии вследствие деструкции органического вещества. В модельных расчетах это окислы, тогда как в условиях болотных вод возможно существование их соединений со сложными органическими кислотами, в том числе, азотсодержащими. Результаты физико-химического моделирования позволяют сделать важный вывод – высокое содержание органического вещества приводит к существенному изменению состава болотных вод. Количество растворенных форм алюминия и железа возрастает, поскольку исследованные отложения бескарбонатные, то преобладающими формами существования элементов в растворе являются простые ионы, окислы и гидроокислы; гидрокарбонаты имеют подчиненное значение.

Проведена оценка экологического состояния почвы и растительности индустриального района г. Шелехов, подверженного воздействию со стороны алюминиевого производства и объектов тепловой энергетики. Количественная оценка уровня загрязненности почвы по нормализованному фактору обогащения говорит о существовании антропогенного вклада в загрязнение среды Cr, Ni, Zn, Pb и Sr. Это согласуется с показаниями других геохимических индикаторов, подтверждающими уровни загрязнения этими элементами вблизи Иркутского алюминиевого завода от умеренного до значительного.

С использованием ФХМ выявлены отличительные и общие признаки формирования апокарбонатных и апогипербазитовых метасоматитов. По минеральному парагенезису

апокарбонатный нефрит относится к низкотемпературной фации магнезиальных скарнов (350–400 °С). Формируется следующая метасоматическая зональность: доломитовый мрамор – кальцитовый мрамор с нефритом – тремолитовый скарн – пироксен – амфибол – клиноцоизитовый скарн – амфиболиты. Месторождения апогипербазитового нефрита имеют иную метасоматическую зональность: микроантигоритовый серпентинит – тремолитит – нефрит – тремолитит – кварц-диопсид-клиноцоизитовый родингит – цоизит-амфиболовая порода. Температура меняется в интервале 300–450 °С, давление 2000–3000 бар. Установлено, что единообразие минералогических типов нефритов различного генезиса определяется составом гидротермального раствора и P–T условиями процесса.



## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Просекин С.Н. Оценка техногенной нагрузки на урбанизированные территории Байкальского региона средствами геоинформационных систем и физико-химического моделирования // Дисс. канд. геол.-мин. наук. Иркутск, 2021. – 154 с.
- 2 Vukmanovic Z., Reddy S.M., Godel B., Barnes S.J., Fiorentini M.L., Barnes S.-J., Kilburn M.R. Relationship between microstructures and grain-scale trace element distribution in komatiite-hosted magmatic sulphide ores // *Lithos*. – 2014. – V. 184-187. – P. 42-61.
- 3 Craig J.R., Vokes F.M. The metamorphism of pyrite and pyritic ores: an overview // *Miner. Mag.* – 1993. – V. 57. – P. 3-18.
- 4 Таусон В.Л., Липко С.В., Арсентьев К.Ю., Смагунов Н.В. Рост кристалла посредством неавтономной фазы: следствия для распределения элементов в рудных системах // *Кристаллография*. – 2019. – Т. 64. – № 3. – С. 465-476.
- 5 Walker A.T., Evans K.A., Kirkland C.L. A novel application of image analysis to interpret trace element distribution in magmatic sulfides // *Lithos*. – 2020. – V. 362-363. – Art. 105451.
- 6 Tauson V.L., Lipko S.V., Smagunov N.V., Kravtsova R.G. Trace element partitioning dualism under mineral-fluid interaction: origin and geochemical significance // *Minerals*. – 2018. – V. 8. – Art. 282.
- 7 Canil D., Grondahl C., Lacourse T., Pisiak L.K. Trace elements in magnetite from porphyry Cu-Mo-Au deposits in British Columbia, Canada // *Ore Geol. Rev.* – 2016. – V. 72. – P. 1116-1128.
- 8 Winther K.T., Watson E.B., Korenowski G.M. Magmatic sulfur compounds and sulfur diffusion in albite melt at 1 GPa and 1300-1500 °C // *Amer. Mineral.* – 1998. – V. 83. – P. 1141-1151.
- 9 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. – № 2. – P. 226-234.
- 10 Таусон В.Л., Липко С.В., Сапожников А.Н., Канева Е.В., Михлин Ю.Л. Прибайкальские лазуриты как природные клатрасилы, их структурный и химический типоморфизм, индикаторные свойства // *Современные направления развития геохимии: Материалы Всероссийской конференции (с участием зарубежных ученых). (Иркутск 21–25 ноября 2022 г.)*. – Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2022. – Т. 2. – С. 167-171.

11 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.

12 Makovicky E., Karup-Møller S. The system Pd-Fe-S at 900°, 725°, 550°, and 400 °C // *Econ. Geol.* – 1993. – V. 88. – P. 1269-1278.

13 Lusk J., Bray D.M. Phase relations and the electrochemical determination of sulfur fugacity for selected reactions in the Cu-Fe-S and Fe-S systems at 1 bar and temperatures between 185 and 460 °C // *Chemical Geology*. – 2002. – V.192. – P. 227-248.

14 Шабловский Я.О. Равновесия и превращения конденсированных фаз с регулярной структурой /Я.О. Шабловский. – Гомель : ГГТУ им. П.О. Сухого, 2021. – 243 с.

15 Акимов В.В. Поведение наночастиц благородных металлов в гидротермальных условиях при  $P = 1$  кбар,  $T=450^{\circ}\text{C}$  и в «сухих» системах при заданной активности летучих компонентов (S и Se) и  $T = 450^{\circ}\text{C}$  (экспериментальное изучение) // *Современные направления развития геохимии: Материалы Всероссийской конференции (с участием зарубежных ученых). (Иркутск 21–25 ноября 2022 г.)* – Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2022. – Т. 1. – С. 16-19.

16 Savva N.E., Kravtsova R.G., Anisimova G.S., Palyanova G.A. Typomorphism of native gold (geological-industrial types of gold deposits in the North-East of Russia) // *Minerals*. – 2022. – V. 12 – Art. 561.

17 Кравцова Р.Г., Макшаков А.С., Таусон В.Л., Белозерова О.Ю., Татаринев В.В. Формы нахождения золота в рудах и минералах Наталкинского месторождения (Северо-Восток России) // *Геодинамика и тектонофизика*. – 2022. – Т. 13. – № 2s. – Статья 0595.

18 Кравцова Р.Г., Макшаков А.С., Татаринев В.В. Особенности распределения и уровни концентрирования золота в рудах Наталкинского месторождения (Северо-Восток России) // *Современные направления развития геохимии: Материалы Всероссийской конференции (с участием зарубежных ученых). (Иркутск 21–25 ноября 2022 г.)* – Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2022. – В 2-х томах. – Т. 1. – С. 249-253.

19 Сапожников А.Н., Таусон В.Л., Матвеева Л.Н. Дискретное изменение длины волны модуляции в структуре кубического лазурита из Прибайкалья при отжиге // *ЗВМО*. – 2001. – № 2. – С. 121-125.

20 Tauson V.L., Goettlicher J., Sapozhnikov A.N., Mangold S., Lustenberg E.E. Sulphur speciation in lazurite-type minerals  $(\text{Na,Ca})_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4,\text{S})_2$  and their annealing products: A comparative XPS and XAS study // *Eur. J. Mineral.* – 2012. – V. 24. – № 1. – P. 133-152.

21 Эпельбаум М.Б., Горбатый Ю.Е., Гусынин В.Ф., Иванов И.П. Исследование натриевых содалитов с различными внутрикаркасными анионами // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1970. – Т.2. – С. 269-280.

22 Таусон В.Л., Акимов В.В., Сапожников А.Н., Кузнецов К.Е. Изучение условий устойчивости и структурно-химических превращений Прибайкальского лазурита // Геохимия. – 1998. – №8. – С.803-820.

23 Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. – М.: Наука, 1977. – 251 с.

24 Урусов В.С. Проблема размерного параметра в теории изоморфизма и эффективные радиусы алюмосиликатных радикалов // Минерал. журн. – 1980. – Т. 2. – № 4. – С. 3-11.

25 Chukanov N.V., Shchipalkina N.V., Shendrik R.Yu., Vigasina M.F., Tauson V.L., Lipko S.V., Varlamov D.A., Shcherbakov V.D., Sapozhnikov A.N., Kasatkin A.V., Zubkova N.V., Pekov I.V. Isomorphism and mutual transformations of S-bearing components in feldspathoids with microporous structure // Minerals. – 2022. – V. 12. – Art. 1456.

26 Котельников А.Р., Ковальский А.М., Сук Н.И. Экспериментальное изучение твердых растворов содалита с анионным изоморфизмом хлора и серы // Геохимия. – 2005. – № 6. – С. 599-613.

27 Sapozhnikov A.N., Bolotina N.B., Chukanov N.V., Kaneva E.V., Shendrik R.Y., Vigasina M.F., Ivanova L.A. Slyudyankaite, IMA 2021-062a, in: CNMNC Newsletter 65 // Eur. J. Mineral. – 2022. – V. 34. – P. 143-144.

28 Chukanov N.V., Shendrik R.Yu., Vigasina M.F., Pekov I.V., Sapozhnikov A.N., Shcherbakov V.D., Varlamov D.A. Crystal chemistry, isomorphism, and thermal conversions of extra-framework components in sodalite-group minerals // Minerals. – 2022. – V. 12. – Art. 887.

29 Иванов В.Г., Сапожников А.Н. Лазуриты СССР. Новосибирск: Наука, 1985. – 172 с.

30 Pokrovski G.S., Kokh M.A., Proux O., Hazemann J.-L., Bazarkina E.F., Testemale D., Escoda C., Boiron M.-C., Blanchard M., Aigouy T., Gouy S., de Parseval P., Thibaut M. The nature and partitioning of invisible gold in the pyrite-fluid system // Ore Geol. Rev. – 2019. – V. 109. – P. 545-563.

31 Bogush A.A., Leonova G.A., Krivonogov S.K., Bychinsky V.A., Bobrov V.A., Maltsev A.E., Tikhova V.D., Miroshnichenko L.V., Kondratyeva L.M., Kuzmina A.E. Biogeochemistry and element speciation in sapropel from freshwater Lake Dukhovoe (East Baikal region, Russia) // Applied Geochem. – 2022. – V. 143. – Art. 105384.

32 Безрукова Е.В., Кривоногов С.К., Вершинин К.Е., Абзаева А.А., Летунова П.П., Орлова Л.А., Крапивина С.М. Изменения природной среды и климата в котловине озера

Байкал в позднеледниковье и голоцене // Доклады международного APN-START симпозиума по изучению глобальных изменений в Северо-Восточной Азии (Владивосток, 7–8 октября 2002 г.). – Владивосток: Дальнаука, 2005. – С. 5-24.

33 Безрукова Е.В., Кривоногов С.К., Такахара Х., Вершинин К.Е., Мийоши Н., Накамура Т., Абзаева А.А., Морита Й., Кавамуро К., Шиномия Т., Крапивина С.М. Летопись позднечетвертичной и голоценовой истории юго-восточного побережья оз. Байкал по материалам скважины «Дулиха» // Проблемы реконструкций климата и природной среды голоцена и плейстоцена. – Новосибирск: Изд-во Ин-та археологии и этнографии СО РАН, 2000. – Вып. 2. – С. 36-47.

34 Krivonogov S.K., Takahara H., Kuzmin Ya.V., Lyobov A., Orlova A. J., Jull T., Nakamura T., Miyoshi N., Kawamuro K., Bezrukova E.V. Radiocarbon chronology of the Late pleistocene-holocene paleogeographic events in lake Baikal Region (Siberia) // Radiocarbon. – 2004. – V. 46. – № 2. – P. 745–754.

35 Леонова Г.А., Мальцев А.Е., Айсуева Т.С., Бобров В.А., Меленевский В.Н., Бычинский В.А., Мирошниченко Л.В. Геохимия раннего диагенеза болотных отложений на примере голоценового разреза Торфяника Дулиха (Восточное Прибайкалье) // Геология и геофизика. – 2022. – Т. 63. – № 6. – С. 830-850.

36 Карпов И.К. Физико-химическое моделирование в геохимии. – Новосибирск: Наука, 1981. – 246 с.

37 Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. – Новосибирск: Гео, 2010. – 287 с.

38 Chubarov V., Cherkashina T., Maltsev A., Chuparina E., Amosova A., Prosekin S. Investigation of soils and pine needles using WDXRF and TXRF techniques for assessment of the environmental pollution of Shelekhov district, Eastern Siberia, by the aluminum industry and heat power engineering // Agronomy. – 2022. – V. 12. – № 2. – Art. 454.

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

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Перечень статей, опубликованных по тематике проекта в 2022 г. в соответствии с государственным заданием

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

1 Savva N.E., Kravtsova R.G., Anisimova G.S., Palyanova G.A. Typomorphism of native gold (geological-industrial types of gold deposits in the North-East of Russia) // *Minerals*. – 2022. – V. 12 – Art. 561. DOI: 10.3390/min12050561.

2 Chukanov N.V., Shendrik R.Yu., Vigasina M.F., Pekov I.V., Sapozhnikov A.N., Shcherbakov V.D., Varlamov D.A. Crystal chemistry, isomorphism, and thermal conversions of extra-framework components in sodalite-group minerals // *Minerals*. – 2022. – V. 12. – Art. 887. DOI: 10.3390/min12070887.

3 Sapozhnikov A.N., Bolotina N.B., Chukanov N.V., Kaneva E.V., Shendrik R.Y., Vigasina M.F., Ivanova L.A. Slyudyankaite, IMA 2021-062a, in: CNMNC Newsletter 65 // *Eur. J. Mineral.* – 2022. - V. 34. - P. 143-144. DOI: 10.5194/ejm-34-143-2022.

4 Koroleva O.N., Shtenberg M.V., Bychinskii V.A. Melts and glasses of the  $K_2O-GeO_2$  system: Physicochemical modelling with correction based on the results of Raman spectroscopy // *J. Non-Crystal. Solids*. – 2022. – V. 594. – Art. 121795. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.121795.

5 Maltsev A.E., Krivonogov S.K., Vosel Yu.S., Bychinsky V.A., Miroshnichenko L.V., Shavekin A.S., Leonova G.A., Solotchin P.A. Geochemistry of Early Diagenesis in Sediments of Russian Arctic Glacial Lakes (Norilo–Pyasinskaya Water System). // *Minerals*. – 2022. – V. 2. – № 4. – Art. 468. DOI: 10.3390/min12040468.

6 Chubarov V., Cherkashina T., Maltsev A., Chuparina E., Amosova A., Prosekin S. Investigation of Soils and Pine Needles Using WDXRF and TXRF Techniques for Assessment of the Environmental Pollution of Shelekhov District, Eastern Siberia, by the Aluminum Industry and Heat Power Engineering // *Agronomy*. – 2022. – V. 12. – № 2. – Art. 454. DOI: 10.3390/agronomy12020454.

7 Bogush A.A., Leonova G.A., Krivonogov S.K., Bychinsky V.A., Bobrov V.A., Maltsev A.E., Tikhova V.D., Miroshnichenko L.V., Kondratyeva L.M., Kuzmina A.E. Biogeochemistry and element speciation in sapropel from freshwater Lake Dukhovoe (East Baikal region, Russia) // *Applied Geochem.* – 2022. – V. 143. – Art. 105384. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2022.105384.

8 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. DOI: 10.3390/min12091165.

9 Chukanov N.V., Shchipalkina N.V., Shendrik R.Yu., Vigasina M.F., Tauson V.L., Lipko S.V., Varlamov D.A., Shcherbakov V.D., Sapozhnikov A.N., Kasatkin A.V., Zubkova N.V., Pekov I.V. Isomorphism and mutual transformations of S-bearing componenets in feldspathoids with microporous structure // Minerals. – 2022. – V. 12. – Art. 1456. DOI: 10.3390/min12111456.

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

1 Леонова Г.А., Мальцев А.Е., Айсуева Т.С., Бобров В.А., Меленевский В.Н., Бычинский В.А., Мирошниченко Л.В. Геохимия раннего диагенеза болотных отложений на примере голоценового разреза Торфяника Дулиха (Восточное Прибайкалье) // Геология и геофизика. – 2022. – Т. 63. – № 6. – С. 830-850. DOI: 10.15372/GiG2021114.

2 Кравцова Р.Г., Макшаков А.С., Таусон В.Л., Белозерова О.Ю., Татаринцов В.В. Формы нахождения золота в рудах и минералах Наталкинского месторождения (Северо-Восток России) // Геодинамика и тектонофизика. – 2022. – Т. 13. – № 2s. – Статья 0595. DOI: 10.5800/GT-2022-13-2s-0595.

3 Александрова Г.П., Богомяков А.С., Сапожников А.Н., Овчаренко В.И. Дизайн нанокompозита феррита висмута в полисахаридной матрице // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2022. – Т. 71. – № 7. – С. 1453-1463. DOI: 10.1007/s11172-022-3551-x.

4 Пресняков Р.В., Пещерова С.М., Чуешова А.Г., Бычинский В.А., Непомнящих А.И. Взаимодействие примесей при выращивании mc-Si на основе UMG-Si // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2022. – Т. 12. – № 1. – С. 15-29. DOI: 10.21285/2227-2925-2022-12-1-15-29.

5 Баенгуев Б.А., Белоголова Г.А., Чупарина Е.В., Просекин С.Н., Долгих П.Г., Пастухов М.В. Распределение содержания свинца и формы его соединений в техногенной почве г. Свирска (Южное Прибайкалье). Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 8. – С. 205–214. DOI: 10.18799/24131830/2022/8/3670.

6 Холодова М.С., Пастухов М.В., Бычинский В.А., Просекин С.Н., Белозерова О.Ю. Минерально-вещественный состав твердого осадка снегового покрова в различных функциональных зонах г. Усолъе-Сибирское // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 9. – С.219-230. DOI 10.18799/24131830/2022/9/3687.

7 Мальцев А.Е., Бычинский В.А., Кривоногов С.К., Леонова Г.А., Мирошниченко Л.В., Шавекин А.С., Нечепуренко С.Ф. Геохимия раннего диагенеза лимногляциальных отложений на примере озер Норило-Пясинской водной системы (Российская Арктика) //

### 3 Прочие публикации

1 Tauson V.L., Lipko S.V., Smagunov N.V., Babkin D.N., Belozerova O.Yu. Cocrystallization of main impurity elements and noble metal admixtures in sphalerite in hydrothermal systems: the effect of sulfur fugacity // *Experiment in Geosciences*. – 2022. – V. 28. – № 1. – P. 104-107.

2 Шепелев И.И., Жуков Е.И., Еськова Е.Н., Головных Н.В., Кирюшин Е.В., Пиляева О.В. Применение кальций содержащих техногенных материалов глиноземного производства в качестве мелиорантов [Электрон. ресурс] // *АгроЭкоИнфо: Электронный научно-производственный журнал*. – 2022. – №2. – Режим доступа: [http://agroecoinfo.ru/STATYI/2022/2/st\\_219.pdf](http://agroecoinfo.ru/STATYI/2022/2/st_219.pdf). DOI: 10.51419/202122219.

3 Таусон В.Л., Липко С.В., Смагунов Н.В., Бабкин Д.Н., Белозерова О.Ю. Сокристаллизация основных элементов-примесей и примесей благородных металлов в сфалерите в гидротермальных системах: влияние летучести серы // *Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии*. Москва, 19-20 апреля 2022 / Отв.редактор О.А.Луканин. – М., ГЕОХИ РАН, 2022. – С.195-200.

4 Таусон В.Л., Липко С.В., Смагунов Н.В., Бабкин Д.Н., Белозерова О.Ю. Коэффициенты распределения и сокристаллизации основных элементов-примесей и примесей благородных металлов в сфалерите в гидротермальных системах: влияние активности серы // *Тезисы докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии*. Москва, 19-20 апреля 2022 г. – М: ГЕОХИ РАН, 2022. – № 114.

5 Таусон В.Л., Липко С.В., Смагунов Н.В., Бабкин Д.Н., Белозерова О.Ю. Коэффициенты распределения и сокристаллизации широкого круга типоморфных элементов в магнетите, гематите и сфалерите в гидротермальных системах // *Тезисы докладов XVIII Российского Совещания по экспериментальной минералогии*. (Иркутск 5-10 сентября 2022 г.). – Иркутск: Изд. ИГ СО РАН, 2022. – С. 15.

6 Акимов В.В., Смагунов Н.В. Формы вхождения БМ и особенности роста кристаллов минеральной ассоциации борнит-нукундамит в гидротермальных условиях при  $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P = 1\text{ кбар}$  // *Тезисы докладов XVIII Российского Совещания по экспериментальной минералогии*. (Иркутск 5-10 сентября 2022 г.). – Иркутск: Изд. ИГ СО РАН, 2022. – С. 19.

7 Макрыгина В.А., Сальникова Е.Б., Толмачева Е.В., Ремизова А.Ф. Об особенностях минерального состава Mg-метасоматитов и их возрастных соотношениях с древними образованиями Кутимского блока Чуйской глыбы (Северное Прибайкалье) // Современные направления развития геохимии: Материалы Всероссийской конференции (с участием зарубежных ученых). (Иркутск 21–25 ноября 2022 г.) – Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2022. – В 2-х томах. – Т. 2. – С. 24-26.

8 Таусон В.Л., Липко С.В., Сапожников А.Н., Канева Е.В., Михлин Ю.Л. Прибайкальские лазуриты как природные клатрасилы, их структурный и химический типоморфизм, индикаторные свойства // Современные направления развития геохимии: Материалы Всероссийской конференции (с участием зарубежных ученых). (Иркутск 21–25 ноября 2022 г.) – Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2022. – В 2-х томах. – Т. 2. – С. 167-171.

9 Нургатин Р.И., Бычинский В.А. Применение аддитивных методов расчета термодинамических свойств газовых гидратов на примере газогидрата метана // Современные направления развития геохимии: Материалы Всероссийской конференции (с участием зарубежных ученых). (Иркутск 21–25 ноября 2022 г.) – Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2022. – В 2-х томах. – Т. 2. – С. 74-76.

10 Ощепкова А.В., Безрукова Е.В., Бычинский В.А. Определение минерального состава донных отложений оз. Хикушка методом физико-химического моделирования // Современные направления развития геохимии: Материалы Всероссийской конференции (с участием зарубежных ученых). (Иркутск 21–25 ноября 2022 г.) – Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2022. – В 2-х томах. – Т. 2. – С. 77-80.

11. Тупицын А.А., Ясько С.В., Бычинский В.А. Моделирование диаграммы состояния системы CaO-CaC<sub>2</sub> // Современные направления развития геохимии: Материалы Всероссийской конференции (с участием зарубежных ученых). (Иркутск 21–25 ноября 2022 г.) – Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2022. – В 2-х томах. – Т. 2. – С. 178-179.

12 Цветкова Е.А., Полетаева В.И., Бычинский В.А. Трансформация гидрохимического состава вод р. Ангара в зоне воздействия техногенных источников // Современные направления развития геохимии: Материалы Всероссийской конференции (с участием зарубежных ученых). (Иркутск 21–25 ноября 2022 г.) – Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2022. – В 2-х томах. – Т. 2. – С. 201-203.

13 Чачанагова О.И., Блинов А.В., Просекин С.Н., Горячев Н.А., Александров И.С. Применение открытых ГИС для оптимизации геолого-геохимической оценки на обнаружение твердых полезных ископаемых (золото, медь) // Современные направления



развития геохимии: Материалы Всероссийской конференции (с участием зарубежных ученых). (Иркутск 21–25 ноября 2022 г.) – Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2022. – В 2-х томах. – Т. 2. – С. 210-214.

14 Акимов В.В. Поведение наночастиц благородных металлов в гидротермальных условиях при  $P=1$  кбар,  $T=450^{\circ}\text{C}$  и в «сухих» системах при заданной активности летучих компонентов (S и Se) и  $T=450^{\circ}\text{C}$  (экспериментальное изучение) // Современные направления развития геохимии: Материалы Всероссийской конференции (с участием зарубежных ученых). (Иркутск 21–25 ноября 2022 г.) – Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2022. – В 2-х томах. – Т. 1. – С. 16-19.

15 Кравцова Р.Г., Макшаков А.С., Татаринов В.В. Особенности распределения и уровни концентрирования золота в рудах Наталкинского месторождения (Северо-Восток России) // Современные направления развития геохимии: Материалы Всероссийской конференции (с участием зарубежных ученых). (Иркутск 21–25 ноября 2022 г.) – Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2022. – В 2-х томах. – Т. 1. – С. 249-253.

16 Головных Н.В., Жуков Е.И., Кирюшин Е.В., Шепелев И.И. Геохимические аспекты использования диоксида углерода в производстве глинозема // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: Материалы 27 Международной научно-технической конференции, проводимой в рамках XX Уральской горнопромышленной декады. – Екатеринбург, 2022. – С. 60-64.

17 Головных Н.В., Бычинский В.А., Шепелев И.И., Кирюшин Е.В., Жуков Е.И. Расчеты процессов карбонизации оборотных растворов и вод глиноземного производства // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: Материалы 27 Международной научно-технической конференции, проводимой в рамках XX Уральской горнопромышленной декады. – Екатеринбург, 2022. – С. 65-70.

### Показатели выполнения проекта в 2022 г.

Показатель	Значение показателя
1. Общее количество научных сотрудников – исполнителей	<b>14</b>
<i>в том числе:</i>	
академиков РАН	<b>0</b>
членов-корреспондентов РАН	<b>0</b>
докторов наук	<b>3</b>
кандидатов наук	<b>9</b>
молодых ученых (до 39 лет включительно)	<b>6</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>16</b>
статей, опубликованных по теме проекта в журналах, индексируемых только в РИНЦ	<b>3</b>
объектов интеллектуальной собственности (патентов и других РИД)	<b>0</b>
докладов в материалах конференций	<b>12</b>
3. Число защищенных диссертаций по теме исследования	
<i>в том числе:</i>	
кандидатских	<b>0</b>
докторских	<b>0</b>

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Список конференций, в которых участвовали исполнители в 2022 г.

1 Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2022), 19-20 апреля 2022 г. Москва, ГЕОХИ РАН (заочное – Таусон В.Л., Липко С.В., Смагунов Н.В., Бабкин Д.Н.).

2 XVIII Российское Совецание по экспериментальной минералогии (Иркутск 5-10 сентября 2022 г., ИГХ СО РАН). (Таусон В.Л., Липко С.В., Смагунов Н.В., Акимов В.В. – пленарный и устный доклады).

3 Всероссийская конференция (с участием зарубежных ученых) «Современные направления развития геохимии» Иркутск, 21–25 ноября 2022 г., ИГХ СО РАН (Таусон В.Л., Сапожников А.Н., Липко С.В., Кравцова Р.Г., Макшаков А.С., Акимов В.В., Ощепкова А.В., Бычинский В.А., Нургатин Р.И., Тупицын А.А. – пленарные (2), устные (4), стендовые (2) доклады).

4 27 Международная научно-техническая конференция в рамках XX Уральской горнопромышленной декады, Екатеринбург (on line – Бычинский В.А., Головных Н.В.).

5 Молодежная научная конференция-школа «Геология на окраине континента». Владивосток, ДВО РАН. Сентябрь 2022 (Ремизова А.Ф. – устный доклад).

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### Копия Государственного задания на 2022 г. по данной теме–проекту

1 – ЭиФХМ ФН и распределения РЗЭ в мультисистемах “магнетит (гематит) – гидротермальный раствор”; 2 – Эксперимент в системе лазурит-пирит (пирротин) с целью фиксации ион-радикала  $S_3^-$  в составе поверхностного полисульфидного комплекса, способного поглощать Au; 3 – Получение образцов НСП с заданным химическим и минеральным составом, содержащей наночастицы (НЧ) и наноминералы (НМ) элементов переменной валентности (ЭПВ) и БМ; 4 – Исследовать минеральный и геохимический состав руд на месторождениях золота и серебра, относящихся к разным рудным формациям Охотско-Чукотского вулканогенного пояса (ОЧВП). Выявить особенности распределения и ФН Au и Ag в рудах и минералах этих месторождений; 5 – С использованием средств ФХМ подготовить модель образования апогипербазитовых метасоматитов, проанализировать и систематизировать отличительные и общие существенные признаки формирования апокарбонатных и апогипербазитовых метасоматитов; 6 – Определить формы миграции и концентрирования элементов в почвах и природных водах Шелеховского промышленного района Иркутской области; 7 – Разработать термодинамическую модель происхождения и эволюции рудообразующего флюида, принимающего участие в формировании рудных тел месторождений Сухоложского типа.