

На правах рукописи



Липко Сергей Владимирович

НЕАВТОНОМНЫЕ ФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ И
НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ, И ИХ РОЛЬ В КОНЦЕНТРИРОВАНИИ
ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской Академии Наук Институте геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения РАН

Научный руководитель: доктор химических наук,
Таусон Владимир Львович

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Потапов Алексей Алексеевич

кандидат химических наук
Сухов Борис Геннадьевич

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской
революции Институт геохимии и
аналитической химии им. В.И. Вернадского
РАН (ГЕОХИ РАН)

Защита состоится 17 ноября 2010 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ, 430 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета, с авторефератом - на сайте ИГУ [http:// www.isu.ru/](http://www.isu.ru/)

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять на имя секретаря диссертационного совета по адресу: 664003, Иркутск, К. Маркса, 1, ИГУ, химический факультет.

Автореферат разослан «15» октября 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Л. Б. Белых

Общая характеристика работы

Актуальность темы. В минеральных и неорганических системах в последнее время выделяют неавтономные фазы (НФ), поверхностные образования нанометрового (субмикронного) размера, которые являются продуктами химической модификации и структурной реконструкции поверхностных слоев кристаллов. Особенности структуры, химического состава, состояния химической связи обуславливают ряд особых свойств НФ. С точки зрения организации поверхностных структур, явлений сорбции, поверхностной преципитации, интерес вызывает поглощение микроэлементов и примесных компонентов поверхностями кристаллов, сопровождающее образование НФ. Вопрос о природе этих фаз, их свойствах и условиях образования (в том числе при росте кристаллов), представляет значительный интерес для бурно развивающихся направлений науки о поверхности, наноматериалах, а также наноминералогии. Для нашего времени характерен переход экспериментального познания материи на наноуровень ее организации. Фундаментальные исследования наносистем находят все более широкие применения в новых технологиях, позволяют создавать материалы, обладающими уникальными свойствами. Новейшие аналитические методы исследования также позволили перейти на качественно новый уровень исследования вещества – с микро- на наноуровень. В этой связи выяснение природы неавтономных поверхностных фаз, относящихся к указанной размерной области (по крайней мере, в одном измерении), представляется вполне своевременным.

Цель работы. Анализ особенностей образования, химического состава и морфологии НФ на поверхности легко и трудно окисляемых элементарных веществ (на примере алюминия и золота), а также важных в геохимическом отношении сульфидных минералов (пирита и сфалерита).

Научная новизна работы. Получены экспериментальные доказательства присутствия на поверхности кристаллов минеральных и неорганических веществ особых наноразмерных образований – неавтономных фаз. Установлены такие связанные с ними явления, как нанофрагментация поверхности, вызывающая фрактальность нанокристаллитных структур, и поглощение элементов-примесей в повышенных концентрациях, причем как несовместимых в кристаллохимическом смысле со структурой автономной фазы, так и совместимых (изоморфных) примесей. Доказано, что эти явления во многом определяют свойства поверхности элементных алюминия и золота, а также сульфидов металлов. В частности, на поверхности даже трудно окисляемых веществ (элементное золото), при повышенных температурах и давлениях, возможно существование химических соединений, неустойчивых в качестве отдельных (автономных) фаз. Установлено, что поверхность гидротермального пирита (химический состав и морфология), как синтезированного, так и природного, обладает типоморфными свойствами, то есть отражает условия образования минерала и его генезис.

Практическая значимость. Интерес к наноразмерным объектам (наноматериалам) обусловлен возможностью значительной модификации и даже принципиального изменения свойств известных материалов при переходе их в нанокристаллическое состояние. Раскрытие механизмов формирования поверхностных наноструктур на частицах дисперсного алюминия позволяет, не меняя технологии производства алюминия, получать порошковый алюминий с заданными дисперсностью, фазовым и химическим составами поверхностных плёнок, их толщиной. В условиях, когда на поверхности минеральных или синтетических сорбентов возникают неавтономные фазы, коэффициенты распределения отдельных примесных элементов между кристаллами и средой могут существенно увеличиваться. Следовательно, модифицирование поверхности неорганических или минеральных кристаллов за счёт создания НФ с заданными свойствами может существенно улучшить свойства неорганических сорбентов, повысить их эффективность и избирательность. Возможно и значительное изменение каталитических свойств поверхности за счет особенностей физико-химического состояния наноструктур НФ, наличия химических частиц и связей, необычных для объема данного материала. Поверхности минеральных кристаллов обладают типоморфными свойствами на субмикронном (нанометровом) уровне. Это означает, что состав и морфология, например, поверхности пирита в значительной мере определяются НФ и несут информацию об условиях образования минерала и его геологической истории, что важно для поисковой геохимической практики (оценки уровня эрозионного среза, прогноза оруденения на глубину). Определение условий образования неавтономных оксидных и сульфидных фаз на поверхности элементного золота позволяет объяснить причины мобилизации Au из пород без обязательного участия сильных комплексообразователей и раскрыть природу эффекта укрупнения золотин в отработанных россыпях. Решение этой задачи может в дальнейшем вывести на прогнозные оценки значения этого явления для практики золотодобычи.

Основные защищаемые положения:

1. Поверхность гидротермального пирита, как синтетического, так и природного, химически модифицирована в неавтономную фазу толщиной до ~500 нм. НФ – это слой переменного состава, промежуточного между пиритом и пирротинном ($Fe[S, S_2, S_n]$), в котором отношение S/S_2 варьирует от ~0.5 до 2.0. Состав и морфология НФ определяются физико-химическими условиями образования кристаллов.
2. Нанотрагментация и фрактальность поверхностных структур природных и синтетических минералов, возникающие в процессах их роста в присутствии примесей, связаны с неавтономным фазообразованием.
3. Неавтономные фазы обладают способностью концентрировать микропримеси, как чуждые структуре «объемной» кристаллической матрицы, так и совместимые с ней. Участвуя в формировании нанорельефа и состава

поверхности, они влияют на физико-химические свойства и технологические характеристики природных и синтетических кристаллов.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в постановке экспериментов, анализе их продуктов, обсуждении результатов. Основная информация по структурам и морфологии поверхности получена лично автором методами сканирующей зондовой микроскопии.

Апробация работы и публикации. Результаты работы сообщались на Региональной научно-технической конференции молодых учёных и специалистов алюминиевой промышленности (Иркутск, 2003), IX научно-практической конференции «Алюминий Урала-2004» (Красноуральск, 2004), XI Национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 2004), II Региональной научно-технической конференции молодых учёных и специалистов алюминиевой промышленности (Иркутск, 2004), Конференции молодых учёных «Современные проблемы геохимии» (Иркутск, 2006), IV Республиканской научно-технической конференции молодых учёных и специалистов алюминиевой промышленности (Иркутск, 2006), Конференции молодых учёных «Современные проблемы геохимии» (Иркутск, 2007), Ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2007-2008), XXI симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2009), II Всероссийской молодёжной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Миасс, 2010). По теме диссертации опубликовано 30 работ, из них 10 статей в журналах, рекомендуемых ВАК.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов и списка цитируемой литературы, насчитывающего 101 наименование. Работа изложена на 136 страницах печатного текста, включает 37 рисунка и 13 таблиц.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность и благодарность научному руководителю доктору химических наук Владимиру Львовичу Таусону за формирование научного мировоззрения, постановку проблемы и постоянную помощь при выполнении работы. Особую благодарность выражаю Борису Альбертовичу Логинову за обучение методам атомно-силовой и туннельной микроскопии, а также к.г.-м.н. Валерию Алексеевичу Бычинскому за ценную помощь и поддержку при написании диссертационной работы. Благодарю д.х.н. В.В. Акимова за консультации по физико-химическому моделированию, Ю.В. Щеголькова (ЦНИГРИ) за неоценимую поддержку на этапе аналитических исследований и лабораторных экспериментов, к.ф.-м.н. Э.Е. Лустенберг за содействие в математической обработке спектров, д.г.-м.н. Кравцову Р.Г. и д.г.-м.н. Гребенщикову В.И. за предоставление природного материала, Д.Н. Бабкина за помощь в гидротермальном синтезе, к.х.н. И.Ю. Пархоменко и Т.М. Пастушкову за помощь в аналитическом исследовании.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы её цель и задачи, а также положения, выносимые на защиту. Показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава посвящена общим вопросам изучения поверхности твердого тела, сопоставлению различных подходов к исследованиям поверхностного слоя, механизмов и условий формирования НФ, рассмотрению понятий и терминов, используемых при описании поверхностных явлений. Термин «неавтономная фаза» заимствован из физикохимии поверхностных явлений и микрогетерогенных систем [1]. Он относится к поверхности разрыва и используется при описании поверхности в рамках концепции слоя конечной толщины, где свойства вещества непрерывно изменяются. В микрогетерогенных системах малые объекты (с характерным размером частиц меньше некоторого критического) уже не могут рассматриваться в качестве самостоятельных термодинамических фаз. При их описании в рамках теории Гиббса в рассмотрение вводятся неавтономные (т.е. виртуальные, не существующие в изолированном состоянии) поверхностные фазы, между которыми распределяется избыточная энергия Гиббса такой системы. Мы понимаем под НФ вещественные объекты, расположенные на поверхности кристалла. Этот подход идейно близок к концепции трехмерного переходного слоя, за которым мы сохраняем определение «неавтономной фазы», имея в виду невозможность его самостоятельного (отдельного) существования. НФ, благодаря ее неоднородности по нормали к поверхности кристалла и способности изменять свой состав в более широких пределах по сравнению с обычной, автономной фазой, может находиться в локальном равновесии с обеими контактирующими с ней фазами (например, матричным кристаллом и раствором или газом).

Во **второй главе** описаны методика, объекты и методы исследования. Представлены результаты исследования как технологических продуктов (порошковый алюминий, элементное золото, подвергшиеся различным видам обработки) и синтетических образцов (кристаллы пирита, сфалерита), так и природных (минеральных) фаз. Образцы представлены плоскими поверхностями (элементное золото) или кристаллическими многогранниками (сульфиды железа и цинка). После эксперимента и до анализа они хранились либо в эксикаторе, заполненном инертным газом, либо в запаянных стеклянных пробирках (ампулах) с таким же заполнением. Транспортировка образцов предпочтительно осуществлялась в таких ампулах; их вскрывали непосредственно перед внесением образца в спектрометр для анализа поверхности. Спектроскопические исследования синтетических пиритов проведены на свежих образцах, проанализированных в течение минимально возможного времени после их получения. Для анализа методом РФЭС тщательно отбирали кристаллы близкого размера, преимущественно, с естественной огранкой.

Образцы природного пирита отобраны из рудных жил и околорудных метасоматитов на мезотермальном месторождении Зун-Холба (Восточный Саян), эпитеермальных Au-Ag месторождениях Дальнее, Ороц (Северное Приохотье) и Покровское (Амурская область).

Для определения валовых содержаний элементов в растворах и твердых фазах, в основном, применяли метод атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Perkin-Elmer Model 503 (точность на уровне $\pm 5\%$). Для определения ртути применялась атомно-флуоресцентная спектроскопия (прибор P.S.Analytical, точность $\pm 10\%$). В работе применялся также рентгенофазовый анализ, проводившийся непосредственно автором диссертации на приборе ДРОН-7 в СибВАМИ, а также в лаборатории рентгеновских методов анализа ИГХ СО РАН на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{FeK}\alpha$ -излучении с Mn-фильтром и в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с Ni-фильтром. Для диагностики форм нахождения примесей при низких концентрациях применялся метод атомно-абсорбционной спектроскопии термовыхода элемента (ААСТВ). Метод разработан в ИГХ СО РАН В.Л.Таусоном, В.И.Меньшиковым и И.Ю.Пархоменко. Он использует различия в температурах максимума выхода относительно легко летучего элемента из образца (T_{max}), определяемых термической устойчивостью различных химических и фазовых его форм [2], и позволяет диагностировать до 5 основных неорганических форм присутствия микроэлемента в минерале. Анализ поверхности проведен методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и оже - электронной спектроскопии на приборе LAS-3000 фирмы "Riber". Для возбуждения атомов поверхности образцов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода ($\text{Al K}\alpha = 1486,6$ эВ) при токе эмиссии 20 мА и напряжении на трубке 10 кВ. Вакуум в аналитической камере составил $5 \cdot 10^{-10}$ тор. Для калибровки спектров использовали линию углерода C 1s с энергией связи 285 эВ. Для стандартизации спектров применяли линию Au 4f_{7/2} при 84.0 эВ. Спектры обрабатывали по программе, учитывающей нелинейный фон и смешанную Лоренц-гауссовскую форму пиков и площади под пиками, по которым можно оценить атомные концентрации элементов и различных их форм с точностью $\pm 10\%$ отн. Погрешность определения положения пика ± 0.1 эВ. Для анализа методом РФЭС тщательно отбирали кристаллы близкого размера, имеющие преимущественно естественные грани. Оже-спектры регистрировали в дифференциальной форме $dN(E)/dE$ при энергии пучка первичного пучка 2.5 кэВ и напряжении модуляции на внешнем цилиндре анализатора 2.3 В. Для проведения профильного анализа, то есть исследования состава кристалла в глубь от его поверхности, использовали травление кристалла со скоростью порядка 0.1 нм/с с помощью пучка ионов аргона. Оже спектры записывали последовательно, через определённые интервалы времени травления. Использовали стандартные методы обработки спектров для получения качественной и количественной информации по составу поверхности; атомные концентрации элементов рассчитаны по интенсивностям оже-пиков с использованием коэффициентов элементной чувствительности.

Исследования морфологии поверхности выполнены на сканирующем мульти-микроскопе СММ-2000 отечественного производства в режиме атомно-силовой микроскопии в контактной моде. Реже использовался туннельный режим. Программное обеспечение микроскопа позволяет проводить анализ шероховатости и других характеристик поверхности, определять высоту и форму находящихся на ней нанообъектов. Применяли стандартные кантилеверы из Si_3N_4 фирмы Veeco (разработка Park Scientific, США). Радиус закругления сканирующей иглы равен 30 нанометрам, максимальная контролируемая разрешающая способность в плоскости XY около 2,5 нм, по направлению Z – 1,13 нм.

В **третьей** главе приводятся результаты исследования механизмов образования поверхностных нанофаз на частицах дисперсного алюминия. Для этого был выполнен следующий эксперимент. Порошковый алюминий, полученный при температуре расплава 900°C , температуре газа (азот с содержанием не более 0,8 об.% O_2) 600°C , давлении 30 атм, отобрали из первичного пульверизата и рукавного фильтра и отжигали в запаянной кварцевой ампуле при температуре 600°C вместе с различными металлами (Cu, Ag, Mg, W, Si, Al). Продукты, полученные в результате эксперимента, анализировали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Кварцевые ампулы с образцами вскрывали непосредственно перед анализом. Как следует из результатов анализа (табл. 1), после отжига в поверхностном слое алюминия появился азот, по энергии связи отвечающий нитриду металла, т.е. образовалась нитридная оболочка.

Таблица 1. Химический состав поверхности исходных образцов порошкового алюминия и образцов, отожженных в закрытой системе в среде воздуха (температура отжига 600°C).

Обра- зец*	Метал. буфер	Время отжига, ч	Энергия связи фотоэлектронов, эВ				Концентрации элементов, % ат.				
			O 1s	N 1s	Al 2p _{2/3}	Zn 2p	C	O	N	Al	Zn
РФ	-	0	531,5	-	74,3	1021,3	29,0	49,3	-	20,6	1,1
З	-	0	531,3	-	73,8	1021,5	30,2	49,6	-	19,1	1,1
РФ	Cu	1	531,3	396,8	73,7	-	28,8	38,7	9,3	23,2	-
З	Cu	1	531,8	396,6	74,1	-	29,9	46,8	3,5	19,8	-
РФ	Ag	1	531,7	396,5	74,1	-	28,5	41,0	8,7	21,8	-
З	Ag	1	531,2	396,4	74,2	-	32,9	42,1	4,9	20,1	-
РФ	Mg	1	531,4	396,6	73,8	-	36,3	35,9	7,4	20,4	-
З	Mg	1	531,5	396,7	73,8	-	39,0	34,4	6,7	19,9	-

* РФ – дисперсный алюминий из рукавного фильтра (средний размер частиц ~7 мкм); З – Заготовка - дисперсный алюминий из первичного пульверизата (средний размер частиц ~30 мкм).

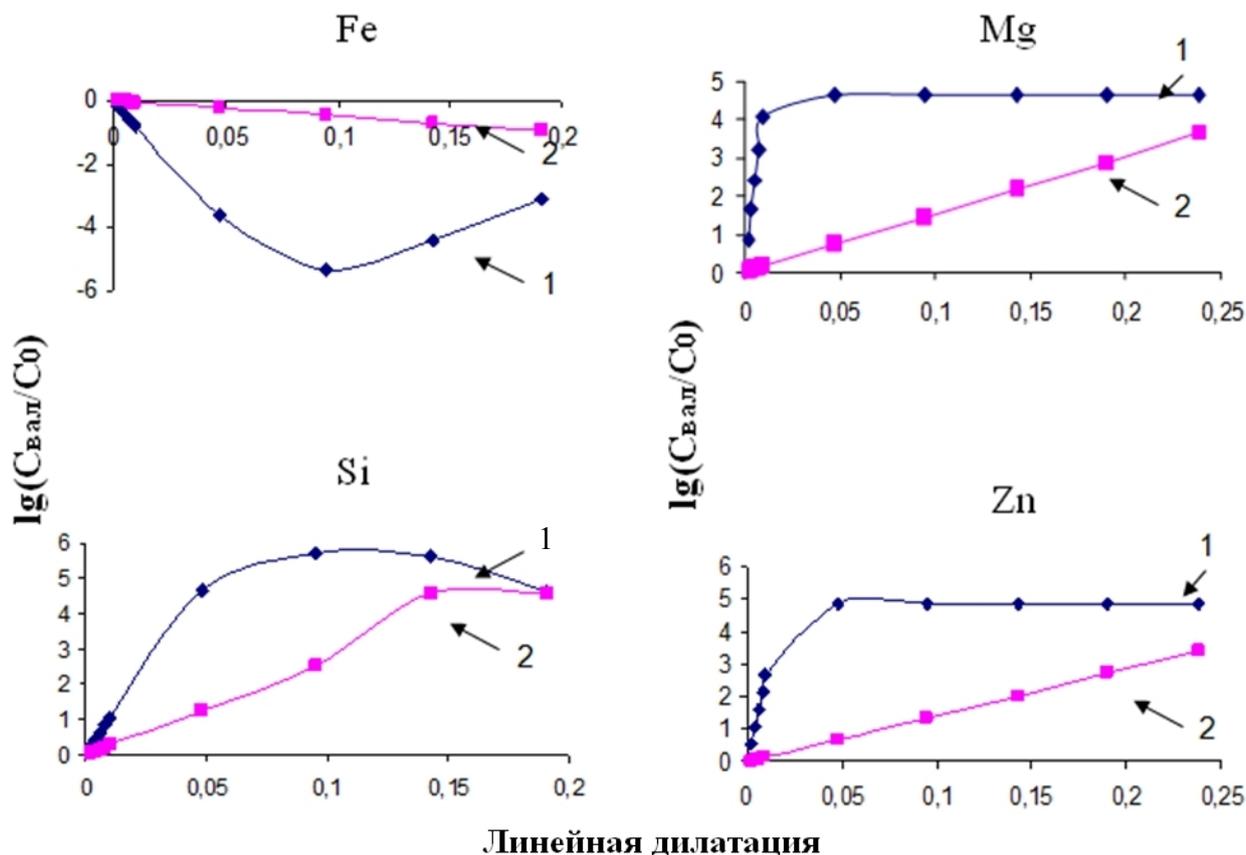
Замечено, что отжиг алюминия в присутствии вольфрама улучшает структуру пленки и способствует образованию наименее напряжённого нитридного покрытия. Это можно объяснить тем, что вольфрам является

катализатором образования нитридной пленки, поскольку способствует образованию азотсодержащих радикалов, взаимодействующих с поверхностью частиц. В таблице 2 приведены количественные характеристики РФЭС пиков, подтверждающие этот вывод. Полуширина пиков в присутствии W меньше, чем в «чистой» системе с Al.

Таблица 2. Количественные характеристики РФЭС-пиков

Образец	Условия получения	Энергия связи, эВ	Полная ширина линии на половине максимума, эВ
а	600°С, 100 ч, Al	396,6	5,00
б	600°С, 100 ч, W	396,7	4,15
в	600°С, 1 ч, W	396,6	4,46
г	600°С, 1 ч, Mg	397,5	5,00

С целью интерпретации экспериментальных данных в рамках концепции "вынужденных" равновесий (ВР) [3] было проведено численное моделирование фазового состава поверхностных многослойных пленок на порошковом алюминии. Ранее было показано, что ВР возможно в двухфазной системе металлическое ядро – однослойная оболочка, представленной нитридом или различными модификациями оксидов алюминия, но для этого требуется высокая степень совпадения атомных структур на межфазной границе [4,5]. Это особенно ярко проявляется на примере оксидов, где микродеформация ядра на границе раздела фаз достигает 20%. Было установлено, что более устойчивыми нанофазами на поверхности алюминия являются оболочки AlN либо α -Al₂O₃. В диссертационной работе рассмотрено ВР в дисперсных псевдоморфных системах, в которых сосуществуют металлическое ядро и тонкие двухфазные оболочки. Внутренняя оболочка представлена нитридом алюминия, а внешняя – α -Al₂O₃. Данные РФЭС и РСМА [6] указывают на наличие в поверхностном слое дисперсного алюминия следующих примесей: Fe, Si, Mg, Zn. Было проверено, могут ли поверхностные фазы AlN и α -Al₂O₃ стабилизироваться примесями, т.е. может ли достигаться ВР при меньших деформациях ядра. В результате моделирования на примере наиболее вероятной комбинации фаз на частицах дисперсного алюминия: Al – AlN - α -Al₂O₃ установлено, какие примесные компоненты накапливаются во внутренней оболочке, а какие – во внешней. Графики (рис. 1) отражают распределение примесных элементов между внутренней и внешней оболочками в зависимости от степени сопряжения оболочек, определяемой линейной дилатацией.



Линейная дилатация

Рис. 1. Распределение примесей во внешней ($\alpha-Al_2O_3$, 1) и внутренней (AlN, 2) оболочках частицы дисперсного алюминия (1 мкм) при максимальном эффекте улавливания примесей (температура – 600°C).

Из результатов расчетов следует, что примесные элементы могут стабилизировать поверхностные фазы при гораздо меньших деформациях системы по сравнению с чистыми фазами. Железо не накапливается ни во внешней, ни во внутренней оболочках. Магний, кремний и цинк, напротив, концентрируются во внешней и внутренней оболочках.

В четвёртой главе показано, что не только легко окисляемые, но и инертные вещества образуют поверхностные наноструктуры. На них возникают фазы, не устойчивые или не существующие в массивном состоянии. При проведении гидротермальных экспериментов в системах с металлическим золотом (~500°C, давление 1 кбар) было обнаружено, что на его поверхности образуются как оксидные, так и сульфидные формы Au(I). Пример такой системы представлен на рис.2. Для него РФЭС показывает наличие существенного химсдвига дублета Au 4f и появление сульфидной (S^{2-}) и дисульфидной (S_2^{2-}) серы на поверхности, что указывает на образование сульфидной НФ золота. Поскольку в массивном состоянии такие фазы при повышенной температуре неустойчивы (в водной среде тем более), наиболее вероятно, что они являются неавтономными фазами.

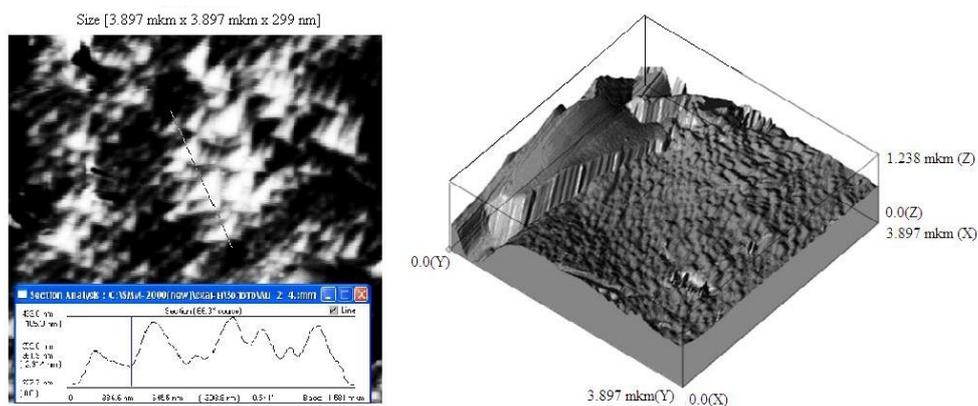


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности золотой фольги. Система Fe-S-Au-NH₄Cl-H₂O при T=465°C и P= 100 МПа (12 сут)

В пятой главе детально изучена НФ на поверхности природного и синтетического пирита. Основные признаки НФ на пирите - присутствие в спектре РФЭС Fe 2p_{3/2} пика ~710 эВ, нередко превосходящего по величине пик двухвалентного низкоспинового железа в структуре пирита (707 эВ), и появление двух дублетов серы 2p, в которых пик 2p_{3/2} располагается соответственно при ~161 эВ (S²⁻) и ~163 эВ (S₂²⁻) (Рис. 3).

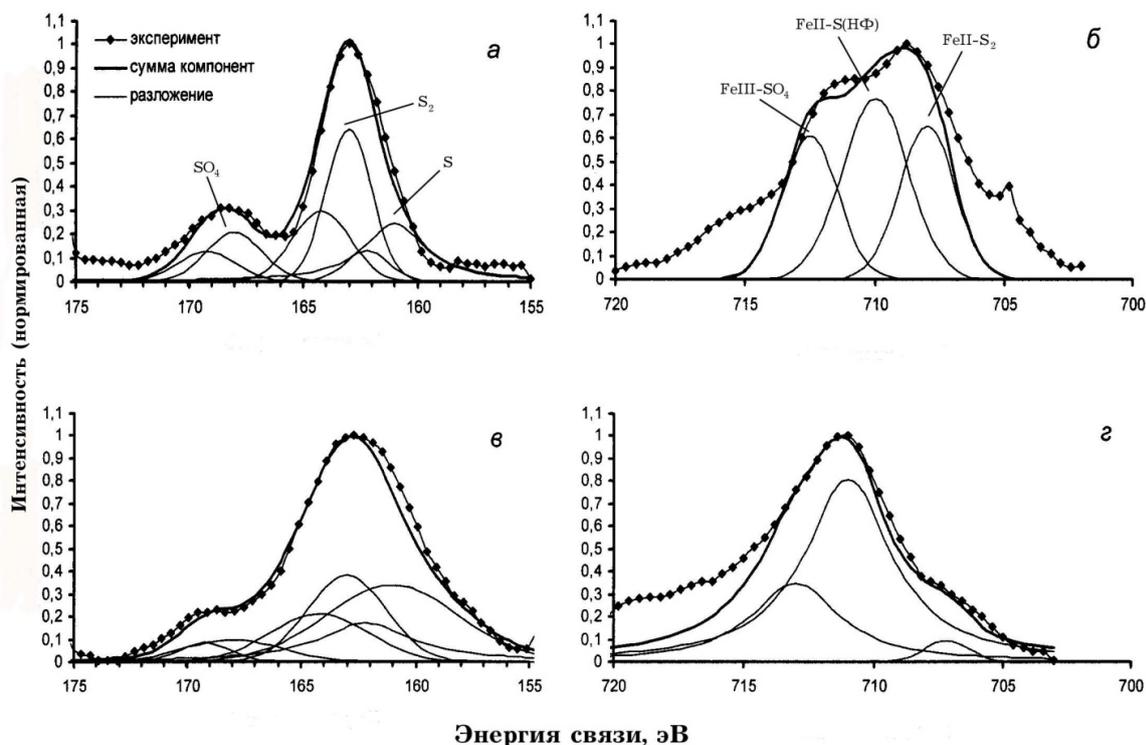


Рис. 3. РФЭС – спектры серы 2p и железа 2p_{3/2} кристаллов пирита, полученных в поле пирита (а,б) и в поле пирит+пирротин (в,г) в гидротермальных условиях (10 %-ный раствор NH₄Cl) при 400°C и давлении 100 МПа.

Отмечено, что при понижении летучести серы и появлении пирротина увеличивается отношение S/S_2 и пик FeII-S(НФ) ~ 710 эВ становится преобладающим в спектре Fe $2p_{3/2}$.

Наличие нестехиометрического слоя на поверхности кристаллов пирита связано с присутствием двух форм серы – моно- и дисульфидной, что определенно указывает на существование на поверхности неавтономной фазы переменного состава, подобной пирротину, но с большими вариациями состава в сторону FeS_2 . По данным табл. 3, доля Fe, связанного в неавтономную фазу, в системе Fe-Zn-S составляет 42 – 68%, почти столь же высока она в системах с As (30 – 49%), хотя в них и не появляется собственная фаза мышьяка, и, наконец, в “чистых” системах эта доля незначительна (0 - 18%). Не наблюдается сколько-нибудь устойчивой корреляции НФ с долей окисленных форм серы в поверхности.

Таблица 3. Доля Fe неавтономной фазы и суммарная доля окисленных форм серы в поверхности синтетических кристаллов пирита.

	Ру в многофазных системах	Ру в системе с As	Ру в “чистой” системе	Ру “чистый” в ассоциации с S^0
Доля Fe (НФ)	0.42 – 0.68	0.3 – 0.49	0 – 0.16	0 – 0.18
Доля окисленных форм S	0.1 – 0.21	0.06 – 0.46	0.03 – 0.18	0.13 – 0.32

Состав и свойства неавтономных фаз отличаются для пиритов месторождений различного генезиса. Для мезотермального кварц-сульфидного месторождения они близки к пирротиноподобной неавтономной фазе, обнаруженной на синтетических гидротермальных пиритах и содержащей дополнительный анион сульфит, а для эпитеpmальных Au-Ag месторождений – к сульфид-дисульфид-сульфатным композициям, в которых присутствует трехвалентное железо. Поглощение такой фазой примесных элементов, в том числе благородных металлов, может происходить за счет стабилизации в ее структуре кластерных образований с Fe^{3+} и SO_4^{2-} . Неустойчивость процесса кристаллизации в эпитеpmальных условиях может вызывать образование двухуровневой наноструктуры (рис.4) вследствие структурирования вицинальных поверхностей в систему упорядоченных доменов и образования неавтономных “предфаз”. Подобные системы могут стабилизироваться за счет избыточного растворения примесей или перехода поверхностного слоя в другое фазовое состояние (вследствие процесса, подобного полиморфному превращению). Двухуровневая структура на пирите концентрирует такие элементы как Au, Ag, K, Tl. Находясь в состоянии упругой деформации на поверхности FeS_2 ,

поверхностные домены могут повышать свою устойчивость за счет избыточного растворения как катионных (K^+ , Ag^+ , Au^+ , ...), так и анионных примесей (SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , ...), или перехода в другое фазовое состояние (пирротиноподобную НФ). Таким образом, эффект концентрирования микропримесей НФ проявляется и в природных системах.

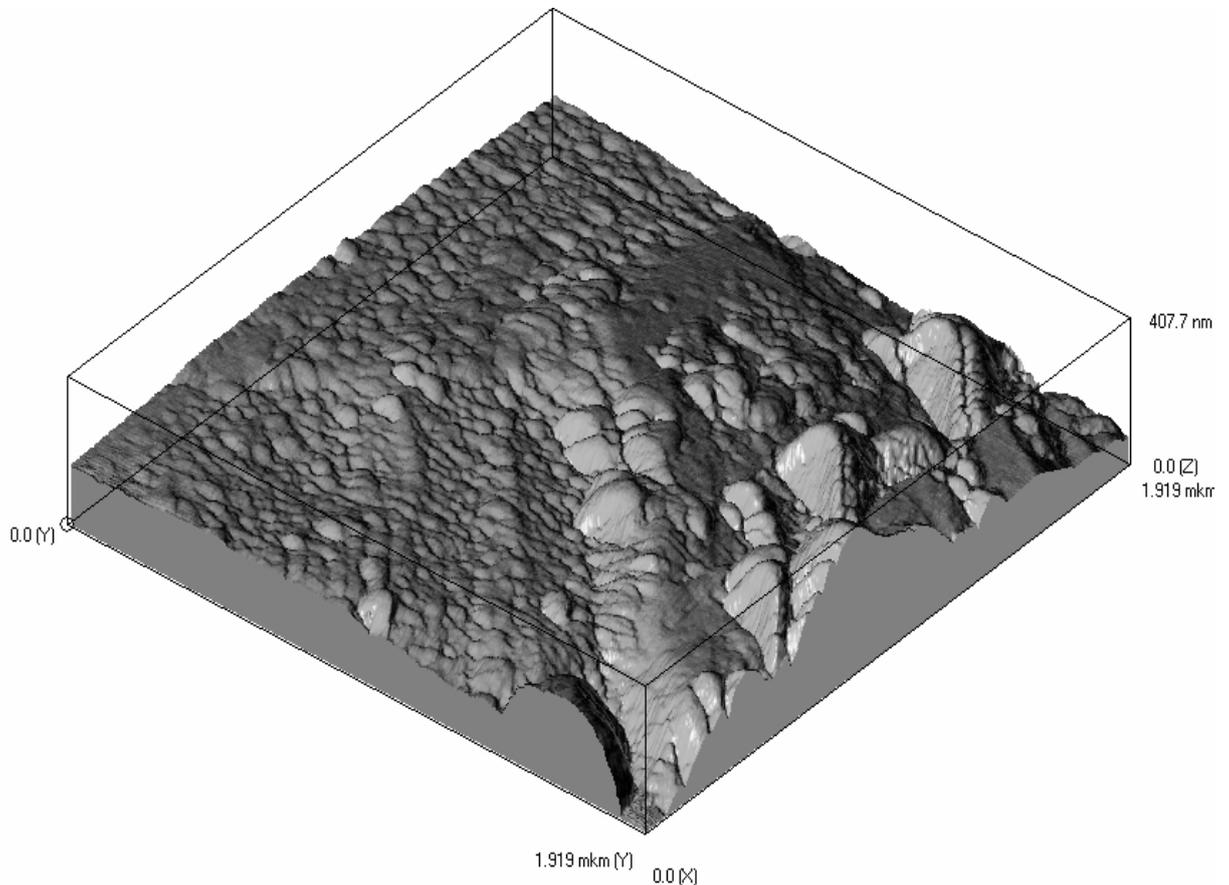


Рис. 4. Трехмерное изображение в атомно-силовом микроскопе поверхности кристалла пирита из эпитермального Au-Ag месторождения Ороч, Сев. Приохотье. Двухуровневая иерархическая структура НФ.

В **главе 6** на примере сфалерита показано, что присутствие неавтономных фаз может являться одной из важных причин нанофрагментации кристаллических поверхностей, появления на них фрактальных структур (рис. 5).

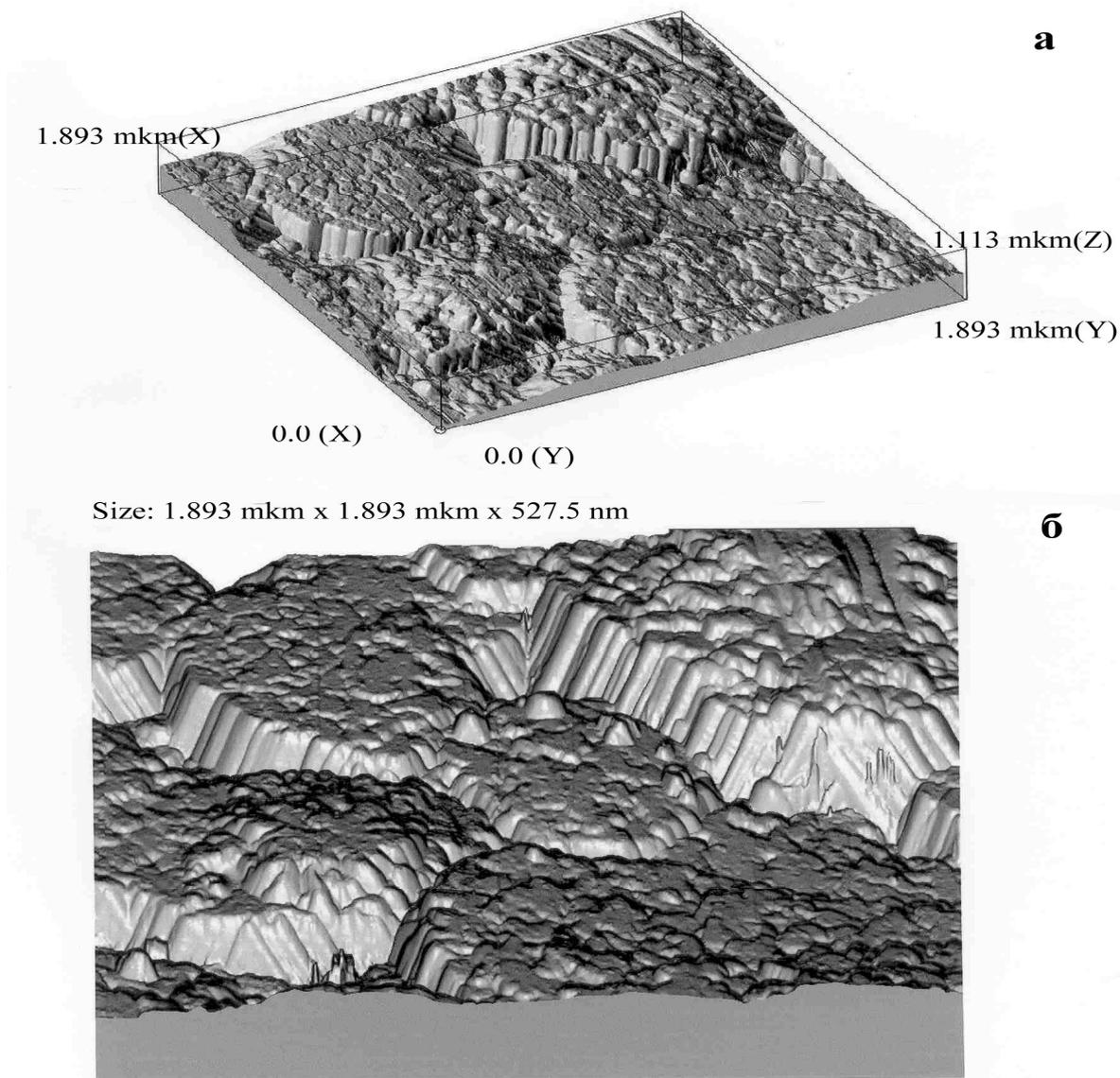


Рис. 5. Морфология поверхности грани кристалла сфалерита синтезированного методом температурного перепада при 400°C и давлении 1 кбар в присутствии примесных элементов

Данные фрактальные структуры возникают вследствие нанокристаллитного роста кристалла в условиях существования поверхностной НФ. Повышенные содержания примесных элементов (Cd и Hg в сфалерите) фиксируются на поверхности кристаллов, полученных при относительно низких летучестях серы, для которых характерно максимальное развитие НФ. Содержание Cd в поверхности значительно превышает объемное (на порядок величины) и коррелирует с содержанием Cl, что подтверждает возможность образования сульфоксихлоридной НФ, поглощающей избыточный Cd (рис.6). Согласно данным РФЭС и ОЭС, в составе НФ могут присутствовать сульфат, дисульфид и хлорид-ионы.

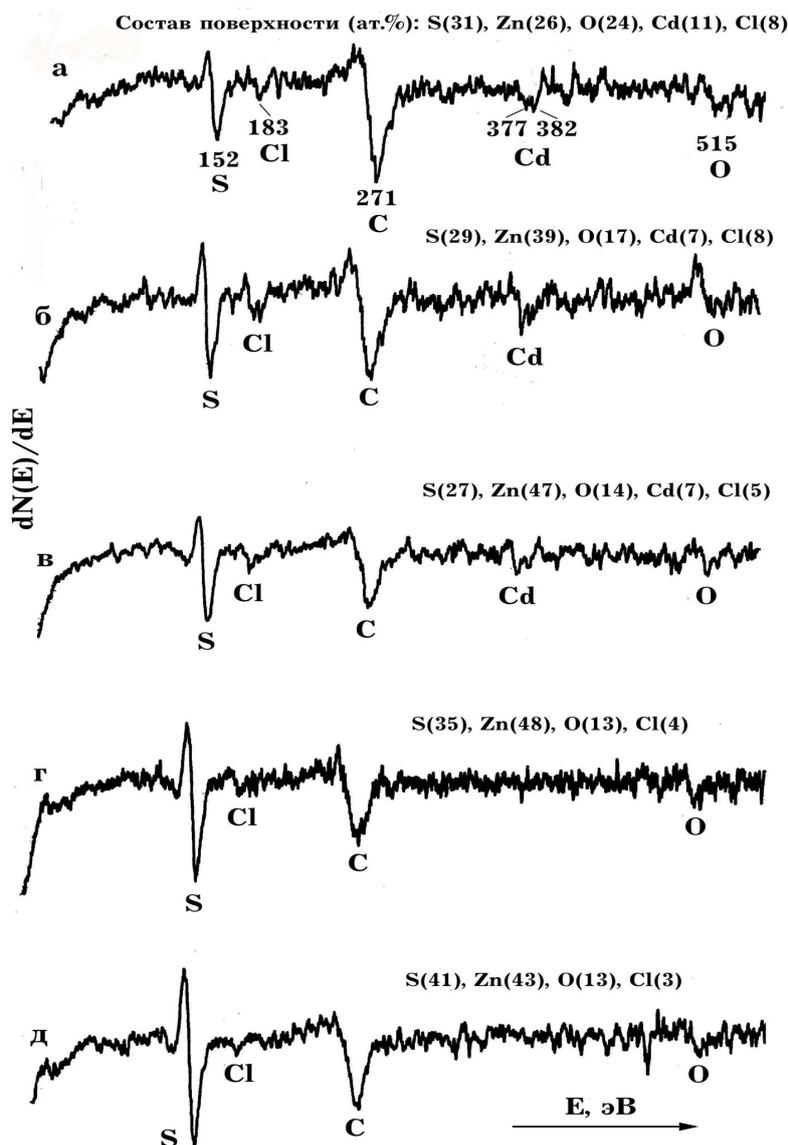


Рис. 6. Оже-электронные спектры сфалерита при ионном травлении Ar^+ в течение 10 мин каждое (а-д, полное время 50 мин примерно соответствует глубине 300 нм).

Фрактальный рост может рассматриваться как реакция на вынуждающий фактор, блокирующий реакцию восстановления сульфата, которая лимитируется неавтономной фазой. Ее устойчивость в отсутствие перехода к сосуществующей автономной фазе (например, пириту) вызывает блокировку питания. Рост на грани происходит на многих центрах, причем нанокристаллиты имеют искаженные формы вследствие округления неравновесных граней. Представляется возможным, что активные центры роста на поверхности блокируются именно НФ, а не атомами примеси, как обычно считают, поскольку атом примеси несоизмерим по величине даже с микроскопическим холмиком роста, а латеральный размер НФ – соизмерим.

Выводы

1. Методами рентгеновской фотоэлектронной и оже-электронной спектроскопии, сканирующей зондовой микроскопии показано, что естественная поверхность гидротермального пирита, как синтетического, так и природного, химически модифицирована по сравнению с объемом кристалла в неавтономную фазу толщиной до ~ 500 нм переменного состава, подобную пирротину, но с большими вариациями состава в сторону FeS_2 . Это позволяет говорить о субмикронном (нанометровом) масштабе поверхностной неоднородности минеральных и неорганических кристаллов. НФ способна включать в свой состав примесные элементы и окисульфидные компоненты (сульфит-, сульфат-, тиосульфат-ионы). НФ отражает условия роста кристаллов в отношении двух основных факторов – чистоты системы (наличия дополнительных фаз, в том числе виртуальных, то есть потенциально возможных фаз примесных элементов) и летучести серы (влияющей на отношение S/S_2 в поверхности и состав сульфоксианионов).

Состав и свойства неавтономных фаз отличаются для пиритов месторождений различного генезиса. Для мезотермального кварц-сульфидного месторождения они близки к пирротиноподобной неавтономной фазе, обнаруженной на синтетических гидротермальных пиритах и содержащей дополнительный анион сульфит, а для эпитеермальных Au-Ag – к сульфид-дисульфид-сульфатным композициям, в которых присутствует трехвалентное железо. Для золоторудного месторождения углеродистой формации характерно большее развитие сульфит-иона.

2. Обнаружение сульфидных неавтономных фаз золота на поверхности элементного Au при достаточно высоких параметрах температуры и давления (465°C , 1 кбар) ставит вопрос о существовании в природе, в рудных месторождениях, химических форм золота, отличных от самородного Au(0). Полученные результаты демонстрируют пример существования нестабильных “в объеме” при заданных термодинамических условиях фаз, устойчивых в состоянии поверхностных наноразмерных НФ, что кардинально меняет сложившиеся представления о возможных химических и фазовых формах элементов в реальных минеральных системах.

3. Обнаружена нанофрагментация поверхности кристаллов вследствие образования НФ в присутствии элементов-примесей. Наблюдаемые с помощью АСМ иерархические фрактальные структуры на кристаллах пирита и сфалерита являются, по видимому, следствием нанокристаллитного роста в условиях существования поверхностной НФ. Наибольшее развитие на сфалерите такие структуры получают при летучести серы $\sim 10^{-4}$ бар вблизи границы с пиритом, появление которого в качестве отдельной (автономной) фазы приводит к исчезновению НФ и гладкой поверхности с довольно низкой шероховатостью (5-20 нм). Возможно, неавтономные фазы регулируют ростовые микропроцессы, которые выбирают подмножества микро- и наноструктур, на которых они происходят.

4 Прямые методы (РФЭС, ОЭС) установлено значительное обогащение поверхности кристаллов сфалерита по сравнению с их объемом примесями Hg и Cd (до 50 и 9 крат соответственно). Для пирита поверхностное обогащение Hg может достигать 9 000 раз. Химические формы нахождения кадмия и ртути на поверхности сфалерита Cd(II) и Hg(II), тогда как на сосуществующем с ним пирите ртуть присутствует в форме Hg(I) (Hg^+ или Hg_2^{2+}). Таким образом, не только несовместимые, но и кристаллохимически совместимые элементы могут испытывать обогащение в пределах зоны развития поверхностных неавтономных фаз ($\leq \sim 0,5$ мкм). Повышенные содержания Cd и Hg фиксируются на кристаллах, полученных при относительно низких летучестях серы ($10^{-6,8} - 10^{-7,6}$ бар), для которых характерно наибольшее развитие НФ. В составе этих фаз могут присутствовать сульфат, дисульфид и хлорид-ионы.

Цитируемая литература

1. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
2. Таусон В.Л., Меньшиков В.И., Пархоменко И.Ю. Диагностика форм нахождения свинца в минеральном веществе методом термической атомно-абсорбционной спектроскопии // Геология и геофизика. – 2000. – Т.41, № 8. – С. 1124-1130.
3. Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твёрдого тела. – М.:ГЕОС, 1997. – 500 с.
4. Таусон В.Л., Акимов В.В., Белозёрова О.Ю., Скитина В.В. и др. Основные закономерности формирования структуры и химического состава частиц порошкового алюминия, полученного методом газового распыления расплава // Электротехнология легких металлов: сб. науч. тр. / ИркАЗ-СУАЛ, ОАО «СибВАМИ». – Иркутск, 2004. – С.107-117.
5. Липко С.В., Таусон В.Л., Акимов В.В. и др. Поведение элементов-примесей в порошковом алюминии // Цветная металлургия. – 2006. – № 4. – С. 13-19.
6. Скитина В.В., Акимов В.В., Таусон В.Л., Черных А.Е. Распределение химических элементов в квазиоднородных пылегазовых смесях (на примере газового диспергирования расплава алюминия) // Докл. РАН. – 2003. – Т.390, №4. – С.495-498.

Основное содержание диссертации изложено в работах

1. Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пархоменко И.Ю., Меньшиков В.И., Липко С.В., Пастушкова Т.М. Распределение химических форм тяжелых металлов (Hg, Cd, Pb) между пиритом и гидротермальным раствором // Геохимия. – 2010. – № 6. – С. 651-656.
2. Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Липко С.В., Лустенберг Э.Е., Пархоменко И.Ю., Пастушкова Т.В., Логинов П.Б., Логинов Б.А. Распределение тяжёлых металлов (Hg, Cd, Pb) между сфалеритом и гидротермальным раствором и типохимизм

- поверхности сфалерита (данные РФЭС, ОЭС, АСМ) // Геохимия. – 2010. – № 1. – С. 101-112.
3. Tauson V.L., Lipko S.V., Shchegolkov Yu.V. Surface nanoscale relief of mineral crystals and its relation to nonautonomous phase formation // Crystallography Reports. – 2009. – Vol. 54, No 7. – P. 1219–1227.
4. Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е., **Липко С.В.** Типохимизм поверхности гидротермального пирита по данным электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. II. Природный пирит. // Геохимия. – 2009. – № 3. – С. 245-258.
5. Таусон В.Л., Немеров В.К., Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., **Липко С.В.**, Будяк А.Е. Парагенетические отношения пирита, углерода и золота на месторождении Сухой Лог и типоморфизм поверхности пирита // Докл. РАН. – 2009. – Т. 426, № 4. – С. 528-532.
6. Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., **Липко С.В.**, Кравцова Р.Г., Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е. Неавтономная нанофаза на поверхности гидротермального пирита и её геохимическое значение // Докл. РАН. – 2009. – Т. 423, № 6. – С. 801-806.
7. Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Лустенберг Э.Е., **Липко С.В.**, Пархоменко И.Ю. Типохимизм поверхности гидротермального пирита по данным электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. I. Синтетический пирит. // Геохимия. – 2008. – № 6. – С. 615-628.
8. Щегольков Ю.В., Таусон В.Л., Медведев А.Я., Почкунина М.В., Иванова Л.А., **Липко С.В.** Взаимодействие поверхности элементарного золота с флюидами – ключ к пониманию механизмов переконденсации и мобилизации золота в эндогенных и экзогенных условиях // Докл. РАН. – 2007. – Т. 412, № 6. – С. 810-813.
9. **Липко С.В.**, Таусон В.Л., Акимов В.В., Зельберг Б.И., Книжник А.В. Поведение элементов-примесей в порошковом алюминии // Цветная металлургия. – 2006. – № 4. – С.13-19.
10. Таусон В.Л., Логинов Б.А., Акимов В.В., **Липко С.В.** Неавтономные фазы как потенциальные источники некогерентных элементов // Докл. РАН. – 2006. – Т. 406, № 6. – С.806-809.
11. **Lipko S.V.**, Tauson V.L., Akimov V.V., Veselkov V.V., Zelberg B.I. Behaviour of impurity elements in powder aluminium // Surfaces and Interfaces in Nanostructured Materials II. Proc. Symposium TMS 2006. (The Minerals, Metals and Material Soc.). – San Antonio, Texas, USA: Publication of TMS, 2006. – P. 69-78.

Подписано в печать 12.10.10. Формат 210x147 1/16.
Бумага писчая белая. Печать RIZO .Усл.печ.л.1.6.
Отпечатано в типографии ИП Овсянников А.А.
Тираж 100 экз.
Заказ № 78