

На правах рукописи

СМАГУНОВ Николай Владимирович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ И ПРЕДЕЛОВ ВХОЖДЕНИЯ ЗОЛОТА
В МИНЕРАЛЫ И НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Иркутск – 2007

Работа выполнена в Институте геохимии им. А.П.Виноградова
Сибирского отделения Российской Академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук
Таусон Владимир Львович.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Смирнов Геннадий Иванович
кандидат химических наук, с.н.с.
Хайкина Елена Григорьевна

Ведущая организация: Институт химии и химической
технологии СО РАН, г. Красноярск

Защита состоится « 29 » мая 2007 г. в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 при Иркутском государственном университете по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, ИГУ, химический факультет, к.430.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГУ.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 664003, г.Иркутск, ул. К. Маркса, 1, Иркутский государственный университет, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.074.03 Скорниковой С.А.

Автореферат разослан « ____ » апреля 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, к.х.н., с.н.с.

Скорникова С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Анализ мировой литературы по распределению золота в минералах и других неорганических кристаллах показывает, что несмотря на применение современных методов анализа, включая микропучковую технику, до сих пор не ясно, в каком состоянии оно находится: малые («невидимые») частицы золота в элементарном состоянии, образования коллоидного размера, кластеры с менее чем 100 атомами или же истинные твердые растворы. Причина, вероятно, состоит в том, что золото (как и другие благородные металлы) распределено в матрице кристалла-хозяина крайне неоднородно. Неоднородность нередко проявляется в масштабах нескольких единиц или десятков нанометров, что позволяет говорить о ее субмикроскопическом характере.

Нанокристаллы или нанофазы обладают особыми физико-химическими свойствами: к ним «напрямую» неприменим традиционный физико-химический анализ, основанный на определении валового содержания конкретного микроэлемента в кристаллических фазах и реставрации по полученным данным Р,Т- условий минералообразования или химического состава растворов в гидротермальных процессах. Решение этой проблемы требует разработки специальных теоретических, экспериментальных и аналитических подходов, которые позволили бы учесть разные (в соответствии с механизмами образования) формы нахождения микроэлемента.

Адекватной данному случаю является концепция эндокриптии микроэлементов, то есть вхождение микроэлементов в структуры неорганических кристаллов и минералов с помощью присущих им дефектов [1, 2]. На ее основе можно корректно решать задачи определения форм нахождения элементов в реальных кристаллах, характеризующихся определенной плотностью и типами структурных дефектов. Это позволяет устанавливать причины, механизмы и условия вхождения микроэлемента в кристаллические матрицы, а также исследовать роль различных форм нахождения элемента в процессах его рассеяния и концентрирования в различных фазах как в лабораторных, так и в природных системах.

Цель и задачи исследования. Цель работы заключается в получении информации о механизмах и пределах вхождения (ПВ) золота в кристаллические структуры нескольких основных минералов-носителей. Для этого необходимо решение следующих задач:

1. Изучить формы и предел вхождения золота в гринокит (α -CdS) для использования его в качестве минерала сравнения.
2. Проанализировать процессы разделения золота между минеральными фазами и на основе принципа фазового соответствия (ФС) оценить пределы вхождения равномерно распределенной (структурной) формы золота в пирит (FeS_2), магнетит (Fe_3O_4), стехиометрический пирротин (FeS) и галенит (PbS).
3. Установить механизмы поглощения золота реальными кристаллами.

Научная новизна работы.

1. Для изучения форм, пределов и механизмов вхождения золота в неорганические кристаллы и минералы предложен подход, основанный на использовании метода статистических выборок аналитических данных для монокристаллов (СВАДМ) в сопряжении с методами гидротермальной термоградиентной сокристаллизации фаз в присутствии элементов-«проводников» Au и атомно-абсорбционного анализа полученных кристаллов. Данный подход открывает уникальную возможность для изучения вхождения микропримеси золота в реальные неорганические и минеральные кристаллы.

2. Обоснована особенность кристаллохимии золота, состоящая в его сильной тенденции к эндокриптии.

3. Получены количественные данные по пределам вхождения Au в кристаллы стехиометрического пирротина, нестехиометрического пирротина, галенита и магнетита; обоснована роль точечных дефектов (металлических вакансий) в поглощении примеси золота сульфидами кадмия и свинца.

4. Показана возможность поглощения реальными кристаллами микроэлементов путем их включения в составы поверхностных неавтономных фаз.

Практическая значимость. Полученные в работе оценки структурной составляющей золота в сульфидах и магнетите позволяют определить перспективность и экономическую состоятельность конкретной технологии переработки золотосодержащих руд с учетом специфики их минерального состава. Кроме того, эта информация нужна для добычи и переработки золоторудного минерального сырья, поскольку вводит в круг потенциальных источников золота такие ранее не учитываемые минеральные объекты как PbS и Fe_3O_4 .

Выявленные особенности образования поверхностных неавтономных фаз и условия их термодинамической устойчивости могут быть использованы при разработке технологии получения наноструктурированных

поверхностных образований для улучшения функциональных свойств неорганических материалов (сорбентов, катализаторов и др.).

Результаты исследования могут быть использованы для создания синтетических стандартных образцов с равномерно-распределенным и достаточно высоким содержанием золота в определенной форме нахождения.

По теме диссертации в период с 1996 по 2006 гг. Российским фондом фундаментальных исследований были поддержаны 4 проекта, в одном из которых (№ 00-05-64577) автор выступал в качестве руководителя, а в трех других (№№ 96-05-64644, 04-05-64201, 04-05-64478) - как исполнитель. В качестве исполнителя автор принимал участие в Интеграционных проектах РАН (№№ 6.4.1 и 96), а также в проектах по Приоритетным направлениям СО РАН (№№ 26.3.8, 7.5.2.2).

На защиту выносятся:

1. Подход, основанный на использовании метода СВАДМ в комплексе с изучением фазового соответствия при гидротермальной термоградиентной сокристаллизации фаз в присутствии элементов-«проводников» золота и атомно-абсорбционным (с электротермической атомизацией) анализом полученных кристаллов.

2. Значения пределов вхождения (ПВ) золота в кристаллы PbS ($2,4 \cdot 10^{-2}$ мас.% при 500°C), Fe_3O_4 ($1,2 \cdot 10^{-2}$ мас.%, 450°C), FeS ($2,5 \cdot 10^{-3}$ мас.%, 450°C), CdS ($1 \cdot 10^{-3}$ мас.%, 450°C).

3. Факт присутствия на поверхности кристаллов пирротина, в пределах ~ 100 - 300 -нанометрового окисленного слоя, неавтономных фазовых образований, характеризующихся дефицитом металлов (по сравнению с объемом кристалла) и наличием связей S-S, S-O, и возможности поглощения микроэлементов реальными кристаллами путем их включения в составы неавтономных фаз.

4. Уточненные пределы вхождения Au в сульфидные кристаллы, которые примерно на 2 порядка превышают их «истинные» изоморфные емкости.

5. Положение о том, что предельная концентрация золота в кристаллах минеральных веществ зависит от их кристаллохимических особенностей и геохимических параметров среды, прежде всего, от температуры и летучести серы в системе.

Личный вклад автора. Автор проводил эксперименты, участвовал в анализе их продуктов и обсуждении полученных данных. Принадлежность представленных в работе материалов лично соискателю или авторским

коллективам с его непосредственным участием признана всеми соавторами и научным руководителем.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации доложены и обсуждены на IV международном симпозиуме по проблемам прикладной геохимии (Иркутск, 1994); Российской конференции «РФФИ в Сибирском регионе. Земная кора и мантия» (Иркутск, 1995); II международном Сибирском геоаналитическом семинаре (Иркутск, 2001); Всероссийской конференции посвященной 10-летию РФФИ «Геология, геохимия и геофизика на рубеже XX и XXI веков» (Иркутск, 2002); на X национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 2002); Ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2003, 2004); международной научно-практической конференции «Проблемы рудных месторождений и повышение эффективности геологоразведочных работ» (Ташкент, 2003); международном совещании «Плаксинские чтения-2004» (Иркутск, 2004).

Основное содержание работы изложено в 31 публикации, в том числе 11 статьях в центральных российских академических журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы (129 наименований). Работа изложена на 134 страницах печатного текста, содержит 12 рисунков и 26 таблиц.

Благодарности. Автор искренне благодарен за всестороннюю помощь и поддержку научному руководителю д.х.н. Владимиру Львовичу Таусону и к.х.н. В.В. Акимову. Автор глубоко признателен Т.М. Пастушковой за участие в очень трудоемкой аналитической части работы, Ю.В. Щеголькову за содействие в исследованиях методами спектроскопии поверхности, О.Ю. Белозеровой и В.Г. Баранкевичу за помощь с электроннозондовыми микроанализами, А.Н. Сапожникову за выполнение рентгенофазового анализа образцов, сотрудникам лаборатории экспериментальной геохимии ИГХ СО РАН и ООО «Сибтепломонтаж-сервис» за техническую помощь в оформлении работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе рассмотрена проблема состояния форм золота в природных минералах и синтетических кристаллах. Показано, что принимаемая обычно классификация форм золота – металлического золота (самородного в виде золотин, твердых растворов и интерметаллидов),

собственных фаз золота (сульфида, теллурида, арсенида и, возможно, оксида) и тонкодисперсной формы (золотосодержащие субмикронные и наночастицы), не отражает в полной мере механизмов вхождения золота в минералы. Обосновывается необходимость выделения структурно связанной формы золота в отдельный объект исследования. При этом показано, что теоретической основой для ее изучения могут служить концепция эндокрипции [2] и принцип фазового соответствия [3]. Концепция эндокрипции микроэлементов (МЭ) объясняет формы и механизмы вхождения МЭ в реальные кристаллы, обладающие конкретным типом структурных дефектов, а принцип фазового соответствия дает основу для количественных оценок пределов вхождения.

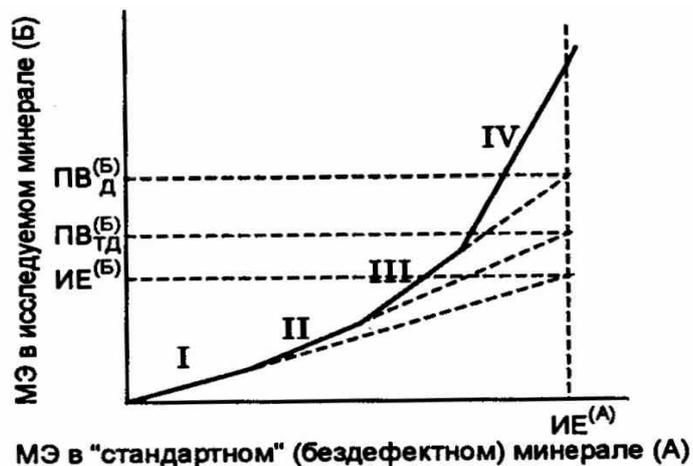


Рис. 1. Схематическое представление распределения микроэлемента между «стандартным» (условно бездефектным) кристаллом и исследуемым кристаллом, содержащим несколько типов дефектов кристаллической структуры, при возрастающей концентрации микроэлемента в системе (по [1]).

Формы микроэлемента: I – истинно изоморфная, II – связанная с точечными дефектами, III – связанная с дислокационными дефектами, IV – сорбционная (неструктурная). ИЕ – изоморфная емкость, $ПВ_{ТД}$ – предел вхождения при участии точечных дефектов (тепловых и конституционных вакансий, междоузельных атомов), $ПВ_{Д}$ – предел вхождения при участии дислокационных дефектов.

В соответствии с принципом ФС, химический потенциал золота должен быть одинаковым во всех сосуществующих в рассматриваемой системе фазах (в случае гидротермальных систем - в растворе и совместно растущих из него твердых фазах). Следовательно, если в одной из твердых фаз точно известна форма нахождения примесного компонента (например, изоморфная), и она остается доминирующей при изменении концентрации данного компонента в системе, то эту фазу удобно рассматривать как фазу (минерал) сравнения, по которой определяется химический потенциал

компонента в системе. Контролировать химический потенциал можно было бы и по составу флюидной фазы, но на практике осуществить это очень сложно, а иногда и невозможно, поскольку пришлось бы определять состав флюида *in situ*, во время роста твердых фаз и при P,T-параметрах гидротермального процесса. Гораздо проще и надежнее использовать минерал сравнения, состав которого не изменится после быстрого охлаждения системы и отразит концентрацию микроэлемента во флюидной фазе.

Общий вид зависимости концентрации примесного компонента в исследуемой фазе, в которой не известны ни формы, ни пределы вхождения примеси, по отношению к его содержаниям в минерале сравнения представлен на рис. 1. Пунктирными линиями показана зависимость предела вхождения МЭ от механизма его вхождения в исследуемый минерал по отношению к минералу сравнения.

Кроме того, рассмотрены основные факторы, влияющие на вхождение золота в минералы и синтетические кристаллы. Заканчивается данная глава кратким обсуждением постановки задач экспериментального исследования форм и пределов вхождения золота в кристаллические фазы.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных и аналитических методов исследования, использованных в работе.

Кратко охарактеризована техника гидротермального термоградиентного синтеза кристаллов. Приведена квалификация использованных в экспериментах химических реактивов.

Методологически экспериментальная часть работы основывается на следующих принципах.

1. Использование гидротермальной сокристаллизации фаз в присутствии, так называемых элементов-«проводников» золота (ЭПЗ), которые имеют с ним генетическое родство и участвуют в его транспорте в форме совместных комплексов. Их список, в принципе не ограничивается отдельными элементами, такими как As и Se, но может включать и формальные элементы, комплексообразующие золото лиганды (HS^- и др.), которые повышают растворимость золота во флюидной фазе и способствуют насыщению им как флюида (раствора), так и сосуществующих с ним твердых фаз.
2. Использование принципа фазового соответствия и концепции минерала (фазы) сравнения.
3. Использование анализа отдельных кристаллов на содержание золота для разделения форм нахождения элемента по статистическим характеристикам его распределения между кристаллами (метод СВАДМ).

4. Применение высокочувствительного и достаточно точного метода анализа кристаллов – атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией элемента (ААС-ЭТА).

Детально рассмотрены особенности применения метода ААС-ЭТА при определении Au в растворах и твердых образцах, а также методы спектроскопии поверхности (Оже-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)), применяемые при изучении поверхностных (сорбционных) форм элементов. Для ААС-ЭТА дана оценка предела обнаружения золота, правильности анализа и влияния условий разложения проб на погрешность анализа. Для этой цели применен специальный «микростандарт» с однородным распределением элемента. В итоге показано, что при правильной организации процедуры анализа его метрологические характеристики в случае отдельных кристаллов фаз вплотную приближаются к принятым для метода ААС-ЭТА: предел обнаружения – $2 \cdot 10^{-8}$ мас.%, погрешность анализа - ± 10 % отн.

Основное внимание уделено обоснованию технологии разделения форм золота по методу статистических выборок аналитических данных для монокристаллов (СВАДМ). Принципиальная схема данной технологии приведена на рис. 2.

Метод статистических выборок аналитических данных (СВАДМ)

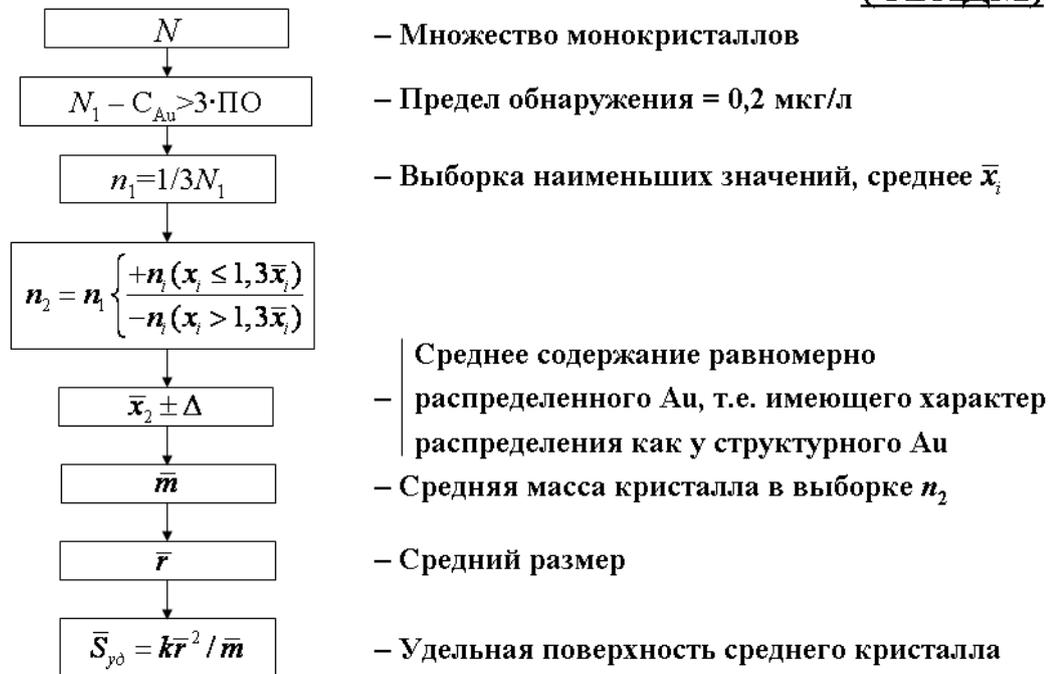


Рис. 2. Принципиальная схема разделения форм золота и выделения структурной формы по методу СВАДМ.

Процедура СВАДМ состоит из нескольких этапов.

1. Из множества N кристаллов (обычно $N=20$), в которых содержания Au установлены достоверно, т.е. превышают предел обнаружения минимум в 3 раза, выделяется выборка n_1 наименьших значений, составляющих 1/3 полной выборки.

2. Определяется среднее содержание Au (\bar{x}_1) из n_1 , после чего выборка дополняется значениями, которые могут относиться к структурной форме на основании 20%-ного коэффициента вариации (эмпирически установленная величина) с учетом 10%-ной погрешности определения.

3. Для новой выборки (n_2) находится среднее \bar{x}_2 и погрешность $\pm\Delta$, которая рассматривается уже как аналитическая погрешность метода определения структурной составляющей примеси Au.

4. Необходимо отделить часть равномерно распределенной примеси элемента, маскирующей структурную форму и появляющейся в результате сорбции элемента или его соединений на поверхности кристаллов, т.е. отделить составляющую, пропорциональную удельной поверхности кристалла. Структурная составляющая примеси Au может быть выделена путем экстраполяции кривой зависимости \bar{x}_2 от величины удельной поверхности в область низких ее значений (строго говоря – к нулевой удельной поверхности, т.е. к условно бесконечному кристаллу).

Достоверность данного метода была подтверждена результатами анализа кристаллов пирита разного размера, синтезированных в одном опыте в присутствии золота (средние эффективные диаметры от 0,4 до 3 мм), а также при изучении форм золота в кристаллах Ag_2S прямым методом – РФЭС (гл. 4). Метод подтвердил свою состоятельность и при определении структурной формы золота в образцах природного пирита.

В третьей главе приведены результаты экспериментальных исследований форм и пределов вхождения золота в сульфидные минералы (пирит, пирротин, галенит) и магнетит. При этом были изучены следующие системы: $\text{CdS-Fe}_{1-x}\text{S-Au}$, CdS-PbS-Au , $\text{CdS-FeS-Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ в присутствии ЭПЗ – As и Se.

В большинстве гидротермальных опытов средой роста служил 10%-ный раствор NH_4Cl , температура в зоне роста составляла 450 либо 500°C, давление – 100 МПа (1 кбар). Продолжительность эксперимента составляла 12 сут, из которых первые 3 сут поддерживали изотермический режим для гомогенизации материала шихты. В качестве фазы сравнения использовали сульфид кадмия CdS (гринокит).

В серии специальных опытов в системе $\text{CdS-Fe-S-As(Se)-Au-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ установлен предел вхождения Au в кристаллы железистого гринокита (Fe-содержащего $\alpha\text{-CdS}$, образующегося в системе Fe-S-CdS при использовании гринокита как минерала сравнения) при 450°C и 1 кбар. Для этого гринокит был синтезирован в присутствии Fe и добавок As или Se, составивших 1 или 2 мас.%. Данные экспериментальных исследований представлены в табл. 1., из которой видно, что несмотря на высокие валовые содержания золота, подтверждающие действие As и Se как элементов-«проводников» Au, концентрация равномерно распределенной (структурной в нашем понимании) формы элемента остается приблизительно постоянной и составляет $(10 \pm 2) \cdot 10^{-4}$ мас.% независимо от железистости гринокита.

Таблица 1.

Результаты экспериментального определения предела вхождения золота в железистый гринокит при 450°C и 1 кбар (синтез в 10%-ном растворе NH_4Cl в присутствии As либо Se)

№ оп.	Состав исходной шихты (мас.%)					Состав кристаллов гринокита		
						Au, 10^4 мас.% *		FeS, мол.%
	CdS	Fe	S	As (Se)	Au	$\bar{c}_{вал}$	$\bar{c}_{cmp} \pm \Delta$	
1	97	–	–	2	1	20,9	$9,5 \pm 3,0$	0
2	88	7	3	1	1	17,6	$7,1 \pm 1,7$	15,6
3	87	7	3	2	1	44,4	$10,6 \pm 1,8$	14,6
4	82	11,3	3,7	2	1	37,7	$9,0 \pm 1,7$	10,7
5	97	–	–	(2)	1	29,5	$9,2 \pm 1,6$	0
6	88	7	3	(1)	1	22,5	$9,1 \pm 4,6$	6,2
7	87	7	3	(2)	1	59,3	$15,8 \pm 4,2$	6,9
8	87	5,5	4,5	(2)	1	22,9	$11,5 \pm 1,8$	4,0

* Дается среднее валовое содержание в исходной выборке индивидуальных кристаллов и выделенная методом СВАДМ структурная составляющая.

Примечание. Среднее значение предела вхождения золота $(10 \pm 2) \cdot 10^{-4}$ мас.%.

При давлении 1 кбар и $T=500^\circ\text{C}$ предел вхождения золота в $\alpha\text{-CdS}$ составляет $(5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ мас.%. Эти значения отражают более сильное влияние температуры на смесимость по сравнению с регулярным твердым раствором.

Данные для системы «стехиометрический пирротин – магнетит – гринокит» представлены на рис. 3. Несмотря на некоторый разброс, не выходящий за границы погрешности определения, видно, что принцип фазового соответствия выполняется: содержания Au в гриноките, пирротине и магнетите сопряженно растут с увеличением добавки как As, так и Se.

Константа распределения Au между пирротин и гринокитом составляет в среднем 2,5, а предел вхождения золота в пирротин оценен как $(25 \pm 9) \cdot 10^{-4}$ мас.% . Такой же должна быть и изоморфная емкость (ИЕ) FeS по золоту (если считать определяющими дефектами вакансии железа в

пирротине). Подчеркнем, что это положение справедливо только для стехиометрического пирротина.

Магнетит является еще более эффективным концентратором золота, чем пирротин: коэффициент распределения Au между магнетитом и гринокитом в среднем составляет 11,7, что позволяет определить ПВ равным $(117 \pm 55) \cdot 10^{-4}$ мас.%. Заметим, что эти данные относятся к специфическим условиям низкой активности серы и присутствия в системе металлического железа (в шихте) и стехиометрического пирротина.

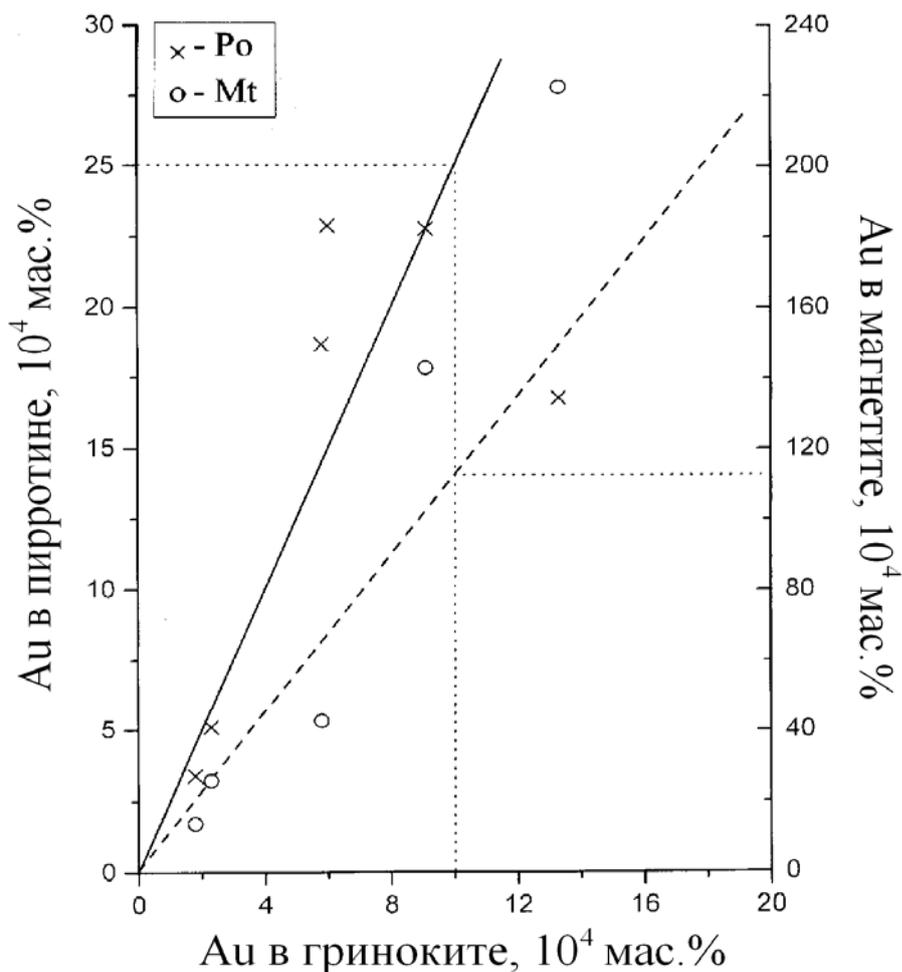


Рис. 3. Распределение структурной примеси золота между сосуществующими фазами: стехиометрическим пирротинном, магнетитом и гринокитом.

Распределение золота между галенитом и гринокитом изучали при температуре 500°C и давлении 1 кбар. Диаграмма фазового соответствия представлена на рис. 4. В среднем, коэффициент распределения Au между PbS и CdS составляет $4,7 \pm 1,1$, что позволяет установить предел вхождения золота в PbS, который равен $2,4 \cdot 10^{-2}$ мас.%. Распределение структурной примеси золота в фазах достаточно однородное, о чем можно судить по величинам стандартного отклонения для точек на рис. 4.

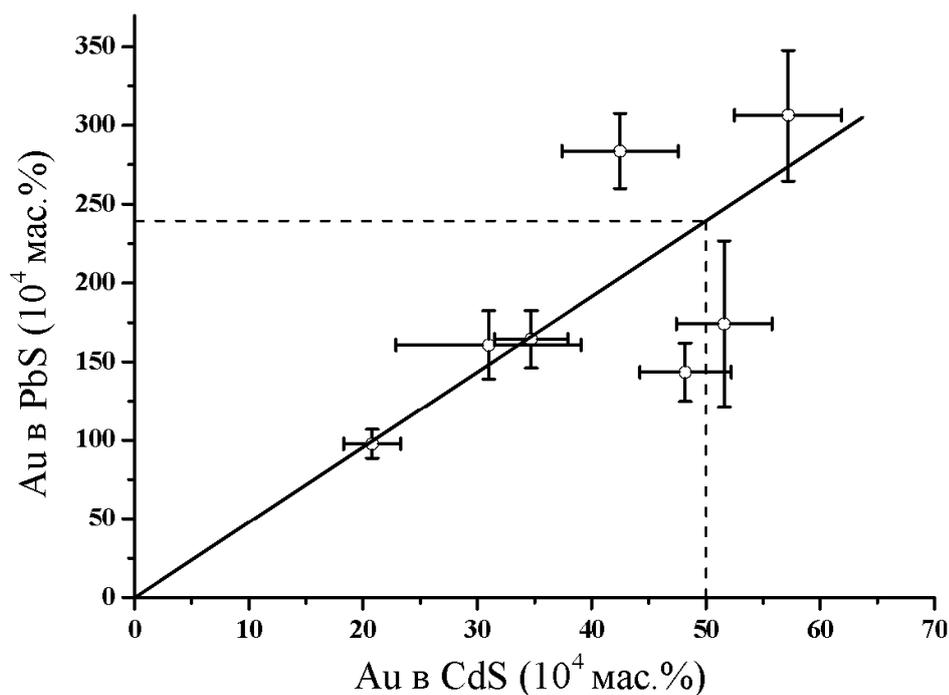


Рис. 4. Диаграмма фазового соответствия системы CdS–PbS–Au при 500°C и давлении 1 кбар. Коэффициент распределения $\bar{K}_{Au}^{Gn/Gr} = 4,7 \pm 1,1$.

По величине предела вхождения золота при 450-500°C и давлении 1 кбар изученные нами минеральные вещества образуют следующий ряд (в скобках – ПВ в 10⁴ мас.%): **PbS (240) > Fe₃O₄ (117) > FeS (25) ≅ CdS (10-50) > FeS₂ (3)**. Данные для PbS и FeS₂ получены только при 500°C, для FeS и Fe₃O₄ – при 450, для CdS – при обеих температурах, поэтому для него приведено две цифры. Особенность этого ряда состоит в том, что он не соответствует общепринятым геохимическим представлениям о минералах-концентраторах золота, традиционно отводящим первое место пириту. С кристаллохимической точки зрения (достаточно необычная структура, включающая дисульфид-ионы – серные «гантели»), пирит не самая удачная матрица для изоморфного золота и даже те невысокие его содержания, которые могут рассматриваться как структурная примесь, связаны, вероятно, с явлением эндокриптии и дефектами структуры пирита.

Магнетит, в принципе, демонстрирует широкие изоморфные возможности в отношении большого количества элементов различной химической природы. Причина состоит в смешанновалентном состоянии в нем железа и возможности вхождения примесей с помощью дефектов – катионных вакансий, появляющихся вследствие образования твердого раствора с дефектной гамма-шпинелью Fe₂O₃. Таким образом, не исключено, что относительно высокий предел вхождения золота в магнетит связан с эндокриптией и не является его изоморфной емкостью по золоту в ее традиционном понимании. «Неопределенность» химического состояния

железа создает благоприятные условия для вхождения элементов, химически достаточно индифферентных (как золото), для которых важно не столько образование полярной связи с анионами (кислорода), сколько возможность иметь общую электронную систему в подрешетке замещаемых атомов. Причина высокого предела вхождения золота в PbS, можно предположить, связана с точечными дефектами его структуры.

С точки зрения эндокрипии золота наиболее интересным представляется его вхождение в нестехиометрический пирротин, поскольку в этом случае возможно изменение механизма вхождения золота за счет его взаимодействия с конституционными вакансиями железа в пирротине. Именно такой механизм вхождения Cd в пирротин ранее был установлен в работе [4].

Таблица 2.

Результаты экспериментов по синтезу Au-содержащего пирротина состава $Fe_{0,87}S$ в присутствии As или Se при $450^{\circ}C$ и давлении 1 кбар в 10% растворе NH_4Cl .

№ оп.	Состав исходной шихты, мас.%					В пирротине			
	Fe	S	As	Se	Au	Au, 10^4 мас.%		As, 10^3 мас.%	Se, мас.%
						\bar{c}^*	$\bar{x}_2 \pm \Delta^{**}$		
1	59,1	39,4	0,5	–	1,0	14,8	$4,0 \pm 1,5$	2,8	–
2	58,8	39,2	1,0	–	1,0	27,9	$10,5 \pm 2,2$	7,1	–
3	58,2	38,8	2,0	–	1,0	31,4	$15,1 \pm 2,3$	7,5	–
4	57,0	38,0	4,0	–	1,0	49,6	$23,8 \pm 5,0$	7,4	–
5	58,8	39,2	–	1,0	1,0	44,4	$14,0 \pm 5,2$	–	0,13
6	57,0	38,0	–	4,0	1,0	39,8	$17,8 \pm 4,0$	–	3,10

* Среднее содержание в подмножестве N_1 .

** Среднее содержание равномерно распределенного Au.

Однако, экспериментальные исследования показали, что этот эффект улавливания золота на вакансиях железа отсутствует. Напротив, проявляется обратная тенденция снижения коэффициента распределения Au между пирротин и гринокитом по мере увеличения концентрации вакансий железа в пирротине и, соответственно, роста летучести серы в системе (на 11 порядков величины при $450^{\circ}C$ и общем давлении 1 кбар). Как показали дальнейшие исследования (гл. 4), этот эффект связан с CdS, у которого при таких широких вариациях активности серы сильно изменяется концентрация точечных дефектов, ответственных за поглощение Au. Синтез нестехиометрического пирротина в отсутствие CdS (табл. 2) показал, что величина предела вхождения в него Au оказывается практически постоянной, не зависящей от состава пирротина, и составляет $\sim(20-25) \cdot 10^{-4}$ мас. %.

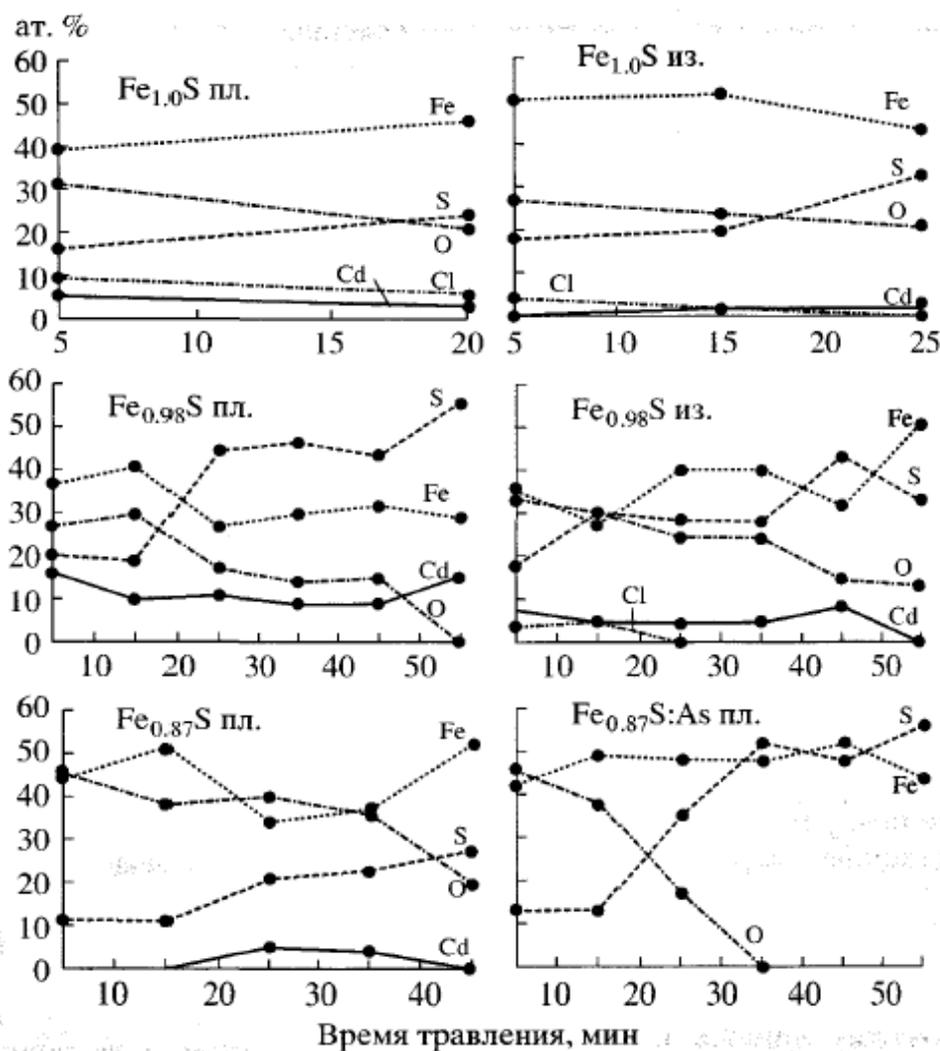


Рис. 5. Профили концентраций элементов вглубь кристаллов пирротина различного состава пластинчатой и изометричной формы по данным оже-спектроскопии с ионным травлением.

Проведенное нами детальное изучение кристаллов пирротина методом Оже-спектроскопии показало наличие на их поверхности, в пределах ~ 100 - 300 нанометрового окисленного слоя, неавтономных фазовых образований, характеризующихся дефицитом металлов в их составе (по сравнению с объемом кристалла) и наличием связей S-S, S-O (рис. 5). На этом рисунке представлены профили концентраций элементов в кристаллах пирротина различного состава пластинчатой и изометричной формы после ионного травления различной продолжительности со скоростью $\sim 0,1$ нм/с. На поверхности фиксируются высокие содержания кадмия, значительно превосходящие изоморфные возможности сульфида железа. Морфология этих фаз представлена в работе [5]. Образование неавтономных фаз происходит при гидротермальной кристаллизации в бинарной системе FeS-CdS, но не наблюдается в однофазной области кристаллизации пирротина.

Поэтому неавтономные фазы, скорее всего, формируются как «предфазы» - за счет флуктуаций параметров в область соседних на диаграмме кристаллизации фаз - не путем зарождения и роста, а путем взаимодействия компонентов системы с поверхностью уже существующей фазы. Подобные фазы могут играть активную роль в поглощении микроэлементов реальными кристаллами, что отчетливо видно на примере кадмия (рис. 5).

В четвертой главе рассмотрены механизмы, пределы и формы вхождения золота в кристаллы сульфидов (α -CdS, FeS, FeS₂, PbS).

Для полной характеристики вхождения золота в кристаллы минералов необходимо установить: 1) тип определяющих дефектов; 2) пределы вхождения (при максимальной или заданных концентрациях определяющих дефектов); 3) изоморфную емкость (при нулевой концентрации определяющих дефектов).

Поскольку минералом сравнения во всех предыдущих исследованиях служил гринокит, были проведены дополнительные опыты по уточнению содержания истинно изоморфной формы золота в CdS. Для этого изучили систему CdS–Ag₂S–Au, где в качестве минерала сравнения выступал аргентит (α - Ag₂S), так как хорошо известно, что золото в нем образует твердый раствор замещения в широкой области температур и концентраций. Это подтверждается и нашими данными по изучению кристаллов золотосодержащего Ag₂S методом РФЭС. Результаты исследований системы гринокит-аргентит представлены на рис. 6.

Вид кривой распределения золота между CdS и Ag₂S (линия 1 на рис. 6) не соответствует изоморфному вхождению золота в CdS. Такой тип зависимости обычно появляется при улавливании примеси структурными дефектами (например, вакансиями или дислокациями). Имеется ряд косвенных доказательств того, что улавливание в данном случае связано с тепловыми дефектами – вакансиями Cd. На это указывают уже упоминавшееся снижение коэффициента распределения Au между пирротином и гринокитом при росте летучести серы, что теперь можно объяснить увеличением концентрации v'_{Cd} в гриноките, сильная зависимость предела вхождения Au в CdS от температуры, а также литературные данные по энергии образования дефектов, их типам и концентрациям в халькогенидах кадмия. Для подтверждения такого механизма были проведены опыты в системе CdS–PbS–Pb–Au при температуре 500°C, давлении 1 кбар и фугитивности серы $\lg f_{S_2} = -13$ бар (буфер PbS–Pb).

Соответствующие величины ПВ оказалась равными $\sim 1,3 \cdot 10^{-4}$ и $3,6 \cdot 10^{-4}$ мас. % для CdS и PbS соответственно. По смыслу эти величины больше отвечают изоморфной емкости, когда концентрация определяющих дефектов близка к нулю, а замещение происходит «атом на атом» в одной правильной системе точек. По аналогии были проведены оценки изоморфной емкости и для других рассматриваемых сульфидов. Эти данные приведены в табл. 3.

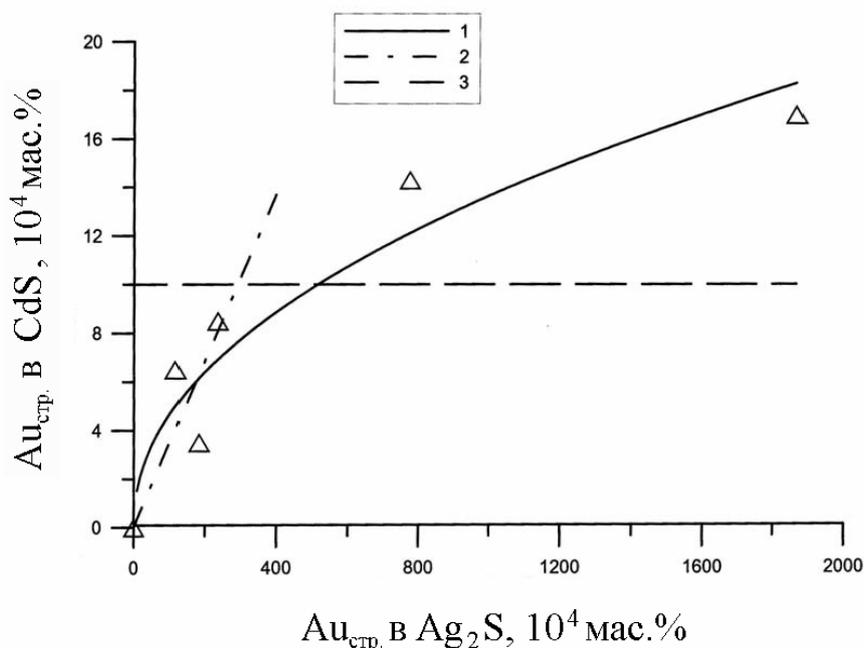


Рис. 6. Распределение структурной примеси Au между CdS и Ag₂S при 450°C и давлении 1 кбар (по результатам СВАДМ).

- 1 – аппроксимация экспериментальных данных;
- 2 – линейная аппроксимация точек $< 10^{-3}$ мас. % Au в CdS ($K_{Au}^{Gr/Ag_2S} \sim 0.03$);
- 3 – предел вхождения Au в CdS [6, 7].

Здесь же показаны оценочные значения пределов вхождения золота по механизму взаимодействия золота со структурными вакансиями в данных сульфидах, концентрация и тип которых задаются активностью серы в системе.

Полученные данные, итоговым выражением которых является табл. 3, говорят об очень важной особенности кристаллохимии золота, а именно о том, что оно является элементом с сильной тенденцией к эндокриптии. При относительно высоких летучестях серы такими дефектами являются вакансии в металлической подрешетке, и с ними связаны наибольшие пределы вхождения золота ($\sim 10^{-2}$ мас. % Au (CdS, PbS)), присутствующего в кристаллах в форме донорно-акцепторных пар $v'_{Me} - Au'_i$. При низких летучестях серы определяющими дефектами, вероятно, становятся вакансии серы. С ними связаны более низкие пределы вхождения - $\sim 10^{-3}$ мас. % Au в предположительной форме $Au'_i - v'_S$. Из табл. 3 видно, что за исключением

FeS, позиция золота в котором остается неясной, пределы вхождения Au примерно на 2 порядка величины превышают «истинную» изоморфную емкость кристалла (CdS, PbS, FeS₂). Этот вывод исключительно важен для геохимии золота, поскольку в таком случае концентрация золота в кристаллах должна сильно зависеть, кроме кристаллохимических факторов, от геохимических параметров среды минералообразования, прежде всего, от температуры и летучести серы в системе.

Таблица 3.

Предполагаемые механизмы, пределы вхождения и «истинные» изоморфные емкости по золоту сульфидов кадмия, свинца и железа.

Вещество	Предпол. тип определяющих дефектов	Условия			Предел вхождения, мас.% Au	Изоморфная емкость, мас.% Au
		T, °C	P, кбар	lg f_{S_2} , бар		
CdS	v'_{Cd}	500	1	-1,1	$7 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
	—	500	1	-13,0	$1,3 \cdot 10^{-4}$	
	v'_S	450	1	-16,2	10^{-3}	
PbS	v'_{Pb}	500	1	~ -4*	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
	—	500	1	-13,0	$3,6 \cdot 10^{-4}$	
FeS	?	450	1	-16,2	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}?$
Fe _{0,87} S	?	450	1	-5,3	$2,1 \cdot 10^{-3}$	
FeS ₂	$v'_S (HS'_S)**$	500	1	≤ -2,4	$3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-6}$

* Косвенная оценка среднего значения в опытах путем сопоставления с системой PbS–FeS–ZnS (расчет проводили по составу сфалерита для сходных условий).

** По данным [8, 9].

В **заключении** суммируются результаты и делаются некоторые прогнозы на будущие исследования. В частности, для развития метода СВАДМ предлагается рассмотреть процедуру исследования данных по выборкам кристаллов с учетом элементов планирования эксперимента, кластерного анализа и других методов математической статистики. В плане изучения эндокрипции золота в дальнейших экспериментальных исследованиях следует сосредоточить внимание на вариациях параметров среды роста, от которых наиболее сильно зависит концентрация определяющих дефектов, т.е. исследовать золотосодержащие системы в более широких интервалах температуры и летучести серы. Весьма перспективным направлением в геохимии и кристаллохимии золота представляется изучение состава и структуры поверхностных неавтономных наночастиц на минеральных кристаллах, их поглотительной способности в отношении золота; такие исследования в настоящей работе только намечены.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Метод гидротермальной термоградиентной сокристаллизации позволяет получать кристаллы золотосодержащих фаз и минералов, оптимальных по размеру, качеству и числу индивидов в опыте. Для повышения концентрации золота и насыщения им твердых фаз предлагается использовать, так называемые, элементы-«проводники» золота, реальные (As, Se) или формальные (HS^-) элементы, повышающие растворимость золота во флюидной фазе. Равномерно распределенные по кристаллам формы золота могут быть выделены методом статистических выборок аналитических данных для монокристаллов (СВАДМ).

2. Метод СВАДМ используется совместно с высокоточным и чувствительным методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией элемента. ААС-ЭТА применяется в двух модификациях: с предварительным кислотным разложением кристаллов и определением Au в жидкой фазе – растворе (методика 1) и без разложения, т.е. прямое определение из твердого образца (методика 2). Анализ кристаллов с относительно высокими содержаниями золота ($>5 \cdot 10^{-3}$ мас.%) более рационально проводить по методике 1, в то время как при исследованиях очень мелких кристаллов (массой $<0,5$ мг) и кристаллов с низкими содержаниями Au (порядка $1 \cdot 10^{-4}$ мас.%) предпочтительно использовать методику 2.

3. На основе принципа фазового соответствия найдены коэффициенты распределения структурной примеси золота в системах FeS–Fe₃O₄–CdS, PbS–CdS и по ним получены первые достоверные оценки ПВ золота в кристаллы PbS ($2,4 \cdot 10^{-2}$ мас.% при 500°C), Fe₃O₄ ($1,2 \cdot 10^{-2}$ мас.%, 450°C), FeS ($2,5 \cdot 10^{-3}$ мас.%, 450°C), CdS ($1 \cdot 10^{-3}$ мас.%, 450°C). Вместе с ранее известными данными для CdS ($5 \cdot 10^{-3}$ мас.%, 500°C) и FeS₂ ($3 \cdot 10^{-4}$ мас.%, 500°C), получен ряд величин предела вхождения Au.

4. Показано, что эффект улавливания золота вакансиями железа в пирротине отсутствует и даже проявляется обратная тенденция снижения коэффициента распределения между гринокитом и пирротинном по мере увеличения концентраций вакансий железа.

5. Определено, что при гидротермальной кристаллизации в бинарной системе FeS–CdS на поверхности кристаллов пирротина (в пределах ~100-300-нанометрового окисленного слоя) происходит образование неавтономных фаз, однако это не наблюдается в однофазной области кристаллизации пирротина. Поэтому неавтономные фазы, скорее всего,

формируются как «предфазы» - не путем зарождения и роста, а путем взаимодействия компонентов системы с поверхностью уже существующей фазы. Подобные фазы могут играть активную роль в поглощении микроэлементов реальными кристаллами.

5. Установлено, что золото обладает очень сильной тенденцией к эндокриптии, то есть к вхождению в структуры неорганических кристаллов и минералов с помощью присущих им дефектов.

6. Показано, что за исключением FeS, позиция золота в котором остается неясной, пределы вхождения Au примерно на 2 порядка величины превышают «истинную» изоморфную емкость кристалла (CdS, PbS, FeS₂). Этот вывод исключительно важен для геохимии золота, поскольку в таком случае концентрация золота в кристаллах должна сильно зависеть от их кристаллохимических особенностей и геохимических параметров среды минералообразования, прежде всего, от температуры и летучести серы в системе.

Цитируемая литература

1. Таусон В.Л. Изоморфизм и эндокриптия: новые подходы к изучению поведения микроэлементов в минеральных системах //Геология и геофизика.–1999.– Т.40, №10.– С.1488-1494.
2. Таусон В.Л. Эндокриптия: современное содержание понятия и методы исследования //Геохимия.–1999.– №6.– С.665-668.
3. Таусон В.Л. Проблема фазового соответствия реальных кристаллов в минеральных системах //Минералогия: Доклады советских геологов на XXVIII сессии Международного геологического конгресса(Вашингтон, июль 1989).– М.: Наука, 1989.– С.77-84.
4. Акимов В.В., Таусон В.Л., Пархоменко И.Ю., Непомнящих К.В., Меньшиков В.И. Вхождение примеси кадмия в кристаллы пирротина различного состава //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.–2002.– №6. – С.31-37.
5. Акимов В.В., Герасимов И.Н., Таусон В.Л., Логинов Б.А., Смагунов Н.В. Особенности микроструктуры и химического состава фаз на поверхности кристаллов гидротермально синтезированного пирротина (Fe_{1-x}S) //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.–2006 .– №12.– С.27-32.

6. Смагунов Н.В., Таусон В.Л., Пастушкова Т.М., Непомнящих К.В. Особенности фазового соответствия при распределении золота между совместно растущими кристаллами гринокита и пирротина //Геохимия.– 2004.– №11.– С.1203-1212.
7. Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Пастушкова Т.М. О вхождении золота в пирротин и влиянии неавтономных фаз на его распределение //Геохимия.–2005.– №1.– С.96-100.
8. Таусон В.Л., Пастушкова Т.М., Бессарабова О.И. О пределе и форме вхождения золота в гидротермальный пирит //Геология и геофизика.– 1998.– Т.39, №7.– С.924-933.
9. Tauson V.L. Gold solubility in the common gold-bearing minerals: Experimental evaluation and application to pyrite //Eur. J. Miner.–1999.– V.11, №6.– С.937-947.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Таусон В.Л., Миронов А.Г., Смагунов Н.В., Бугаева Н.Г., Акимов В.В. Золото в сульфидах: состояние проблемы форм нахождения и перспективы экспериментальных исследований// Геология и Геофизика.– 1996.–Т.37, №3.– С. 3-14.
2. Таусон В.Л., Смагунов Н.В. Влияние элементов-спутников золота на его поведение в системе Fe-S-водно-солевой раствор при температуре 450°С и давлении 100 МПа// Геология и геофизика.– 1997.– Т.38, №3.– С.667-674.
3. Таусон В.Л., Овчинникова О.В., Бессарабова О.И., Смагунов Н.В., Пастушкова Т.М. Распределение золота, осажденного при восстановительной адсорбции из раствора HAuCl_4 на кристаллах магнетита, сфалерита и галенита// Геология и геофизика.– 2000.– Т.41, №10.– С.1480-1483.
4. Таусон В.Л., Салихов А., Матшуллат И., Смагунов Н.В., Бессарабова О.И., Меньшиков В.И., Пархоменко И.Ю. О возможности аналитического определения структурной составляющей примеси золота в сульфидных минералах// Геохимия.– 2001.– №9.– С.951-960.
5. Таусон В.Л., Бессарабова О.И., Кравцова Р.Г., Пастушкова Т.М., Смагунов Н.В. О разделении форм нахождения золота в пиритах путем исследования статистических выборок аналитических данных// Геология и геофизика.– 2002.– Т.43, №1.– С.57-67.

6. Смагунов Н.В., Таусон В.Л., Пастушкова Т.М., Непомнящих К.В. Особенности фазового соответствия при распределении золота между совместно растущими кристаллами гринокита и пирротина// Тез. докл. X Национальной конференции по росту кристаллов. М.: ИК РАН, 2002. С.344.
7. Смагунов Н.В., Таусон В.Л. Экспериментальное изучение вхождения золота в магнетит и стехиометрический пирротин: Тез. докл. Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2003).– М.: ГЕОХИ РАН, 2003.– С.63.
8. Смагунов Н.В., Таусон В.Л. Магнетит и пирротин как потенциальные концентраторы золота в условиях низкой активности серы// Докл. АН.– 2003.– Т.392, №2.–С. 235-238.
9. Таусон В.Л., Смагунов Н.В. Состав поверхности кристаллов пирротина $Fe_{1-x}S$, полученных в ассоциации с гринокитом (\square -(Cd,Fe)S) в гидротермальных условиях (введение в геохимию неавтономных фаз)// Геохимия.– 2004.– №4.– С.448-454.
10. Смагунов Н.В., Таусон В.Л., Овчинникова О.В. Распределение золота в кристаллах пирротина, растущих в гидротермальных условиях// Кристаллография.– 2004.– Т.49, №2.– С.356-363.
11. Смагунов Н.В., Таусон В.Л., Пастушкова Т.М., Непомнящих К.В. Особенности фазового соответствия при распределении золота между совместно растущими кристаллами гринокита и пирротина// Геохимия.– 2004, №11.– С.1203-1212.
12. Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Гребенщикова В.И., Смагунов Н.В. Состав поверхности кристаллов золотоносного пирита как показатель их генезиса и технологических свойств: Материалы Международного совещания «Плаксинские чтения-2004».–М.: Альтекс; 2004.– С.32-33.
13. Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Пастушкова Т.М. О вхождении золота в пирротин и влиянии неавтономных фаз на его распределение// Геохимия.– 2005, №1.– С.96-100.
14. Акимов В.В., Герасимов И.Н., Таусон В.Л., Логинов Б.А., Смагунов Н.В. Особенности микроструктуры и химического состава неавтономных фаз на поверхности кристаллов гидротермально синтезированного пирротина ($Fe_{1-x}S$)// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.– 2006, №12.– С.27-32.
15. Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Датков В.А., Пастушкова Т.М. О механизме вхождения золота в сульфид кадмия (по данным распределения Au между CdS и Ag_2S)// Геохимия.– 2007.– в печати.