

на правах рукописи



ФИЛИМОНОВА Ольга Никитовна

**ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ In, Au, As и Pt В СФАЛЕРИТЕ, ПИРИТЕ И
ПИРРОТИНЕ**

специальность

25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Москва

2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН)

**Научные
руководители:**

Тагиров Борис Робертович

кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН)

Чареев Дмитрий Александрович

доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН)

**Официальные
оппоненты:**

Бычков Андрей Юрьевич

доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры геохимии Геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, профессор РАН

Иванов Андрей Анатольевич

кандидат физико-математических наук, доцент отделения лазерных и плазменных технологий офиса образовательных программ Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

**Ведущая
организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева (ИГМ СО РАН)

Защита состоится «11» марта 2021 г. в 15 часов на заседании Диссертационного совета Д002.122.01 при ИГЕМ РАН по адресу: 119017, г. Москва, Старомонетный пер., д. 35, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в Библиотеке геологической литературы (ОГЛ) БЕН РАН, расположенной в здании ИГЕМ РАН по адресу 119017 Москва, Старомонетный пер., д. 35.

Автореферат разослан « » декабря 2020 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 002.122.01,
кандидат геолого-минералогических наук



О. А. Андреева

Актуальность темы исследования

Диссертационная работа посвящена изучению форм нахождения In, Au и ряда других примесных элементов в сфалерите $(\text{Zn,Fe})\text{S}$, Pt в пирите FeS_2 и пирротине Fe_{1-x}S , Au и As в чистом и мышьяковистом пирите. Эти системы выбраны в силу следующих причин: (1) In, Pt и Au относятся к стратегическим видам минерального сырья РФ и являются критическими металлами с точки зрения экономики и (2) сульфиды Zn и Fe – минералы, характерные для сульфидных руд многих промышленных типов месторождений. К группе стратегических видов полезных ископаемых относятся минералы и элементы, необходимые для развития различных сфер производства, поддерживающих экономическую и оборонную безопасность страны на данный момент времени, к группе критических – элементы, необходимые для развития высоких технологий, военной техники и медицинского оборудования, запасы которых в стране ограничены в настоящий момент (Moss et al., 2011; Schwarz-Schampera, 2014; Бортников и др., 2016).

Типичными объектами, на которых добывают Zn-содержащие руды, являются порфирово-эпитермальные месторождения, Cu-Zn-Pb и Zn-Pb-Ag колчеданные вулканические и осадочно-вулканические (Koski et al., 1984; Benzaazoua et al., 2003; Schwarz-Schampera, 2014; Mercer, 2015). В свою очередь, пирит и пирротин могут содержать высокие концентрации Pt в месторождениях различного генезиса, включая ортомагматические Ni-Cu-ЭПГ (ЭПГ – элементы платиновой группы, Cabri et al., 2008; Smith et al., 2014; Graham et al., 2017), постмагматические, включающие ЭПГ и Cu-Ni-ЭПГ (Oberthür et al., 1997; Gervilla, Kojonen, 2002), Cu-Au порфировые (Hanley et al., 2010), Cu-Co (+Au) жильные и Cu-(Fe) скарновые (Викентьев и др., 2010), вулканогенно-осадочные залежи колчеданных месторождений (Vikentyev et al., 2004), орогенные Au-кварц-сульфидные (Large et al., 2007). Мышьяковистый пирит является важным минералом руд гидротермального происхождения, в том числе на месторождениях Au мирового класса, например, на месторождениях карлинского типа в осадочных породах (Palenik et al., 2004; Large et al., 2009), в рудах орогенных (Goldfarb et al., 2005; Palenova et al., 2015), эпитермальных (Pals et al., 2003), мезотермальных (Genkin et al., 1998), колчеданных месторождений (Vikentyev, 2006; Mercier-Langevin et al., 2011).

In, Au и Pt, рассеянные в матрицах сульфидов, особенно интересны для геохимии: несмотря на низкие кларковые числа (Виноградов, 1962; McLennan, 2001), содержания этих элементов в природных сульфидах Zn и Fe могут достигать сотен ppm и даже первых мас.% (Oberthür et al., 1997; Zaccarini et al., 2014; Vikentiev et al., 2019). Однако форма нахождения, которая, помимо собственных микровключений этих металлов, их интерметаллидов или соединений с халькогенами, может быть представлена изоморфным твердым раствором и/или наноразмерными включениями, частицами, кластерами, часто является предметом дискуссий (Cook et al., 2012; Trigub et al., 2017). Детальное описание форм нахождения элементов-примесей в сульфидах необходимо для достоверной оценки запасов рудных месторождений и развития методов извлечения при обработке сульфидных упорных руд. Кроме того,

достоверное количественное моделирование переноса и отложения In, Au, Pt и ряда других примесей (Cu, Cd) в сульфидных рудах будет возможно только при наличии надежных экспериментальных данных по растворимости и структурно-химическому состоянию элементов-примесей в сульфидах Zn и Fe.

Цель исследования

Целью настоящей работы является изучение форм нахождения микропримесей In и Au, а также дополнительных Cu и Cd, в природном и синтетическом сфалерите, Pt в синтетических пирите и пирротине, Au и As в природном и синтетическом пирите.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- синтезированы кристаллы сфалерита, пирита и пирротина, легированные In, Pt, Au, As, а также Cu, Cd, Mn, Se (далее – *элементы-примеси*) в различных физико-химических условиях;
- подтвержден состав синтетических и природных фаз, содержащих элементы-примеси;
- изучена морфология кристаллов, определен характер распределения элементов-примесей в матрицах сульфидов;
- определены содержания элементов-примесей в сульфидных минералах;
- описано структурно-химическое состояние (валентное состояние и параметры локального атомного окружения) In, Au, а также Cu и Cd в сфалерите, Au, As и Pt в пирите, Pt в пирротине и выявлены факторы и условия, приводящие к концентрированию этих элементов-примесей в упорной форме в матрицах сульфидов.

Фактический материал и методы исследования

Работа основана на результатах экспериментальных и аналитических исследований, проведенных автором в 2014-2020 гг. в лаборатории геохимии ИГЕМ РАН. Синтез сульфидов и их первичная характеристика проведены в Институте экспериментальной минералогии РАН (ИЭМ РАН, г. Черноголовка) и в ИГЕМ РАН. Исследования методом рентгеновской спектроскопии поглощения выполнены в НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва) и в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF, г. Гренобль, Франция).

Рост кристаллов проведен в расплаве галогенидов щелочных металлов, методом газового транспорта и гидротермального синтеза (всего около 100 опытов). Анализ синтетических и природных кристаллов осуществлен следующими методами: (1) рентгенофазового анализа (РФА), (2) сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ/ЭДС и ПЭМ ВР), (3) рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерным пробоотбором (ЛА-ИСП-МС), (4) рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS), в том числе при высокой температуре (*in situ* эксперимент). В общей сложности

проведено порядка 100 анализов РСМА, записано более 50 спектров ЛА-ИСП-МС и более 50 спектров XAS.

Представления структур выполнены в программе Diamond 3.2h, обработка данных ЛА-ИСП-МС проведена в программном пакете Iolite, первичная обработка и моделирование спектров XAS путем подгонки значений параметров локального атомного окружения атомов (далее *подгонки*) выполнены в программах Athena и Artemis программного пакета IFFEFIT.

Научная новизна

В результате работы впервые:

- описано структурное-химическое состояние (валентное состояние и параметры локального атомного окружения) «невидимых» изоморфных элементов-примесей (In, Au, As и Pt) в матрицах природных и синтетических сфалерита, пирита и пирротина;
- описано образование второй структурно-связанной формы Au и Pt в сульфидах: наноразмерных включений и кластеров, образовавшихся при частичном распаде твердого раствора;
- проведено *in situ* исследование XAS-методом Pt-пирита, показавшее, что при нагревании устойчивой формой нахождения Pt становится изоморфный твердый раствор;
- показана растворимость Pt в пирите до первых единиц мас.% на основе экспериментальных данных;
- описаны термодинамические свойства твердых растворов (Fe,Pt)S₂ и (Fe,Pt)S при помощи модели однопараметрического асимметричного твердого раствора;
- определены факторы, способствующие обогащению элементами-примесями сульфидов упорных руд;
- описаны методы и подходы изучения сульфидных минералов, обогащенных элементами-примесями в рассеянной форме.

Практическая значимость работы

Получение информации о формах нахождения In, Au, As, Pt, а также дополнительных Cu и Cd, в сульфидах Zn и Fe необходимо для:

- достоверной оценки запасов рудных месторождений;
- улучшения технологии извлечения (1) при обработке упорных сульфидных руд, обогащенных так называемыми «невидимыми» элементами-примесями, как правило уходящими в отвалы месторождений, или (2) из отвалов уже отработанных месторождений, содержащих полезный компонент в рассеянной форме, не поддающейся извлечению общепринятыми в промышленной практике методами;
- физико-химического моделирования процессов, способствующих ремобилизации полезных компонентов в природных сульфидных рудах и приводящих к образованию месторождений.

Защищаемые положения

1. Сфалерит (ZnS) содержит примеси In и Au в структурно-связанной форме: In^{3+} изоморфно замещает Zn^{2+} , тогда как преобладающей формой Au^+ являются кластеры Au_2S – продукт распада высокотемпературного твердого раствора (при $C_{\text{Au}} > 0.02$ мас.%). В первой координационной сфере в In-Au-содержащем сфалерите межатомное расстояние In-S (2.46 Å) увеличивается по сравнению с межатомным расстоянием Zn-S (2.34 Å) в чистом сфалерите. Во второй координационной сфере межатомное расстояние In-Zn (3.92 Å) увеличивается по сравнению с межатомным расстоянием Zn-Zn (3.84 Å) в чистом сфалерите, межатомные расстояния в третьей сфере не меняются. При температуре синтеза (750°C) микропримеси образуют изоморфный твердый раствор по схеме с компенсацией заряда $2\text{Zn}^{2+} = \text{Au}^+ + \text{In}^{3+}$ без кластеризации Au-In.

2. Pt^{4+} изоморфно замещает Fe^{2+} в пирите (FeS_2) – до нескольких мас.% при температуре синтеза (590°C). В первой координационной сфере межатомное расстояние Pt-S (2.35 Å) в Pt-содержащем пирите увеличивается по сравнению с межатомным расстоянием Fe-S (2.25 Å) в чистом пирите, а расстояния до дальних координационных сфер не меняются. При охлаждении избыток Pt может выделяться в виде наноразмерных частиц состава PtS_2 за счет падения растворимости. Присутствие Se, изоморфно замещающего S, не оказывает влияния на локальное атомное окружение Pt.

3. Pt^{4+} изоморфно замещает Fe^{2+} в пирротине (Fe_{1-x}S) – до нескольких десятых мас.% при температуре синтеза (650-720°C). В первой координационной сфере межатомное расстояние Pt-S (2.39 Å) в Pt-содержащем пирротине уменьшается по сравнению с межатомным расстоянием Fe-S (2.44 Å) в чистом пирротине, дальние координационные сферы ($R > 3$ Å) имеют разупорядоченный характер. Поскольку увеличению содержания изоморфной Pt в пирротине способствуют увеличение температуры и летучести серы, при охлаждении, из-за падения растворимости, избыток Pt может выделяться в виде кластеров PtS .

4. Мышьяковистый пирит содержит сосуществующие формы «невидимого» Au: (1) изоморфный твердый раствор $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Au}^+$ и (2) Au_2S . В структуре пирита атомы As^- изоморфно замещают атомы S в анионной позиции. Мышьяк и золото статистически рассеяны в структуре пирита при содержании As менее 1.5 мас. %. Присутствие As в системе и условия синтеза (300°C/ $P_{\text{нас}}$ – 450°C/1 кбар) не оказывают влияния на локальное атомное окружение и содержание Au в мышьяковистом пирите.

Личный вклад соискателя

Автор принимала участие в получении синтетических фаз, легированных элементами-примесями, и их исследовании всеми использованными методами. Участвовала в подготовке и проведении экспериментов на источниках синхротронного излучения: Европейский центр синхротронного излучения ESRF,

Гренобль, Франция (эксперименты на станциях BM20 (№ ES 703, 20-01 782, ES 534), BM16 (№ ES 602), ID26 (№ ES 360)), Курчатowskiй источник синхротронного излучения КИСИ, Москва (измерения на станции структурное материаловедение СТМ). Автором выполнена обработка анализов, полученных методами PCMA и ЛА-ИСП-МС, подгонка спектров XANES/EXAFS и моделирование XANES спектров методом FDNMES. Полученные экспериментальные результаты были интерпретированы или самим автором, или с её непосредственным участием.

Апробация работы

По результатам исследований опубликовано 8 статей из списка ВАК, 24 печатные работы в сборниках трудов и тезисов всероссийских и международных конференций, в том числе «*13th Biennial SGA Meeting*», Nancy, France, 2015; «*Всероссийская конференция, посвященная 120-летию со дня рождения выдающегося российского ученого академика А.Г. Бетехтина*», ИГЕМ РАН, 2017; *XII международная научно-практическая конференция «Новые идеи в науках о земле»* РГГРУ, 2015, 2017; *X международная научная школа по наукам о Земле имени профессора Л.Л. Перчука, «I.S.E.S.-2015»*, Миасс, 2015; «*ВЕСЭМПГ*», ГЕОХИ РАН, 2016, 2017, 2019; *XIV, XV Курчатовская международная молодежная научная школа*, НИЦ «Курчатowskiй институт», 2016, 2017; *Национальная молодежная школа «Синхротронные и нейтронные исследования»*, НИЦ «Курчатowskiй институт», 2017; «*XI Научные чтения имени Г.П. Кудрявцевой*», Геологический факультет МГУ, 2017; «*16th International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry*», Clermont-Ferrand, France, 2018; «*13th Platinum Symposium*», Polokwane, South Africa, 2018; *Российская молодежная научно-практическая школа «Новое в познании процессов рудообразования»*, ИГЕМ РАН, 2016, 2017, 2018; «*Научный семинар памяти профессора доктора химических наук И.Л. Ходаковского*», 2017, 2019; «*16th International Symposium on Water-Rock Interaction*», Томск, 2019; «*RACIRI Summer school*», Калининград, 2019; «*15th Biennial SGA Meeting, Life with Ore Deposits on Earth*», Glasgow, UK, 2019; «*Всероссийская конференция, посвященная 120-летию со дня рождения академика Д.С. Коржинского*», ИГЕМ РАН, 2019; «*XES workshop*», ESRF, Grenoble, France, 2019.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИГЕМ РАН, проектов РФФИ № 16-05-00938 и № 20-35-70049 (рук. Д. А. Чареев, синтез кристаллов и химико-аналитические работы) и РФФИ № 14-17-00693-П и № 17-17-01220 (рук. И. В. Викентьев и Б. Р. Тагиров, исследования кристаллов методом рентгеновской спектроскопии поглощения).

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа объемом 173 страницы состоит из списка использованных сокращений, оглавления, введения, 3 глав, заключения, благодарностей, списка цитируемой литературы, состоящего из 235 наименований, публикаций автора по теме диссертационного исследования и приложения. Основная часть работы

содержит 25 таблиц и 52 рисунка, нумерация таблиц и рисунков сквозная. 9 таблиц и 7 рисунков находятся в приложении.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность научным руководителям к.г.-м.н. Тагирову Б.Р. (ИГЕМ РАН) и д.х.н. Чарееву Д.А. (ИЭМ РАН) за многочасовые консультации, терпение, критические замечания и огромную помощь в работе. Также автор крайне признателен д.г.-м.н. Белогуб Е.В. (ИМ УрО РАН), д.г.-м.н. Викентьеву И.В. (ИГЕМ РАН) и к.г.-м.н. Чаплыгину И.В. (ИГЕМ РАН) за предоставление природных образцов сфалерита и пирита и помощь в анализе геологических данных, к.г.-м.н. Никольскому М.С. (ИГЕМ РАН) за проведение анализа просвечивающей микроскопии высокого разрешения, РФА анализа и помощь в проведении расчетов, д.х.н. Ширяеву А.А. (ИФХЭ РАН) за проведение РФА анализа и измерений XAS пирроотинов, Абрамову В.Д. и Ковальчук Е.В. (ИГЕМ РАН) за помощь в проведении анализов РСМА и ЛА-ИСП-МС, Тонкачеву Д.Е. (ИГЕМ РАН) за предоставление анализов сфалеритов СЭМ, РСМА и ЛА-ИСП-МС, Dr. Habil. Квашниной К.О., PhD Лафуэрза С. и PhD Ровеззи М. (ESRF) за помощь в исследовании образцов методом XAS, к.ф.-м.н. Тригубу А.Л. (НИЦ «Курчатовский институт») за обучение основам метода XAS и компьютерного моделирования, совместную экспериментальную работу на источниках синхротронного излучения, консультации и помощь в интерпретации результатов XAS экспериментов, д.х.н. Акинфиеву Н.Н. и чл.-корр. д.г.-м.н. Арановичу Л.Я. (ИГЕМ РАН) за помощь в расчете термодинамических параметров твердых растворов, к.г.-м.н. Зотову А.В. и к.т.н. Реукову В.Л. (ИГЕМ РАН) за полезные обсуждения. Автор признателен всем сотрудникам лаборатории геохимии ИГЕМ РАН за ценные советы, замечания и помощь. Наконец, автор искренне благодарен своей семье и друзьям за постоянную и всестороннюю поддержку.

Основное содержание работы

В главе I «Методика синтеза сульфидов» описаны эксперименты по получению легированных кристаллов сфалерита, пирита и пирротина. Глава включает разделы: «1.1 Синтез сульфидов в галлоидных расплавах в стационарном температурном градиенте и методом газового транспорта» и «1.2 Гидротермальный метод синтеза пирита».

Кристаллы пирита, легированного Pt, получены в расплаве галогенидов щелочных металлов, их рост происходил за счет градиента температуры при 650/580-590°C (здесь и далее температура на горячем/холодном концах ампулы соответственно). Кристаллы пирротина, легированного Pt, получены при 790/720 и 710/650°C. В зависимости от температуры использованы транспортные среды для синтеза пиритов – CsCl/NaCl/KCl или RbCl/NaBr/KI, пирроотинов – KCl/NaCl, CsCl/NaCl/KCl или RbCl/NaCl/KI/KBr (Чареев, 2017). Кристаллы сфалерита, легированного In и Au, получены при 850/750°C методом газового транспорта (транспортный агент – NH₄Cl) и в расплаве галогенидов щелочных металлов (транспортная смесь – KCl/NaCl). Во

всех опытах кристаллы синтезированы при избытке S в присутствии собственных фаз примесных компонентов: металлов (проволоки Au, Pt) или их халькогенидов (например, In_2S_3 , PtSe_2). В большинстве случаев длительность опытов не превышала месяца.

Гидротермальный метод синтеза использован для получения тонкозернистых агрегатов золотоносного мышьяковистого и чистого пирита при $300^\circ\text{C}/P_{\text{нас}}$ и $450^\circ\text{C}/1$ кбар. Синтез проведен в титановых автоклавах, окислительно-восстановительные условия в экспериментальных системах варьировали от окислительных до восстановительных. В окислительных условиях при 450°C источником S служила элементарная сера, а окислительно-восстановительный потенциал контролировался парой сульфид-сульфит. Для создания восстановительных условий при 300°C в качестве источника серы использованы тиоацетамид или сульфид алюминия. В высокотемпературных экспериментах в качестве прекурсора использован пирротин $\text{Fe}_{0.9}\text{S}$. При 300°C прекурсором для синтеза пирита служил Au-содержащий гидротроилит $\text{FeOHNS}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученный соосаждением из Au-содержащего раствора.

В главе II «Аналитические методы исследования сульфидов» изложено описание и особенности методов, использованных для изучения легированных кристаллов и природных образцов. В первом разделе «2.1 Метод рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения» приведены параметры, использовавшиеся для изучения фазового состава образцов и морфологии наноразмерных включений. Во втором разделе «2.2 Метод сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектральный микроанализ» приведены параметры, при которых исследован химический состав кристаллов, изученных в шашках, залитых эпоксидной смолой. В третьем разделе «2.3 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и лазерным пробоотбором» приведены параметры съемки и особенности анализа спектров ЛА-ИСП-МС. В последнем разделе «2.4 Метод рентгеновской спектроскопии поглощения как инструмент для исследования минералов» (Фетисов, 2007; Зыкин, Зубавичус, 2011; Тригуб, 2014) показаны (1) принципиальная схема установки для получения синхротронного излучения и схема для измерения спектров поглощения, как при комнатной температуре, так и при высокой температуре при помощи капиллярной методики (Chou et al., 2008; Dubessy et al., 2012), (2) приведены основные параметры съемки методом XAS, (3) алгоритм обработки и интерпретации XANES и EXAFS областей спектров (Ravel, Newville, 2005), (4) краткое описание метода моделирования локального атомного окружения элементов-примесей и метода описания их зарядовых состояний (DFT и FDMNES). Сочетание этих методов позволяет не только однозначно определить растворимость, но и показать наличие одной или нескольких форм нахождения элементов-примесей в матрице сульфидов, например, сосуществующих изоморфного твердого раствора и наноразмерных включений, частиц или кластеров.

В главе III «Результаты и обсуждение» разделы представляют собой описание форм нахождения элементов-примесей в сульфидах Zn и Fe. В целом, в первую очередь в каждом из разделов приведен анализ фазовых диаграмм, затем приведен анализ литературных данных по содержащим элементы-примеси синтетическим и природным фазам.

Затем приведены результаты настоящего исследования: содержание и распределение элементов-примесей в матрицах сульфидов (результаты СЭМ, РСМА, ЛА-ИСП-МС, ПЭМ ВР), определение степени окисления и локальной геометрии (результаты спектроскопии XANES), описание локального атомного окружения (результаты спектроскопии EXAFS), после чего следует обсуждение результатов и выводы.

Раздел 3.1. Структурно-химическое состояние In, Au, Cu и Cd по результатам изучения синтетических и природных сфалеритов

Согласно исследованиям Barton, Toulmin (1966) минерал сфалерит является кубической модификацией β -ZnS, устойчивой до $t < 850^\circ\text{C}$. Лабораторные исследования показали, что, помимо Fe, сфалерит может растворять от десятых мас.% In при температуре 600°C и до первых мас.% In при температуре 1080°C (Tomashyk et al., 2013, включая цитированную литературу). Поскольку распространённость этого критически важного в области высоких технологий металла низкая, на сегодняшний день именно сфалерит является основным источником добычи In, в том числе в рудах колчеданных, субмаринных и гидротермальных месторождений. В природных сфалеритах содержания примесных In и Cu (металл 11 группы периодической системы) часто взаимосвязаны прямой корреляцией (Charlygin et al., 2007, Cook et al., 2009). Помимо In, природные сфалериты могут содержать ряд других элементов-примесей, например, As, Mn, Hg, Cd, Pb.

Этот раздел посвящен изучению структурно-химического состояния In, Au, а также дополнительных Cu и Cd, в шести синтетических (температура синтеза 750°C) сфалеритах и одном природном сфалерите из высокотемпературных фумарол вулкана Кудрявый. Целью этого исследования стало изучение формы нахождения и механизмов замещения In в присутствии Cu и Au (металлов 11 группы периодической системы), а также Cd в структуре сфалерита.

Несмотря на то, что изученные элементы-примеси (In, Au, Cu и Cd) равномерно распределены в матрице сфалерита, их структурно-химическое состояние не всегда идентично. Во всех исследованных образцах In^{3+} замещает Zn^{2+} в позиции сфалерита (Рис. 1). Межатомное расстояние In-S увеличивается на 0.12 и 0.08-0.10 Å для первой и второй координационных сфер соответственно по сравнению со структурой чистого сфалерита (Табл. 1, Рис. 1б, в). Расстояние In-S до третьей координационной сферы близко к расстоянию Zn-S в структуре чистого сфалерита. В отличие от In, одновалентное Au в синтетическом сфалерите окружено атомами S: $N_S \sim 2.5$, $R_{\text{Au-S}} = 2.35 \pm 0.01$ Å (Рис. 2а, б). При этом преобладающей формой нахождения при высоких концентрациях Au (> 0.02 мас.%) являются кластеры Au_2S с небольшой примесью

Au^+ в твердом растворе в тетраэдрическом окружении атомов S на расстоянии $\sim 2.5 \text{ \AA}$. Таким образом, равномерный характер распределения примесных компонентов, часто наблюдаемый в природных минералах, не всегда свидетельствует о наличии твердого раствора. В отличие от Au, в присутствии индия Cu^+ находится в сфалерите в форме твердого раствора: поглощающий атом (Cu) находится в тетраэдрическом окружении атомов S на расстоянии $2.30 \pm 0.03 \text{ \AA}$. Дальние координационные сферы Cu имеют разупорядоченный характер.

Результаты исследования показывают, что при комнатной температуре металлы 11 группы периодической системы (Cu, Ag, Au) могут присутствовать в сфалерите в форме метастабильного твердого раствора. Мы полагаем, что при высокой температуре в сфалерите образуется твердый раствор по механизму с компенсацией заряда $2Zn^{2+} \leftrightarrow Me^+ + Me^{3+}$, где Me^+ – металл со степенью окисления +1, например, Cu, Ag или Au, а Me^{3+} – металл со степенью окисления +3, например, In, Tl, As, Sb, Bi или Fe. Кроме того, при комнатной температуре форма нахождения примесных компонентов зависит от их концентрации и разницы их ионных радиусов относительно основного компонента сфалерита (Zn).

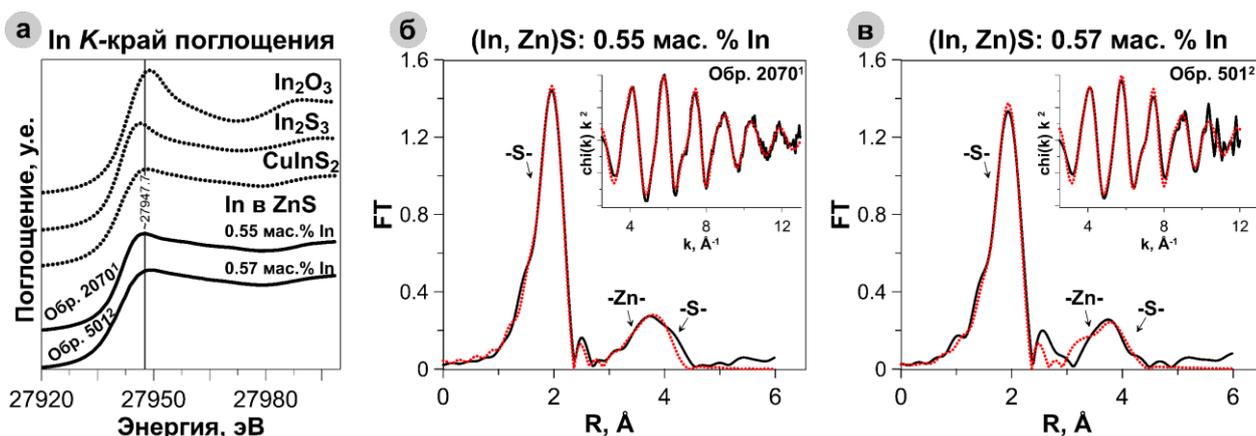


Рис. 1. (а) Околокраевая структура рентгеновских спектров In K-края поглощения для сфалеритов и стандартов. Вертикальная линия отвечает максимуму белой линии (БЛ) в образцах сфалерита. ¹Синтетический (Обр. 2070) и ²природный образцы (Обр. 501, вулкан Кудрявый) содержат In в степени окисления, близкой к +3, локальная геометрия аналогична образцу $CuInS_2$. (б, в) Экспериментальные (черные сплошные) и подогнанные (красные пунктирные) в программе Artemis k^2 -взвешенные EXAFS спектры In K-края поглощения (во врезках) и их Фурье-преобразования (без поправки на фазовый сдвиг) для (б) синтетического Обр. 2070 и (в) природного Обр. 501 (Filimonova et al., 2019a). Поскольку параметры локального атомного окружения для 4 образцов сфалерита имеют близкие значения, в Табл. 1 приведены только данные для Обр. 2070.

Au L_3 -край поглощения

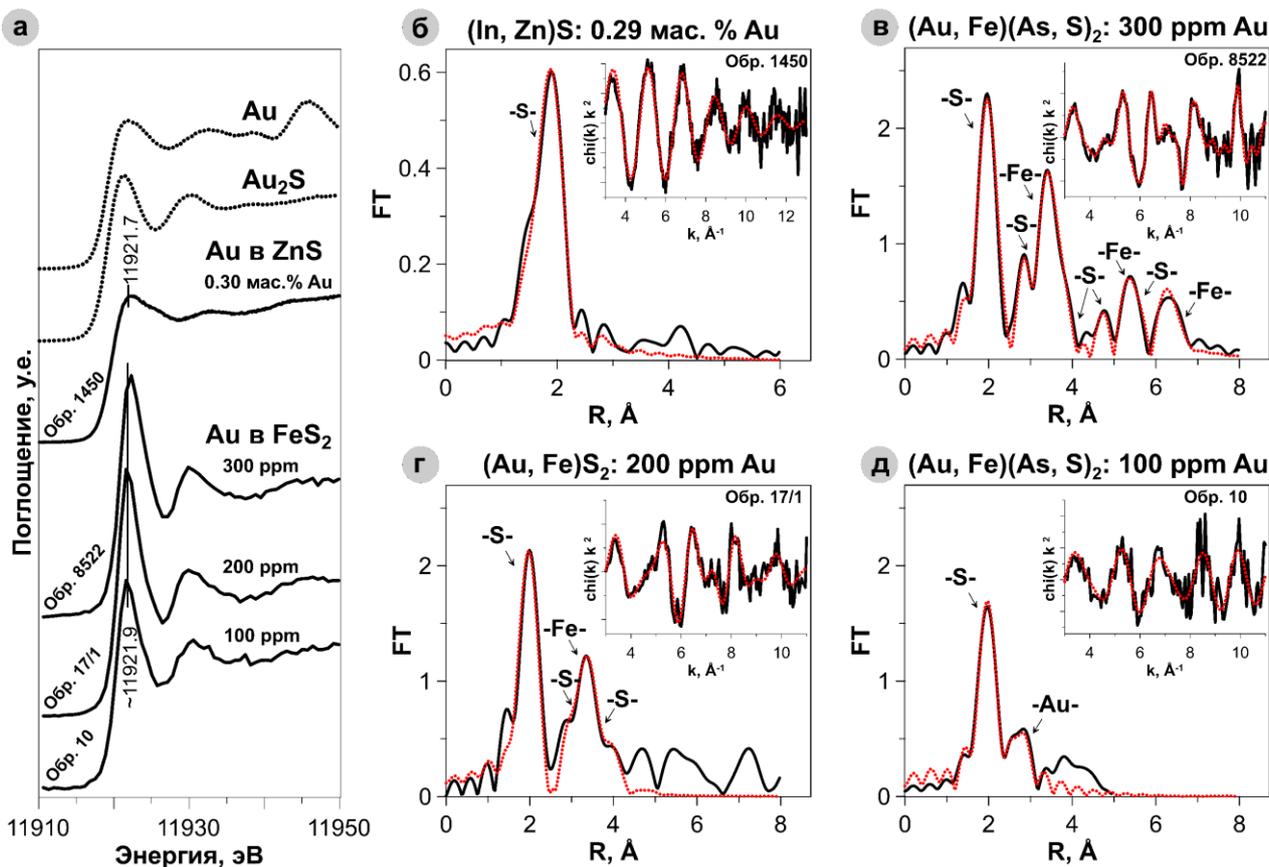


Рис. 2. (а) Околокраевая структура рентгеновских спектров Au L_3 -края поглощения для Au в сфалерите и пирите. Вертикальные линии отвечают максимумам белой линии (БЛ) в сульфидах. Спектры всех образцов отличны от металлического Au и кристаллического Au_2S . Степень окисления Au близка к +1. Локальная геометрия Au в природном Au-As-пирите и синтетическом пирите без As идентичны (см. результаты EXAFS в Табл. 3). (б, в, г, д) Экспериментальные (черные сплошные) и подогнанные (красные пунктирные) в программе Artemis k^2 -взвешенные EXAFS спектры Au L_3 -края поглощения (во врезках) и их Фурье-преобразования (без поправки на фазовый сдвиг). Параметры локального атомного окружения Au в сфалерите и пирите приведены в Табл. 1 и 3 соответственно. На Рис. (б) вклад дальних координационных сфер отсутствует, большая часть Au в сфалерите находится в кластерах состава Au_2S , образовавшихся при распаде твердого раствора. На Рис. (в, г) Au находится в твердом растворе в пирите, (д) – в кластеризовавшемся твердом растворе в пирите. В спектрах (в, г, д) вклад атомов As в окружение Au отсутствует (Filimonova et al., 2019a, 2020).

Табл. 1. Параметры локального атомного окружения In и Au в сфалерите, определенные по результатам обработки k^2 -взвешенных спектров EXAFS (In K - и Au L_3 -край поглощения) в программном пакете IFEFFIT (Ravel, Newville, 2005). Интервалы, в которых выполнялись подгонки в R - или k -пространстве, отвечают таковым, указанным на Рис. 1-2.

Тип атома	Экспериментальные данные ¹					$R, \text{Å} (N)$ для чистых структур ³
	N	$R, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}^2$	E^0, eV	R-фактор ²	
Синтетический Au-In-содержащий сфалерит						ZnS^a
In в твердом растворе (In K -край, Обр. 2070)						

S	4.5±0.4	2.46±0.01	0.005±0.001			2.34 (4)
Zn	12	3.92±0.02	0.018±0.002	5.0±0.9	0.026	3.84 (12)
S	12	4.48±0.03	0.015±0.004			4.45 (12)
Au в кластерах Au ₂ S и твердом растворе (Au L ₃ -край, Обр.1450)						Au₂S^a/ ZnS^b
S	2.4±0.3	2.35±0.01	0.008±0.001	0.4±1.3	0.015	2.30(2)/ 2.34(4)

¹Значения амплитудных множителей S_0^2 : 0.95, 0.84 для In K-, Au L₃-краев поглощения;
²R-фактор – показатель качества подгонки спектра; ^{3a,6} данные определены в этой работе.

Раздел 3.2. Структурно-химическое состояние Pt по результатам изучения синтетических пиритов и пирротинов

Пирит и пирротин являются типичными минералами бинарной системы Fe–S. Пирит – кубическая модификация FeS₂, устойчивая до температуры $t < 743^\circ\text{C}$. Нестехиометрическая гексагональная высокотемпературная γ -форма пирротина устойчива до температуры $t < 1200^\circ\text{C}$. При более низкой температуре устойчивой становится β -форма и порядка девяти модулированных производных сверхструктур на основе пирротина, отклонение от стехиометрии в которых обусловлено наличием вакансий в катионной подрешетке (формальная запись: Fe_{1-x}□_xS, где □ – вакансия) (Toulmin, Barton, 1964; Воган, Крейг, 1981; Firdu, Taskinen, 2010). Фазовые отношения и состав сосуществующих фаз в системе Pt-Fe-S, представляющей особенный интерес для геологии, исследованы в экспериментальных работах Makovicky et al. (1988, 1992), Ballhaus, Ulmer (1995), Majzlan et al. (2002). Согласно этим данным пирротин может содержать до первых мас.% Pt при температуре 1100°C и до сотен ppm при 450°C, пирит – до десятых мас.% при 470°C. Дальнейшее снижение температуры синтеза, по-видимому, приводит к снижению концентрации Pt как в пирите, так и в пирротине до уровня, близкого к пределу обнаружения метода РСМА. В природных образцах содержание Pt в сульфидах Fe может достигать нескольких сотен ppm в рудах магматического и постмагматического гидротермального происхождения. Компиляция литературных данных показывает, что рост температуры образования сульфидов Fe приводит к росту содержания Pt в этих минералах (например, Djon, Barnes, 2012; Kawohl, Frimmel, 2016; Holwell et al., 2017).

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных определению содержания Pt в пирите и пирротине, исключить присутствие нескольких форм «невидимой» Pt в сульфидах, например, твердого раствора и Pt-микро/нановключений, не представляется возможным. Поэтому задача настоящей работы – описать форму нахождения Pt, включая степень окисления, положение в структуре, параметры локального атомного окружения и растворимость, в сульфидах Fe.

Раздел 3.2.1 посвящен изучению структурно-химического состояния Pt в пирите. Образцы синтетического пирита получены в насыщенных по Pt системах в расплаве галогенидов щелочных металлов при температурах кристаллизации 580 и 590°C.

Максимальная средняя концентрация в одном из образцов достигает 4 мас.%. По результатам СЭМ и РСМА анализов распределение Pt в зернах пирита имеет неоднородный характер, однако внутри отдельных зон Pt распределена равномерно. Между содержаниями Pt и Fe в пирите обнаружена отрицательная корреляция. Наклон линии тренда отвечает формированию твердого раствора в системе Pt-Fe-S и/или формированию нановключений PtS₂ (Рис. 3). Присутствие последних подтверждается тем, что во всех экспериментах образцы получены в поле стабильности кристаллического дисульфида Pt (Рис. 4).

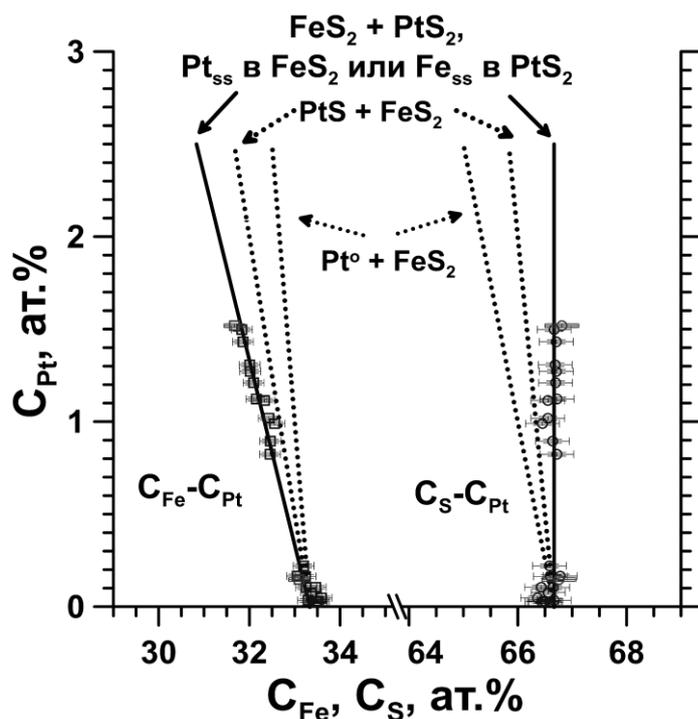


Рис. 3. Концентрация Pt в зависимости от концентраций основных компонентов (Fe и S) пиритов (РСМА). Жирные черные линии являются расчетными и описывают три альтернативные, но идентичные в данном представлении, модели: Pt/ Fe замещает Fe/Pt в FeS₂/PtS₂ (Pt_{ss} в FeS₂/Fe_{ss} в PtS₂) или смесь PtS₂ + FeS₂. Альтернативные модели (PtS+FeS₂, Pt°+FeS₂) показаны пунктирными линиями (Filimonova et al., 20196).

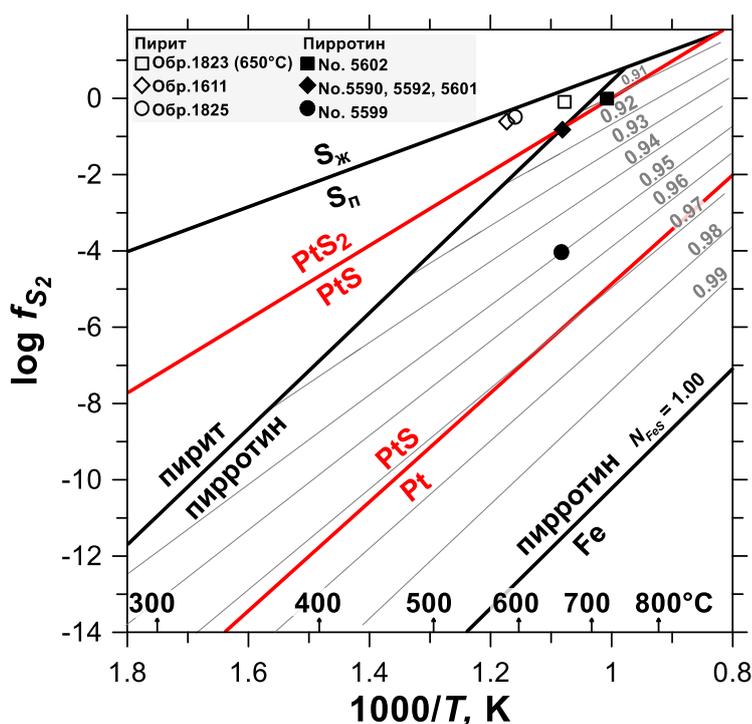


Рис. 4. Состав пирротина в системе Fe-S как функция температуры и летучести S₂ (Toulmin, Barton, 1964). Кривые равновесия Pt-PtS и PtS-PtS₂ рассчитаны в программе HCh (Шваров, 2008) в соответствии с данными: Наумов и др. (1971) – PtS и Pt, Mills (1974) – PtS₂ (Filimonova et al., 20196).

Исследование методом рентгеновской спектроскопии поглощения выявило наличие двух форм Pt в пирите. Основной формой нахождения Pt в FeS₂ является твердый раствор Pt⁴⁺ в позиции Fe²⁺ (Рис. 5а). Межатомное расстояние Pt-S возрастает на ~ 0.1 Å относительно расстояния Fe-S в структуре чистого пирита. Искажение, вызванное вхождением Pt в структуру пирита, исчезает на расстоянии > 2.5 Å (Табл. 2, Рис. 5б).

Табл. 2. Параметры локального атомного окружения Pt в пирите и пирротине, определенные по результатам обработки k^2 -взвешенных спектров EXAFS (Pt L_3 -край поглощения) в программном пакете IFEFFIT. Интервалы, в которых выполнялись подгонки в R - или k -пространстве, отвечают указанным на Рис. 5.

Тип атома	Экспериментальные данные ¹					R , Å (N) для чистых структур ²	
	N	R , Å	σ^2 , Å ²	E^0 , eV	R-фактор		
Синтетический Pt- содержащий пирит						FeS₂^a	
Pt в твердом растворе (Обр. 1825)							
S	6	2.35±0.01	0.002±0.001			2.26 (6)	
S	8	3.47±0.08	0.015±0.011	3.9±2.3	0.130	3.45 и 3.60 (6 и 2)	
Fe	12	3.81±0.02	0.006±0.002			3.83 (12)	
Pt в твердом растворе и ~ 90% в наноразмерных включениях состава PtS ₂ (Обр. 1823)						FeS₂^a	
S	6	2.37±0.01	0.003±0.001				2.26 (6)
S	8	3.55±0.03	0.015±0.007	5.7±1.4	0.022		3.45 и 3.60 (6 и 2)
Pt	4.2 ³	3.82±0.02	0.002±0.003				-
Fe	3.7 ³	3.87±0.02	0.003±0.006				3.83 (12)
Синтетический Pt- содержащий пирротин						Fe_{1-x}S^b	
Pt в твердом растворе (Обр. 5602)							
S	6.2±1.2	2.39±0.02	0.004±0.002	7.8±2.3	0.012	2.44 (6)	
Pt в твердом растворе и ~ 60% в кластерах состава PtS (Обр. 5599)						Fe_{1-x}S^b	
S	5.2±3.1	2.38±0.06	0.007±0.007	6.7±4.3	0.011		2.44 (6)

¹Значения амплитудного множителя S_0^2 : 0.90; ²данные получены в этой работе (а) и заимствованы из работы Wuskoff, 1963 (б); ³рассчитано как $12 \times (1-X)$ для количества атомов Fe и $6 \times X$ для количества атомов Pt, где X – фракция наноразмерных включений PtS₂.

Pt L_3 -край поглощения

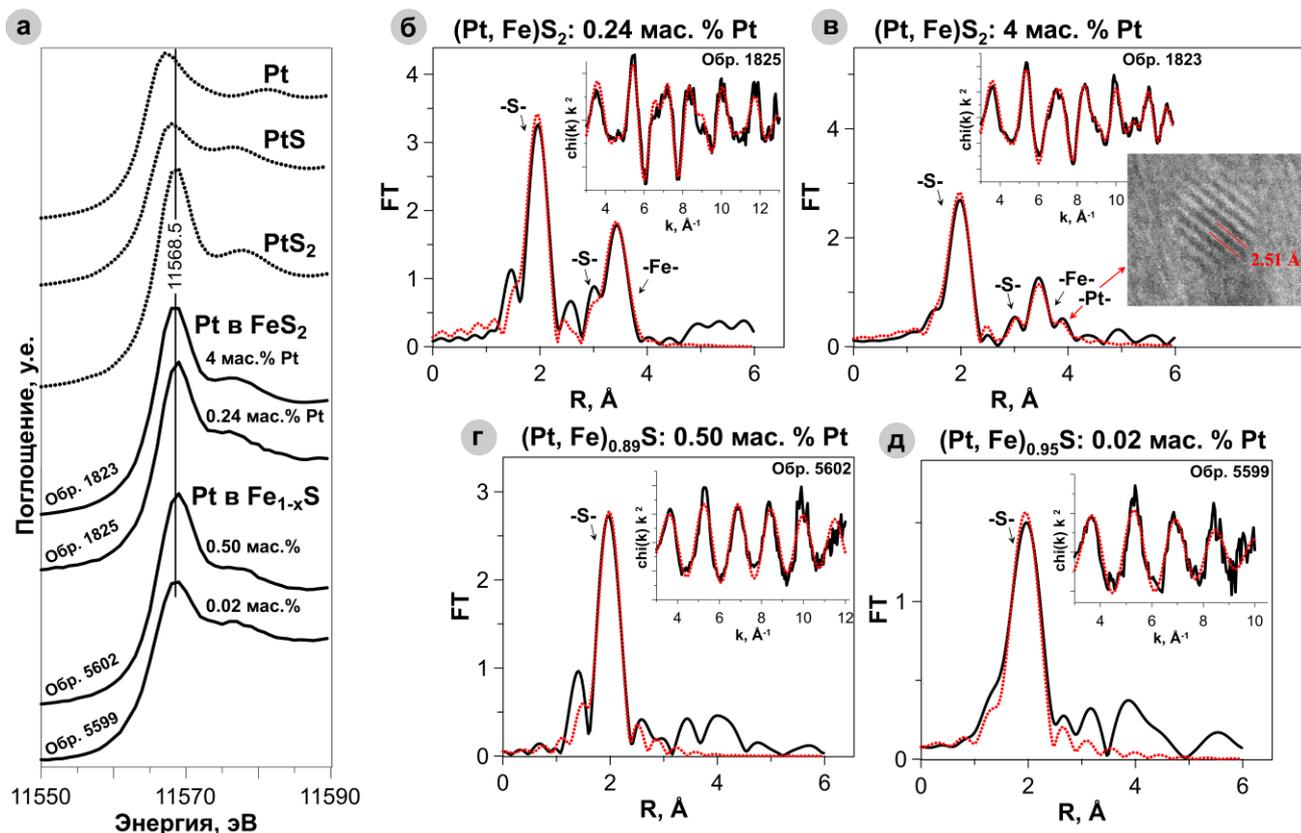


Рис. 5. (а) Околокраевая структура рентгеновских спектров поглощения Pt L_3 -края поглощения для пирита и пирротина. Вертикальная линия отвечает максимуму белой линии (БЛ) в сульфидах. Спектры Обр. 1823, 1825, 5602 отличны от металлической Pt и PtS, их форма и положение основных пиков близки к PtS₂. В этих образцах «формальная» степень окисления Pt близка к +4. Спектр Обр. 5599 представляет собой смесь сигналов от Pt, находящейся в степенях окисления +2 и +4. (б, в) Экспериментальные (черные сплошные) и подогнанные (красные пунктирные) в программе Artemis k^2 -взвешенные EXAFS спектры Pt L_3 -края поглощения (во врезках) и их Фурье-преобразования (без поправки на фазовый сдвиг). На Рис. (б, г) показаны подгонки для изоморфной Pt в пирите и пирротине. На Рис. (в, д) показаны подгонки для образцов, в которых помимо Pt в изоморфном твердом растворе присутствуют включения/ кластеры, образовавшиеся при распаде твердого раствора при снижении температуры. На Рис. (в) вклад Pt в дальней координационной сфере поглощающего атома получен за счет присутствия второй формы структурно-связанной Pt – наноразмерных включений состава PtS₂. ПЭМ ВР-изображение такого включения показано около стрелки справа (межплоскостное расстояние 2.51 Å (обозначено красными линиями) отвечает плоскости (002) в PtS₂) (Filimonova et al., 2019б,в). Параметры локального атомного окружения Pt в пирите и пирротине приведены в Табл. 2.

Вторая форма нахождения Pt определена ПЭМ ВР методом как наноразмерные включения состава PtS₂. Эксперимент с *in situ* нагреванием (650°C) и регистрацией XAS спектра демонстрирует частичное растворение (распад) наноразмерных частиц PtS₂ и перераспределение Pt в твердый раствор Fe_{1-x}Pt_xS₂. Таким образом, наноразмерные включения состава PtS₂ могут быть продуктом распада твердого раствора, существовавшего при высокой температуре.

Поскольку при температуре синтеза вся Pt в пирите находится в твердом растворе, в работе приведено описание термодинамических свойств твердого раствора PtS₂-

FeS₂, в том числе параметров смешения и растворимости PtS₂ в FeS₂ и FeS₂ в PtS₂ согласно модели асимметричного твердого раствора. Для описания избыточной энергии смешения использована модель однопараметрического уравнения Ван-Лаара (Aranovich, Newton, 1999).

Построение схематической диаграммы зависимости содержания Pt от температуры для природных и синтетических легированных пиритов показало, что во всем интервале температур образцы, содержание Pt в которых не превосходит растворимости при данной температуре, содержат Pt в твердом растворе. При охлаждении этих образцов, избыточная при данной температуре Pt выделяется в структурно-связанной форме Pt-содержащих наноразмерных включений или частиц (Filimonova et al., 2019б). Схематическая линия растворимости Pt в пирите при высокой фугитивности серы показана на Рис. 6.

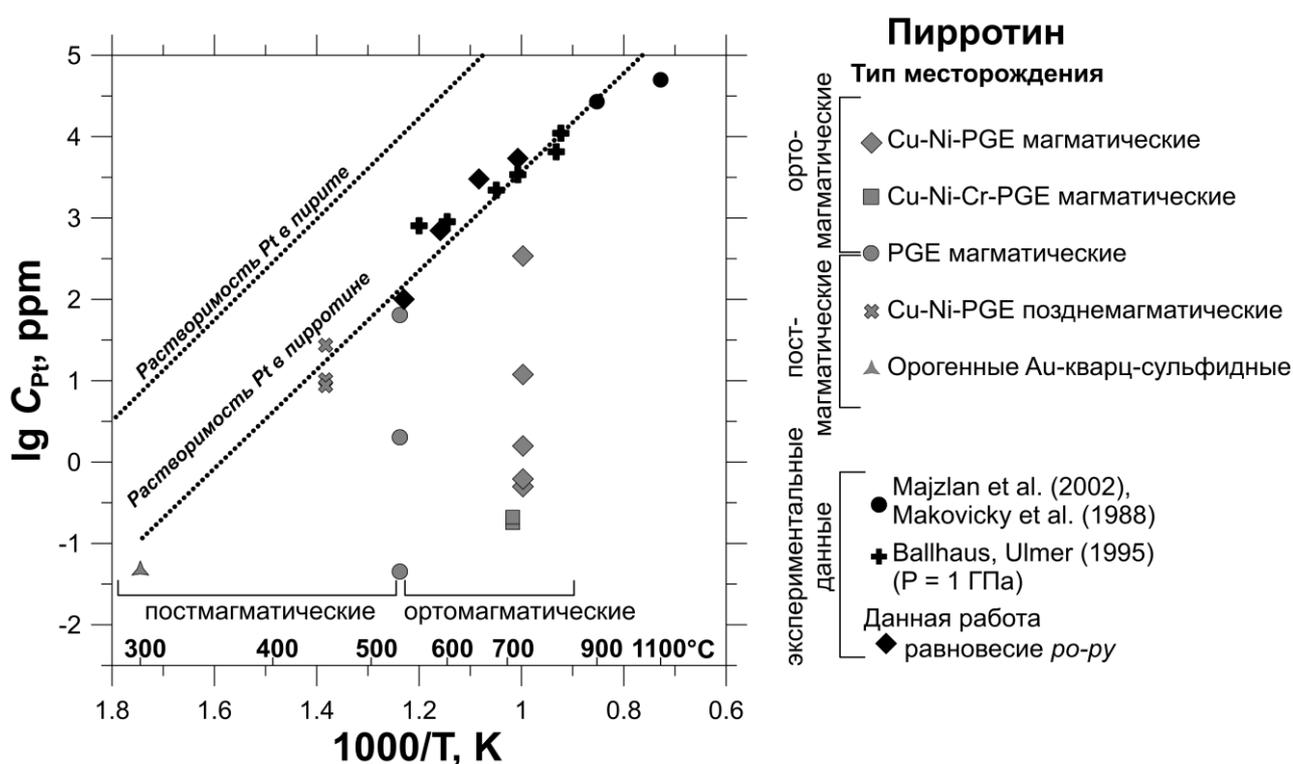


Рис. 6. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая зависимость максимальной концентрации Pt в пирите и пирротине от приблизительной температуры формирования месторождения/ температуры синтеза. Рисунок построен с использованием литературных данных и результатов настоящего исследования. Пунктирными линиями показана растворимость Pt в пирите и пирротине. Для наглядности, на диаграмме не отображены данные по отдельным природным и синтетическим образцам пирита.

Раздел 3.2.2 посвящен изучению структурно-химического состояния Pt в пирротине на примере синтетических образцов, полученных в насыщенных по Pt системах в расплаве галогенидов щелочных металлов при 650 и 720°C. Максимальное среднее содержание Pt достигает 0.5 мас.% при 720°C. Это значение является слишком низким для того, чтобы выявить зональность (контраст) на СЭМ-изображениях. Однако ЛА-ИСП-МС исследование показывает, что на микронном

уровне распределение Pt в кристаллах равномерное. Концентрация Pt возрастает при уменьшении содержания Fe, иными словами, при увеличении летучести S в системе, которое сопровождается появлением вакансий в катионной подрешетке пирротина (Рис. 7).

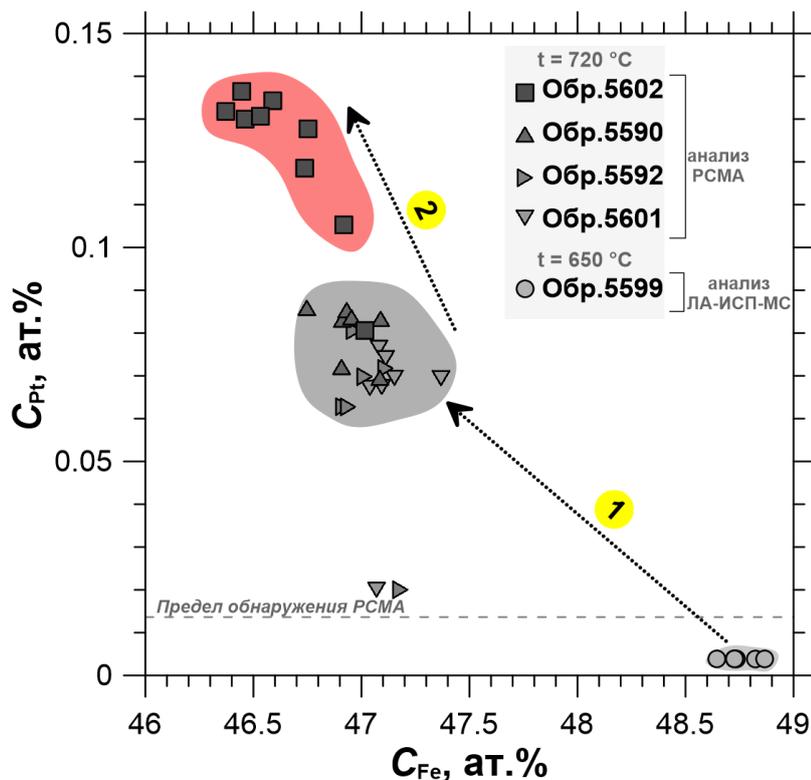


Рис. 7. Зависимость содержания элемента-примеси (C_{Pt} , ат.%) от концентрации основного компонента пирротина (C_{Fe} , ат.%). Залитые поля показывают вариации состава в образцах, их площадь перекрывает область доверительного интервала анализов, отвечающего $\pm 2\sigma$. Концентрации определены РСМА методом, кроме группы точек, находящейся ниже предела обнаружения этого метода: в Обр.5599 концентрация Pt измерена методом ЛА-ИСП-МС. Тренд 1: C_{Pt} возрастает до 0.3 мас.% при увеличении летучести S, тренд 2: C_{Pt} возрастает до 0.5 мас.% при увеличении температуры синтеза и летучести S.

Степень окисления и локальное атомное окружение Pt в синтетических пирротинах исследованы методом рентгеновской спектроскопии поглощения. В большинстве образцов преобладающей формой нахождения Pt в пирротине является твердый раствор Pt^{4+} в позиции Fe^{2+} . В нескольких образцах «формальная» степень окисления несколько снижена за счет присутствия второй формы Pt^{2+} – наноразмерных кластеров состава PtS (Рис. 5а). Образование кластеров состава PtS подтверждается и тем, что все образцы пирротина находятся в поле стабильности кристаллического моносulfида Pt или вблизи равновесия Pt–PtS (Рис. 4, отметим, что присутствие металлической Pt можно исключить согласно анализу XANES спектров). Подгонка спектров EXAFS показывает, что при повышении летучести S атомы Pt изоморфно замещают атомы Fe. Снижение летучести S на фоне общего снижения концентрации Pt приводит к снижению доли твердого раствора $Fe_{1-x}Pt_yS$. Преобладающей формой Pt становятся кластеры PtS, являющиеся продуктом распада твердого раствора и образующиеся при охлаждении образцов. Первая координационная сфера изоморфной Pt, состоящая из шести атомов S, сжимается на $\sim 0.05 \text{ \AA}$ относительно чистой структуры пирротина (Табл. 2, Рис. 5в). Моделирование методом FDMNES и анализ XANES спектров методом линейной комбинации чистых веществ показывают, что на фоне падения суммарной концентрации Pt в пирротине увеличивается доля Pt в кластерах PtS (уменьшается доля изоморфной Pt), тем самым подтверждая результаты

анализа EXAFS. Эту зависимость можно объяснить тем, что повышение температуры синтеза и летучести S в системе, вместе с сопутствующим появлением вакансии в катионной подрешетке (в слое) рядом с поглощающим атомом Pt, приводит к увеличению растворимости Pt в пирротине. Как и в случае пирита, поскольку при температуре синтеза вся Pt в пирротине находится в твердом растворе, в работе приведено описание термодинамических свойств твердого раствора PtS-FeS (на равновесии пирит-пирротин), в том числе параметров смешения и растворимости PtS в FeS и FeS в PtS согласно модели асимметричного твердого раствора, избыточная энергия смешения описана согласно модели однопараметрического уравнения Ван-Лаара. На Рис. 6 приведена схематическая диаграмма зависимости содержания Pt в пирротине от температуры. Как и в случае пирита, образцы, состав которых находится ниже линии насыщения, содержат Pt в форме твердого раствора. Однако при охлаждении этих образцов, избыточная Pt может выделяться в структурно-связанной форме Pt-содержащих наноразмерных включений или частиц. Таким образом, установлен механизм вхождения изоморфной Pt в пирротин в зависимости от температуры, летучести S и наличия вакансии в катионной подрешетке.

Раздел 3.3. Структурно-химическое состояние «невидимого» Au в мышьяковистом пирите по результатам изучения синтетических и природных кристаллов

Мышьяковистый пирит является повсеместно распространённым минералом системы Fe-As-S. Изучение изотермических сечений фазовой диаграммы этой системы при $t \sim 490-360$ и $\sim 280^\circ\text{C}$ (Kretschmar, Scott, 1976) показывает, что мышьяковистый пирит может сосуществовать с пирротинном, арсенопиритом, аурипигментом, реальгаром и расплавом, который, при охлаждении, будет представлен аморфной фазой состава As-S. Часто мышьяковистый пирит содержит Au в качестве примеси в «невидимой» форме в рудах гидротермального происхождения, являющихся одним из основных источников Au промышленных месторождений мира. В литературе часто отмечают, что в As-содержащих пиритах при $C_{\text{As}} > 1.5$ мас.% концентрации Au и As связаны прямой положительной корреляцией (Reich et al., 2005). Эту корреляцию можно объяснить образованием как образованием твердого раствора с компенсацией заряда, так и наличием микро- или нановключений Au-As-S-содержащих минералов (например, арсенопирита и лёллингита, Trigub et al., 2017) или аморфной Au-содержащей As-S фазы в матрице пирита.

Одной из задач настоящего исследования является определение формы нахождения Au и As в пирите при $C_{\text{As}} < 1.5$ мас.%. По-видимому, в этой области, где корреляции между элементами-примесями не наблюдается (например, Fleet et al., 1993; Large et al., 2007; Cook et al., 2009b), Au и As, находясь в изоморфном твердом растворе в пирите, не связаны между собой в структуре. Этот факт косвенно подтверждается данными Trigub et al. (2017), в которых описано изоморфное вхождение ~ 100 ppm «невидимого» Au в не содержащий As пирит. Однозначно определить формы

нахождения «невидимых» элементов-примесей в сульфидах можно только спектральными методами, в настоящей работе применен метод рентгеновской спектроскопии поглощения.

Структурно-химическое состояние Au и As изучено в природных и синтетических образцах. В том числе исследован (1) природный мышьяковистый пирит Au-сульфидного месторождения Самолазовское (Центрально-Алданский рудный район, Якутия, Россия, Belogub et al., 2019), содержащий 300 ppm Au и 0.34 мас.% As; (2) состояние As определено в двух образцах Воронцовского месторождения карлинского типа, содержащих $\sim 1 - 1.5$ мас.% As (Тагильская зона Ауэрбах-Турьинского рудного поля, Северный Урал, Россия, Vikentyev et al., 2019). Кроме того, изучены (3) синтетические золотоносные пириты, не содержащие As, и мышьяковистые пириты, полученные при контрастных окислительно-восстановительных условиях при $300^\circ\text{C}/P_{\text{нас}}$ и $450^\circ\text{C}/1000$ бар.

Во всех образцах концентрация Au варьирует от 100 до 300 ppm. «Невидимое» Au равномерно распределено в матрицах образцов, концентрация Au не зависит от содержания As, однако снижается в более высокотемпературных условиях. На концентрацию Au, растворенного в кислом сульфидном гидротермальном флюиде, наличие As в системе не оказывает влияния. Рентгеновские спектры поглощения XANES/EXAFS записаны одновременно на Au L_3 -крае и As K -крае поглощения. Использование режима регистрации флуоресценции с высоким энергетическим разрешением (HERFD-XAS) позволяет получать данные для микропримесных концентраций Au в As-содержащих образцах. Согласно XANES спектроскопии, «формальная» степень окисления Au отвечает +1 (Рис. 2а). В пирите обнаружено две формы нахождения Au: в твердом растворе и в Au_2S кластерах/включениях. Атомы Au в твердом растворе в пирите замещают атомы Fe. Окружение Au состоит из атомов S ($N_S = 6$, $R_{\text{Au-S}} = 2.41 \pm 0.01$ Å) во всех пиритах: независимо от условий их образования и содержания As, атомов As в локальном окружении Au не обнаружено. Таким образом, расстояние Au-S в первой координационной сфере возрастает на 0.15 Å относительно расстояния Fe-S в чистом пирите. Дальние координационные сферы Au отвечают таковым в структуре чистого пирита (Табл. 3, Рис. 2в, г). Присутствие кластеров Au_2S сказывается на значительном снижении координационного числа Au и межатомного расстояния Au-S. В нескольких образцах наблюдается кластеризация твердого раствора (Рис. 2д). В природном пирите Воронцовского месторождения As^{1-} замещает S, что приводит к увеличению расстояний As-S и As-Fe на 0.07-0.1 Å в первой координационной сфере относительно структуры чистого пирита (Табл. 3, Рис. 8). Помимо As^{1-} в этих образцах пирита обнаружены оксиды As. Синтетические пириты содержат As в разных степенях окисления: 1- в твердом растворе и 3+ и 5+ в оксидах. Результаты настоящего исследования показывают, что при концентрации As < 1.5 мас.% мышьяк и золото ведут себя независимо друг от друга. При этом параметры состав-температура-давление и окислительно-восстановительное состояние системы не влияют на структурно-химическое состояние Au в пиритах. Однако в обогащенных As рудах месторождений типа Карлин содержания Au и As

нередко взаимосвязаны сильной положительной корреляцией. Выявление механизмов образования таких пиритов требует дальнейшего исследования спектральными методами.

Табл. 3. Параметры локального атомного Au и As в пирите (см. описание к Табл. 1)

Тип атома	Экспериментальные данные ¹					R , Å (N) для чистых структур ³
	N	R , Å	σ^2 , Å ²	E^0 , eV	R-фактор ²	
Природный Au-As пирит Самолазовского месторождения Au в твердом растворе (Au L_3 -край)						FeS₂^{3a}/ Au₂S³⁶
S	5.5±0.8	2.40±0.01	0.002±0.001	6.7±1.2	0.018	2.26 (6)/ 2.30 (2)
S	8	3.45±0.02	0.007±0.002			3.45 (6) и 3.60 (2)
Fe	12	3.83±0.01	0.003±0.001			3.83 (12)
S	6	4.35±0.07	0.013±0.012			4.45 (6)
S	18	5.32±0.08	0.017±0.016			5.16 и 5.26 (6 и 12)
Fe	6	5.43±0.05	0.003±0.005			5.42(6)
S	26	5.88±0.02	0.003±0.002			5.78, 5.87 и 6.43 (2, 12, 12)
Fe	24	6.68±0.02	0.003±0.002			6.64 (24)
Синтетический Au-As пирит Au в твердом растворе (Au L_3 -край)						FeS₂^{3a}/ Au₂S³⁶
S	6.3±1.3	2.42±0.01	0.005±0.002	3.2±1.7	0.029	2.26 (6)/ 2.30 (2)
S	8	3.49±0.04	0.010±0.005			3.45 (6) и 3.60 (2)
Fe	12	3.84±0.02	0.009±0.002			3.83 (12)
S	6	4.38±0.05	0.006±0.007			4.45 (6)
Природный Au-As пирит Самолазовского месторождения As в твердом растворе и < 10 % в примесном оксиде As (As K -край)						<u>As³⁺₂O₃^{3b}</u>, Fe(S, As¹⁻)₂^{3r}
O	0.4±0.5	1.74±0.05	0.002±0.010	8.6±1.8	18 (0.066)	<u>1.70-1.80 (4)</u>
S	1	2.25±0.04	0.002±0.002			2.18 (1)
Fe	3	2.32±0.02	0.008±0.002			2.26 (3)
S	6	3.18±0.02	0.012±0.003 ⁴			3.07 (6)
S	6	3.45±0.05	0.012±0.003 ⁴			3.32 (6)
Fe	4	3.56±0.02	0.008±0.003			3.45 (3) и 3.60 (1)
Fe	3	4.24±0.08	0.015±0.010			4.45 (3)
S	3	4.74±0.03	0.002±0.002			4.53 (3)
MP ⁵	3	5.58±0.04	0.004±0.004			5.34 (3)

Табл. 3. – Продолжение.

Природный Au-As пирит Воронцовского месторождения As в твердом растворе (As K-край)					Fe(S, As ¹⁻) ₂ ^{3r}	
S	1	2.25±0.04	0.002±0.004	7.6±0.9	0.014	2.18 (1)
Fe	3	2.33±0.01	0.003±0.001			2.26 (3)
S	6	3.07±0.01	0.005±0.001 ⁴			3.07 (6)
S	6	3.33±0.01	0.005±0.001 ⁴			3.32 (6)
Fe	4	3.49±0.01	0.007±0.002			3.45 (3) и 3.60 (1)
Fe	3	4.62±0.02	0.004±0.002			4.45 (3)
MP ⁶	6	5.25±0.02	0.007±0.002			5.30

¹Значения амплитудных множителей S_0^2 : 0.84 и 0.90 для Au L_3 - и As K-краев поглощения; ²R-фактор – показатель качества подгонки спектра; ³данные получены в этой работе (а, б) или заимствованы из работы (в) Pertlik (1978), (г) Brostigen, Kjekshus (1969); ⁴ при подгонке значения эти параметров приняты равными; ⁵MP = путь многократного рассеяния: AsO–S–Fe–S–AsO; ⁶AsO–Fe–S–AsO.

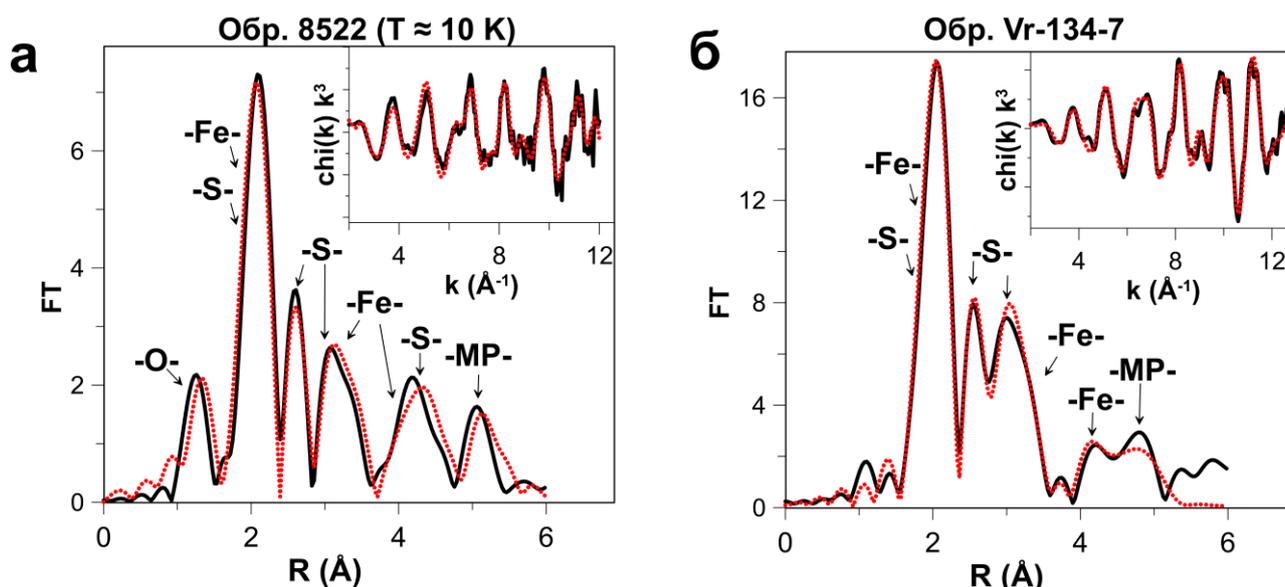


Рис. 8. Экспериментальные (черные сплошные) и подогнанные (красные пунктирные) в программе Artemis k^2 -взвешенные EXAFS спектры As K-края поглощения (во врезках) и их Фурье-преобразования (без поправки на фазовый сдвиг). As изоморфно замещает S в образцах природных Au-содержащих мышьяковистых пиритов Самолазовского Au-сульфидного месторождения (а, спектр записан при криогенной температуре ~ 10 K) и Воронцовского месторождения типа Карлин (б, спектр записан при комнатной температуре) (Filimonova et al., 2020). Параметры локального атомного окружения As в этих образцах приведены в Табл. 3.

Заключение

Сульфиды часто содержат элементы-примеси в рассеянной форме, выделить которую с помощью общепринятых в промышленной практике методов практически невозможно. Для того, чтобы улучшить методы извлечения полезных компонентов из упорных руд, усовершенствовать технологию их обработки, а также для решения задач физико-химического моделирования процессов минерализации, в настоящей работе описана форма нахождения ряда примесей – In, Au, Pt, As, а также дополнительных Cu и Cd – в сульфидах Zn и Fe.

Исследование рутинными методами (СЭМ/ЭДС, ЛА-ИСП-МС, РСМА) показывает, что содержание элементов-примесей в сульфидах может достигать нескольких мас.%. При этом характер их распределения на микроуровне равномерный как в природных сульфидах, так и в кристаллах, полученных в расплаве галогенидов щелочных металлов, методом газового транспорта и гидротермального синтеза. Однако информации о равномерном распределении оказывается недостаточно для надежного определения структурно-химического состояния элементов-примесей (степени окисления и локального атомного окружения).

В этой работе впервые методом рентгеновской спектроскопии поглощения изучено состояние In и Au в сфалерите, Pt в пирите и пирротине, Au и As в пирите. При высокой температуре, по-видимому, все эти элементы-примеси образуют твердый раствор в сульфидах Zn и Fe. Однако при снижении температуры до комнатной (1) при большом различии ионных радиусов примесного и основного элементов, (2) при существенном различии кристаллических структур смешивающихся веществ и (3) за счет снижения растворимости, элементы-примеси не всегда остаются в изоморфном твердом растворе, образуя наноразмерные включения, частицы или кластеры, являющиеся продуктами распада твердого раствора, образовавшимися при охлаждении.

Поскольку поле стабильности твердого раствора расширяется с увеличением температуры, с точки зрения термодинамики структурно-химическое состояние элементов-микропримесей в твердом растворе во всем интервале температур и давлений идентично во всем интервале содержаний, находящихся ниже предела насыщения. Следовательно, структурно-химическое состояние элементов-микропримесей в твердом растворе, описанное для синтетических концентрированных высокотемпературных образцов, является идентичным таковому в природных сульфидах, обладающих более низкими концентрациями и образующихся при отличных условиях.

Список работ автора по теме диссертации из списка ВАК

1. **Filimonova O.N.**, Trigub A.L., Tonkacheev D.E., Nickolsky M.S., Kvashnina K.O., Chareev D.A., Chaplygin I.V., Kovalchuk E.V., Lafuerza S., Tagirov B.R. Substitution mechanisms in In-, Au-, and Cu-bearing sphalerites studied by X-ray absorption spectroscopy of synthetic compounds and natural minerals //Mineralogical Magazine. – 2019. – Т. 83. – №. 3. – С. 435-451. **doi** 10.1180/mgm.2019.10
2. **Filimonova O. N.**, Nickolsky M. S., Trigub A. L., Chareev D. A., Kvashnina K. O., Kovalchuk E.V., Vikentyev I.V., Tagirov B. R. The state of platinum in pyrite studied by X-ray absorption spectroscopy of synthetic crystals //Economic geology. – 2019. – Т. 114. – №.8. – С. 1649-1663. **doi** 10.5382/econgeo.4686
3. **Filimonova O. N.**, Tagirov B. R., Trigub A. L., Nickolsky M. S., Rovezzi M., Belogub E. V., Reukov V. L., Vikentyev I.V. The state of Au and As in pyrite studied by X-ray absorption spectroscopy of natural minerals and synthetic phases // Ore Geology Reviews 2020, 103475. **doi** 10.1016/j.oregeorev.2020.103475
4. Чареев Д.А., Волкова О.С., Герингер Н.В., Кошелев А.В., Некрасов А.Н., Осадчий В.О., Осадчий Е.Г., **Филимонова О.Н.** Синтез кристаллов халькогенидов и пниктидов в солевых расплавах при стационарном температурном градиенте //Кристаллография. – 2016. – Т. 61. – №4. – С. 652-662. **doi** 10.7868/S0023476116030061
5. Trigub A.L., Tagirov B.R., Kvashnina K.O., Lafuerza S., **Filimonova O.N.**, Nickolsky M.S. Experimental determination of gold speciation in sulfide-rich hydrothermal fluids under a wide range of redox conditions //Chem. Geol. – 2017. – Т. 471. – С. 52-64. **doi** 10.1016/j.chemgeo.2017.09.010
6. Tagirov B.R. Trigub A.L., **Filimonova O.N.**, Kvashnina K.O., Nickolsky M.S., Lafuerza S., Chareev D.A. Gold transport in hydrothermal chloride-bearing fluids: insights from in situ X-ray absorption spectroscopy and ab initio molecular dynamics //ACS Earth and Space Chemistry. – 2018. – Т. 3. – №2. – С. 240-261. **doi** 10.1021/acsearthspacechem.8b00103
7. Tagirov B.R., **Filimonova O.N.**, Trigub A.L., Akinfiyev N.N., Nickolsky M.S., Kvashnina K.O., Chareev D.A., Zotov A.V. Platinum transport in chloride-bearing fluids and melts: Insights from in situ X-ray absorption spectroscopy and thermodynamic modeling //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2019. – Т. 254. – С. 86-101. **doi** 10.1016/j.gca.2019.03.023
8. Чареев Д.А., Волкова О.С., Герингер Н.В., Евстигнеева П.В., Згурский Н.А., Кошелев А.В., Некрасов А.Н., Осадчий В.О., Осадчий Е.Г., **Филимонова О.Н.** Синтез кристаллов халькогенидов К, Zr, Hf, Hg и некоторых других элементов в галоидных расплавах в стационарном температурном градиенте //Кристаллография. – 2019. – Т. 64. – № 6. – С. 992-998. **doi** 10.1134/S0023476119060031

Тезисы автора по теме диссертационного исследования:

1. **Filimonova O.N.**, Minervina E.A., Kovalchuk E.V., Abramova V.D., Vikent'iev I., Tagirov B.R., Chareev D.A., Chvosticov V.A. An Experimental Study of Noble and Base Metals (Au, Ag, Pt, Pd, Zn) Distribution in Pyrite and Pyrrhotite //Proceeding of the 13th Biennial SGA Meeting, Nancy, France. – 2015. – Т. 3. – С. 925-927.

2. **Филимонова О.Н.**, Тригуб А.Л., Квашнина К.О., Чареев Д.А., Никольский М.С., Ковальчук Е.В., Ширяев А.А., Тагиров Б.Р. Химическое состояние примеси золота в фазах системы Cu-Fe-S при параметрах рудообразования по данным XANES/EXAFS спектроскопии //Сборник тезисов ГЕОХИ РАН ВЕСЭМПГ 19-20 апреля 2016 г. – 2016.

3. **Филимонова О.Н.**, Тонкачев Д.Е., Тригуб А.Л., Никольский М.С., Квашнина К.О., Лафуэрза С., Чареев Д.А., Тагиров Б.Р. Индий и золото в сфалерите по результатам изучения синтетических кристаллов методом рентгеновской спектроскопии поглощения //Сборник материалов Седьмой Российской молодежной научно-практической школы: «Новое в познании процессов рудообразования», ИГЕМ РАН, Москва. – 2017. – С. 302-304.

4. **Filimonova O.N.**, Chareev D.A., Nikolsky M.S., Trigub A.L., Kvashnina K.O., Tagirov B.R. The state of platinum in pyrite studied by X-ray absorption spectroscopy of synthetic crystals //Talk at the 13th Platinum Symposium, PGE-Au Experimental Techniques session, Polokwane, South Africa. – 2018.

5. **Filimonova O.**, Trigub A., Nickolsky M., Kovalchuk E., Abramova V., Rovezzi M., Belogub E., Vikentyev I., Tagirov, B. X-ray absorption spectroscopy study of the chemistry of «invisible» Au in arsenian pyrites //E3S Web of Conferences. EDP Sciences. – 2019. – т. 98. – С. 05007. doi.org/10.1051/e3sconf/20199805007

6. **Filimonova O.N.**, Nickolsky M.S., Kovalchuk E.V., Abramova V.D., Tagirov B.R., Chareev D.A., Trigub A.L., Kvashnina K.O. The state of platinum in pyrrhotite studied by X-ray absorption spectroscopy of synthetic crystals //Proceedings of the 15th Biennial SGA Meeting, Life with Ore Deposits on Earth, Glasgow, Extended Abstracts. – 2019. – Т. 2. – С.594-596.

7. **Филимонова О.Н.**, Зотов А.В., Баранова Н.Н., Тюрин Д.А., Тагиров Б.Р. Растворимость куперита PtS(к) (25-450 °С/Рнас-1000 бар) и комплексообразование Pt в сульфидных гидротермальных растворах //Всероссийская конференция, посвященная 120-летию со дня рождения академика Д.С. Коржинского. Москва, ИГЕМ РАН, Россия. – 2019. – С. 233-237.

+ 17 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.