

УДК 550.84+549.31

ПОВЕДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ КВАРЦ-СЕЛЕНИДЫ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 450 °C И РАЗНОЙ АКТИВНОСТИ СЕЛЕНА

В.В. Акимов, Д.Н. Бабкин, О.Ю. Белозерова

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия

На основе данных структурного и фазового анализов рассмотрено поведение наночастиц (НЧ) Au при формировании межфазных границ между кварцем и селенидами меди и железа во время отжига при температуре 450 °C и разной активности селена: $\lg f_{\text{Se}_2} = -2.4$ при буферном расплавленном селене и $\lg f_{\text{Se}_2} = -3.15$ по показаниям индикаторной минеральной смеси $\gamma\text{-Fe}_{1-x}\text{Se}$ и $\delta\text{-Fe}_{1-x}\text{Se}$. В двух сериях экспериментов использовались контрастные текстурные особенности (nano- и микросостояния) исходных металлических фаз, которые позволяли построить 2D и 3D модели межфазных границ. В первом случае на кристаллы кварца размером менее 40 мкм магнетронным напылением наносились тонкие слои из НЧ золота (толщиной ~30 нм), железа (толщиной ~50 нм) и меди (толщиной ~50 нм), т. е. все металлы находились в наноразмерном состоянии. Во втором случае железо, медь и селен (в стехиометрии эсеборнита — CuFeSe_2) вводились в систему в виде порошковых материалов микронных размеров (1—10 мкм). Золото по-прежнему оставалось в виде НЧ на поверхности кварца. Продукты термического отжига исследовались методами рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализов, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Проведенное исследование показало, что вне зависимости от активности селена отжиг НЧ Au приводит к частичному укрупнению частиц (до субмикронных размеров) по механизму самосборки (распределение частиц Au по размеру соответствует логнормальному закону с максимумом, смешенным в сторону меньших размеров), причем золото остается в металлическом состоянии. 2D модель межфазной границы представляет собой минеральную смесь селенидов меди (Cu_2Se), железа ($\gamma\text{-Fe}_{1-x}\text{Se}$) и островков субмикронных частиц золота, образовавшихся на поверхности кварца. 3D модель межфазной границы характеризуется тем, что частицы Au концентрируются в основном уже в эсеборните, а не на поверхности кварца. Причем НЧ локализуются в порах мезопористого эсеборнита, а субмикронные частицы размером ~200 нм и более вытесняются на поверхность частиц эсеборнита.

На основе полученных данных сформулированы типоморфные признаки участия НЧ Au в рудообразующих процессах формирования и развития золоторудных месторождений.

Экспериментальная минералогия, наночастицы золота, механизмы агрегации, «невидимые» формы золота, структура и состав межфазных границ, золото-кварц-селенидная минерализация, кварц, селениды меди и железа

BEHAVIOR OF GOLD NANOPARTICLES AT THE INTERPHASE BOUNDARY OF QUARTZ-SELENIDE COPPER AND IRON AT A TEMPERATURE OF 450 °C AND DIFFERENT SELENIUM ACTIVITY

V.V. Akimov, D.N. Babkin, O.Yu. Belozerova

In this work, based on structural and phase analysis data, we consider the behavior of Au nanoparticles (NP) during the formation of interphase boundaries between quartz and copper and iron selenides upon annealing at 450 °C and different selenium activities: $\lg f_{\text{Se}_2} = -2.4$ with a melted selenium buffer and $\lg f_{\text{Se}_2} = -3.15$ according to the indications of the indicator mineral mixture $\gamma\text{-Fe}_{1-x}\text{Se}$ and $\delta\text{-Fe}_{1-x}\text{Se}$. In two series of experiments, contrasting textural features (nano- and microstates) of the initial metal phases were used, which made it possible to construct 2D and 3D models of interphase boundaries. In the first case, thin layers of gold NPs (~30 nm thick), iron (~50 nm thick), and copper (~50 nm thick) were deposited onto quartz crystals less than 40 μm in size by magnetron sputtering, i.e., all metals were in a nanosized state. In the second case, iron, copper, and selenium (in eskebornite stoichiometry — CuFeSe_2) were introduced into the system in the form of micron-sized powder materials (1–10 microns). Gold still remained in the form of NPs on the quartz surface. The thermal annealing products were studied by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analyses, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The study showed that, regardless of the activity of selenium, annealing of Au NPs leads to partial enlargement of particles (up to submicron sizes) based on the self-assembly mechanism (the size distribution of Au particles corresponds to a lognormal law with a maximum shifted towards smaller sizes), and gold remains in the metallic state. The 2D model of the interphase boundary is a mineral mixture of copper selenides (Cu_2Se), iron ($\gamma\text{-Fe}_{1-x}\text{Se}$) and islands of submicron gold particles formed on the surface of quartz. The 3D model of the interphase boundary is characterized by the fact that Au particles are concentrated mainly in eskebornite, and not on the quartz surface. Moreover, NPs are localized in

the pores of mesoporous eskebornite, and submicron particles with a size of ~ 200 nm or more are displaced to the surface of eskebornite particles. Based on the data obtained, typomorphic features of the presence of Au NPs in the ore-forming processes of the formation and development of gold ore deposits are formulated.

Experimental mineralogy, gold nanoparticles, aggregation mechanisms, “invisible” forms of gold, structure and composition of interphase boundaries, gold–quartz–selenide mineralization, quartz, copper and iron selenides

ВВЕДЕНИЕ

В минералогии и геохимии интерес к изучению наноразмерных форм благородных металлов (БМ), включая золото, в первую очередь связан с вопросами о механизмах их образования, устойчивости в различных геохимических средах, возможности их участия в массопереносе на большие расстояния и в конечном счете о роли, которую играют БМ при формировании месторождений БМ разного типа. Если о механизмах образования наночастиц (НЧ) Au известно уже достаточно много, то об устойчивости НЧ, местах их локализации в минеральных системах, механизмах укрупнения и «улавливания» поверхностями растущих кристаллов, а также в целом о типоморфных признаках участия НЧ Au на определенных этапах развития золоторудных месторождений экспериментальных данных явно недостаточно. Требуется планирование и постановка экспериментов с акцентом на определение рассмотренных выше явлений. В связи с этим рассмотрим уже установленные в основном на эмпирическом материале факты, которые характеризуют поведение НЧ Au в природных минеральных системах.

Во-первых, НЧ Au обнаружены почти во всех типах золоторудных месторождений: типа Карлин [Palenik et al., 2004; Викентьев, 2015], эпимеральных [Hannington, Garbe-Schonberg, 2019; Моисеенко, Моисеенко, 2012], мезотермальных [Genkin et al., 1998; Таусон и др., 2014] и орогенного типа [Hastie et al., 2021; Конеев и др., 2019], т. е. НЧ Au должны быть устойчивы в широких пределах *PT*-параметров и в различных геохимических условиях. Во-вторых, наряду с НЧ Au, в минералах-концентраторах присутствуют «невидимые» формы, т. е. субмикронные частицы размером 0.1—1.0 мкм самородного металла или его минеральные формы. Следовательно, НЧ Au в определенных условиях способны укрупняться до субмикронных и микронных размеров [Калинин и др., 2018]. В третьих, из числа халькогенидных минералов, которые можно отнести к минералам-концентраторам золота, явными лидерами являются арсенопирит, пирит и сульфиды железа и меди (халькопирит, борнит). В определенной мере этому способствуют структурные особенности данных сульфидов и дефектность их кристаллов. В четвертых, неокисляемость высокопробного золота. Как правило, в состав оксидных или халькогенидных парагенезисов входит самородное золото. Отчасти это можно объяснить неустойчивостью халькогенидных фаз золота при средних и высоких температурах (сульфид золота Au_2S разлагается на Au и расплав серы при температуре выше 240 °C, селенид золота AuSe выше 425 °C, теллурид золота AuTe_2 при 447 °C [Лякишев, 1996] или недостаточно высокими активностями летучих компонентов (серы, селена, теллура или кислорода) в газовой фазе при формировании различных парагенезисов. Однако, учитывая высокую химическую активность НЧ Au, повышенную хемосорбцию халькогенов на поверхности золота [Mikhlin et al., 2010; Vorob'ev et al., 2018], склонность к образованию с ними пленочных структур типа «ядро—оболочка», где ядром является самородное золото, а оболочкой тот или иной халькогенид золота, неокисляемость высокопробного золота выглядит довольно странно. И наконец, в-пятых, с возможностью реализации принципиально разных механизмов роста НЧ Au, таких как Оствальдово созревание (ОС) или самосборка (СС) НЧ. ОС НЧ (рост частиц за счет поглощения более мелких частиц) энергетически более выгодно, поскольку приводит к образованию совершенных (бездефектных) частиц с меньшей удельной поверхностью. В отличие от этого при СС, которая включает в себя процессы агрегации, спекания и коалесценции НЧ, получаются частицы с развитой внутренней поверхностью в виде границ доменов, блоков или зерен. Такие частицы обладают определенной стабильностью или за счет действия правила ступеней Оствальда, когда в неравновесной системе реализуется состояние не с меньшей свободной энергией, а состояние, которое энергетически ближе к исходному, или за счет реализации «вынужденных» равновесий, когда внутренние границы препятствуют твердофазовому превращению и выступают в качестве вынуждающего фактора [Таусон, Акимов, 1991].

Таким образом, несмотря на достаточно большой эмпирический материал, накопленный по проблеме поведения разных размерных форм Au в различных геохимических обстановках, соответствующих золоторудным месторождениям разного типа, использовать его для выработки типоморфных признаков участия и влияния НЧ Au на процессы формирования и развития золоторудных месторождений достаточно трудно. Поэтому основной целью данной работы является предложить типоморфные признаки структуры, формы и функции распределения частиц Au по размерам, дать методику их определения и связать с основными *PT*-параметрами рудообразования и активностью летучих компонентов. Эти

задачи решались на основе анализа поведения НЧ Au в системе SiO_2 —(НЧ Au)—Cu—Fe—Se при температуре 450 °С и разной активности Se. Выбор селена продиктован тем, что селенидная благороднометалльная минерализация достаточно широко представлена на месторождениях БМ разного типа [Ciobanu et al., 2006].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для определения особенностей поведения НЧ Au в минеральной системе SiO_2 —(Fe-Cu-Se)—Au, имитирующей парагенезисы с кварц-селенидной минерализацией, были проведены две серии экспериментов по отжигу образцов при температуре 450 °С и разной активности селена. Опыты проводились в запаянных кварцевых ампулах. Схемы этих экспериментов представлены на рис. 1. В обоих случаях основным компонентом минеральной системы являлся α -кварц (Qtz, см. дополнительные материалы, <https://sibran.ru/journals/STable %201.pdf>, STable 1) размерной фракции <40 мкм, на частицы которого наносились НЧ Au методом магнетронного распыления золотой мишени при постоянном токе.

В первой серии экспериментов (TO-1) поверх слоя НЧ Au тем же методом наносились слои НЧ Fe и Cu в пропорции 1:1 по толщине слоев. Далее образцы вместе с буфером активности селена (порошковый селен марки «ч») помещались в кварцевые ампулы, которые затем запаивались. Ступенчатым нагреванием с выдержкой при 200 °С в течение 4 ч муфельная печь вводилась в основной режим с автоматической поддержкой температуры на уровне 450 ± 2 °С. Длительность основной части эксперимента составляла 48 ч, затем ампулы с образцами извлекались из печи и охлаждались на воздухе. Для контроля и управления нагревом печи использовались прибор ВРТ-3 и термопары ПР10.

Во второй серии экспериментов (TO-2) дисперсные порошки железа размером 1—2 мкм, меди — 5—10 мкм (оба марки «чда») и селена размером 10 мкм (марки «ч») смешивались с порошком Qtz, аналогичным использованному в опыте TO-1 (с напыленными НЧ Au). Массовые отношения Fe, Cu и Se 1:1:2 соответствовали составу эскеборнита (CuFeSe_2). Массовое соотношение кварца к другим элементам составляло 1:5 с тем расчетом, что активность селена в системе будет контролироваться составом селенидных фаз, а влиянием кварца на состав газовой фазы можно будет пренебречь. Полученные порошки прессовались с помощью механического пресса под давлением ~ 1 кбар и отжигались в вакуме при 100 °С в течение 4 ч. В результате были получены керамические поликристаллические образцы, которые помещались в кварцевые ампулы и запаивались. Схема ввода печи в режим аналогична TO-1. В качестве индикатора активности селена использовался предварительно синтезированный порошок селенида железа — FeSe. Длительность основной части эксперимента составляла 15 сут.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Магнетронное напыление

Напыление НЧ Au, Cu, Fe на порошки Qtz осуществлялось на установке вакуумного напыления ВУП-4 с магнетроном МАГ-2000С при постоянном токе в условиях высокого вакуума $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Время напыления составляло 5 мин в случае золота и меди и 15 мин для железа. Порядок напыления тонких пленок был следующим: первый слой золота, второй слой железа и внешняя пленка меди. Рабочим газом служил аргон. Напряжение поджига плазмы составляло 1 кВ, рабочее напряжение — 300 В и ток — 150 мА. В качестве распыляемой металлической мишени использовались диски золота, меди и железа диаметром 50 мм. Содержание основных элементов составляло (мас. %): Au — 99.9; Cu — 99.9; Fe (железо АРМКО) — 99.8.

Для более равномерного напыления НЧ Au на порошковые материалы и минимизации текстурных эффектов (столбчатой структуры пленок) был использован режим встряхивания образца. В качестве примера применения данной методики на рис. 2 приведено изображение, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), поверхности графитового порошка с нанесенными на него НЧ Au размером порядка 10 нм. Видно, что форма НЧ Au близка к сферической, а морфология тонких пленок золота соответствует островковому механизму роста.

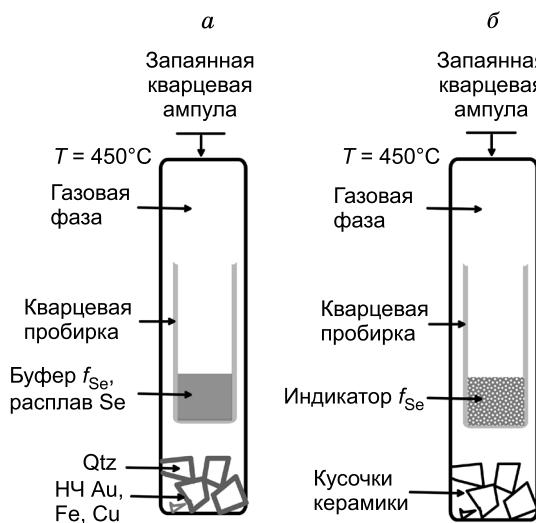
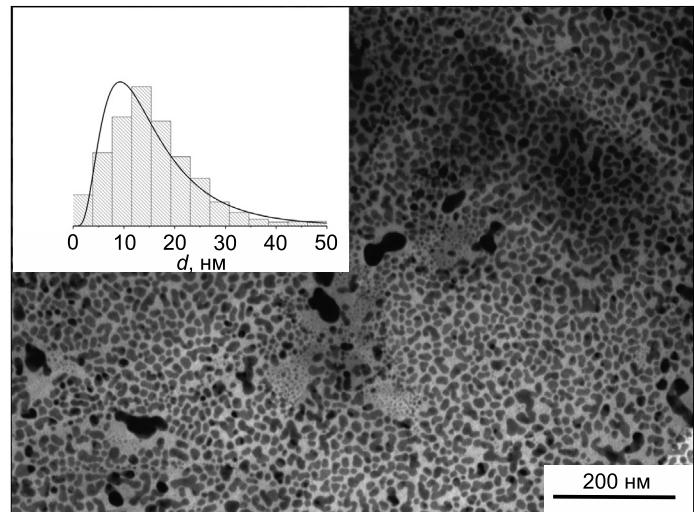


Рис. 1. Схемы опытов TO-1 (a) и TO-2 (б).

Рис. 2. ПЭМ-изображение НЧ Au, нанесенных методом магнетронного распыления металлической мишени на порошковый графит (Gr), и соответствующая гистограмма распределения НЧ Au по размерам.



Рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный (РСА) анализы

Как известно, структурный анализ с использованием рентгеновской дифракции является мощным инструментом для определения типа и плотности дефектов кристаллической структуры как собственно при рассмотрении НЧ, так и при анализе наноструктурированных материалов (НСМ). Он основан на изучении природы смещения, уширения и анизотропии уширения рентгеновских линий (РЛ) по отношению к стандартным образцам той же кристаллической структуры с минимальным содержанием структурных дефектов.

Существует много моделей, описывающих структурное состояние дефектных НЧ и НСМ, и методов для расчета параметров этих моделей. Все они в той или иной степени детализации касаются проблемы разделения физического уширения РЛ на две составляющие, связанные с размером областей когерентного рассеяния (ОКР — D , нм) и величиной микродеформаций структуры ($\varepsilon = \Delta d/d$ (%), d — межплоскостное расстояние в кристаллографическом направлении (hkl)). Нами предпочтение было отдано методу Вильямсона—Холла. В рамках этого метода полное уширение β_{tot} РЛ (после удаления инструментального уширения) можно записать следующим образом:

$$\beta_{tot} = \beta_D + \beta_\varepsilon = \frac{0.9\lambda}{D \cos(\theta)} + 4\varepsilon \operatorname{tg}(\theta) \quad (1)$$

или

$$\beta_{tot} \cos(\theta) = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin(\theta), \quad (2)$$

где β_D и β_ε — уширения РЛ, связанные с размером ОКР и величиной микродеформаций соответственно; λ — длина волн используемого рентгеновского излучения (нм), Θ — угол Брэгговского отражения (рад). Решая последнее уравнение методом линейной регрессии, можно определить параметры D и ε . В свою очередь, зная параметры D и ε , можно рассчитать плотность дислокаций ρ . По определению плотность дислокаций есть число дислокаций в единице объема, т. е. если кристалл разбить на блоки с размером ребра D и на каждой грани блока находится n дислокаций, то, согласно [Williamson, Smallman, 1956], плотность дислокаций определяется выражением:

$$\rho = \frac{3n}{D^2} \quad (3)$$

при хаотическом распределении дислокаций $n = 1$. В модели упорядоченных дислокационных структур типа малоугловых границ наклона, плоских дислокационных скоплений или сеток дислокаций выражение, связывающее параметры D и ε с плотностью дислокаций, имеет вид [Wang et al., 2021]:

$$\rho = \frac{2\sqrt{3}}{\mathbf{b}} \frac{\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}}{D}, \quad (4)$$

где \mathbf{b} — вектор Бюргерса дислокаций, формирующих доминирующие дислокационные структуры; $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ — среднеквадратичные деформации. Последние связаны с микродеформациями выражением [Delhez et al., 1982]:

$$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \varepsilon. \quad (5)$$

Отдельного рассмотрения требует анализ дефектов упаковки (ДУ) и нанодвойников (НД) в гранецентрированных кубических кристаллах (ГЦК), поскольку для них выражение (4) дает сильно заниженные значения плотности дефектов, поскольку ДУ и НД не дают заметного вклада в уширение РЛ. Хотя ДУ ограничены двумя частичными дислокациями, но их вклад в общую микродеформацию мал по сравнению с полными дислокациями. В основном ДУ приводят к смещению РЛ по отношению к бездефектным кристаллам. Влияние НД на РЛ сводится к уширению определенных РЛ и возрастанию их асимметрии. Таким образом, чтобы корректно оценить плотность ДУ и НД было предложено ввести понятие эффективного размера ОКР (D_{eff}), которое определяется выражением [Ingham et al., 2011]:

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_{true}} + \frac{1.5\alpha + \beta}{a} L_{hkl}, \quad (6)$$

где D_{true} — «истинное» значение размера ОКР, a — параметр элементарной ячейки, α и β — плотности ДУ и НД соответственно, L_{hkl} — константа, равная $\sqrt{3}/4$ для плоскостей (111) и 1 для плоскостей (200). Для отражений (111) и (200) параметр D_{eff} рассчитывается по формуле Шеррера:

$$D_{eff} = D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta_{hkl}}, \quad (7)$$

где β_{hkl} — значение ширины пика на половине его высоты (FWHM), θ_{hkl} — угол Брэгговского отражения (h, k, l) (рад), h, k, l — индексы Миллера.

Плотность ДУ для ГЦК кристаллов определяется как

$$\alpha = \frac{d_{111}}{d_{Dy}} 100\%, \quad (8)$$

где d_{111} — межплоскостное расстояние в направлении перпендикулярном плотноупакованным плоскостям (111); d_{Dy} — расстояние между ДУ. Аналогично определяется плотность НД:

$$\beta = \frac{d_{hkl}}{d_{ND}} 100\%, \quad (9)$$

где d_{hkl} — межплоскостное расстояние (hkl); d_{ND} — расстояние между НД.

Как отмечалось выше, образование ДУ приводит к смещению положения РЛ на рентгенограммах. Обычно для определения плотности ДУ используют положение двух рентгеновских отражений (111) и (200). В работе [Ingham et al., 2011] показано, что

$$\Delta(2\theta_{200} - 2\theta_{111})^\circ = \frac{-90\sqrt{3}\alpha}{\pi^2} \left(\frac{\operatorname{tg}\theta_{200}^{st}}{2} + \frac{\operatorname{tg}\theta_{111}^{st}}{4} \right), \quad (10)$$

где $\Delta(2\theta_{200} - 2\theta_{111})$ — смещение расстояния между пиками по сравнению с ожидаемой при отсутствии ДУ (в стандартном образце), $\Delta(2\theta_{200} - 2\theta_{111}) = (2\theta_{200} - 2\theta_{111}) - (2\theta_{200} - 2\theta_{111})^{st}$, θ^{st} — Брэгговский угол отражений (200) и (111) в стандартном образце в углах θ .

Таким образом, зная параметры ϵ , D , D_{eff} , D_{true} , α , β , можно достаточно надежно определить доминирующие дефекты и их плотность в НЧ или НСМ. Поскольку разные механизмы агрегации НЧ при отжиге образцов характеризуются специфическим набором структурных дефектов (какие-то отжигаются при повышенных температурах, какие-то, наоборот, генерируются новыми границами блоков или зерен), то в конечном счете появляется возможность установить наиболее вероятный механизм агрегации НЧ.

Структуру и фазовый состав минералов идентифицировали с помощью методов РФА и РСА, используя рентгеновский дифрактометр «D8 Discover» (Bruker, AXS, Германия), с немонокроматическим рентгеновским излучением Cu K_α ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) в геометрии Брэгга—Брентано и в диапазоне углов 2θ 30—90°, с шагом 0.02° и временем накопления импульсов 2 с.

Для математической обработки дифрактограмм использовалась программа XPowderX [Martin-Ramos, 2016]. Она позволяет нелинейным методом наименьших квадратов одновременно уточнять параметры решетки a , b , c , α , β и γ и инструментальное (горизонтальное и вертикальное) смещение образца (как правило, ошибка определения не превышала 0.0002 нм). При определении размеров ОКР и величины микродеформаций для металлических фаз использовались следующие Брэгговские отражения: для золота — (111), (200), (220), (311) и (222), для меди — (111), (200) и (220), для α -железа —

(110), (200) и (211). В случае суперкварцита и других синтезированных фаз использовались наиболее интенсивные Брэгговские отражения в интервале углов 2Θ 30—90°. Для определения инструментального уширения РЛ использовался порошок истертого монокристаллического кремния высокой чистоты.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Метод СЭМ использовался при изучении морфологических особенностей поверхности образцов, для выявления функции распределения объектов по размерам (PSD) и идентификации химического состава поверхностных микрофаз. Исследования выполнены на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMH Tescan (Чехия). Для проведения анализа в большинстве случаев порошковые образцы закрепляли на двусторонний проводящий углеродный скотч к специальным столикам для СЭМ, т. е. исследовались образцы после опытов «как есть». Только при исследовании керамики в эксперименте ТО-2 образцы готовили в виде полированной запрессовки из эпоксидной смолы. Для обеспечения электропроводности исследуемых образцов на их поверхность напылялась тонкая углеродная пленка толщиной 20—30 нм с использованием вакуумной установки Q150R ES производства Quorum Technologies.

В режиме вторичных (SE) и обратнорассеянных электронов (BSE) изучены поверхность исследуемых объектов, фазовое распределение материала по основной матрице образцов, размеры и форма выделяющихся микрофаз.

Элементный состав частиц золота и окружающей матрицы определен с помощью системы микронализации AztecLive Advanced Ultim Max 40 с безазотным энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) при ускоряющем напряжении 20 кВ, поглощенном токе 4.8 нА, диаметре пучка 86 нм. ЭДС анализ частиц выполнен при увеличениях от 1240 до 27 340 крат. Для расчета содержаний использована заводская стандартизация по чистым элементам.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Спектры РФЭС получали на фотоэлектронном спектрометре PHOIBOS 150 MCD 9 («SPECS», Германия), работающем в режиме FAT (Fixed Analyzer Transmission). Источником возбуждения служило монохроматизированное $\text{Al } K_{\alpha}$ -излучение рентгеновской трубы (1486.74 эВ). Обзорный спектр записывали с шагом 1 эВ при энергии пропускания энергоанализатора 20 эВ, спектры высокого разрешения (узкие сканы) — с шагом 0.1 эВ и энергией пропускания 10 эВ. Калибровку энергий связей спектров осуществляли по линии углерода C 1s (285.0 эВ), которая соответствует примесным углеводородным соединениям. Неоднородную подзарядку устранили, облучая образец медленными электронами. Для анализа поверхностных химических форм элементов проводилось травление поверхности ионами Ar⁺ при следующих условиях: энергия 5 кэВ, ток эмиссии 20 мА, время 3 мин, что соответствовало толщине протравленного слоя ~ 15 нм. Экспериментальные данные обрабатывали по программе CasaXPS. Химический состав поверхности образцов устанавливали из анализа обзорных спектров. Химические формы элементов C, O, Se и Au получены из рассмотрения соответствующих узких спектров РФЭС: C 1s, O 1s, Se 3p, Au 4f. Спин-орбитальное расщепление дублетных линий Se 3p_{3/2-1/2} и Au 4f_{7/2-5/2} аппроксимировали двумя лоренц-гауссиановскими кривыми с междублетными расстояниями 5.60 и 3.67 эВ соответственно; соотношение площадей пиков принимали равным 2/1 для Se 3p_{3/2-1/2} и 4/3 для Au 4f_{7/2-5/2}. Полушину спектральных линий на половине максимума (FWHM) принимали согласно литературным данным для аналогичных веществ и условий получения спектров ≤ 1.5 эВ для C, Au, для Se, O ≤ 2.0 эВ. Полагали, что если FWHM превышает установленные пределы 1.5 или 2.0 эВ, то эти линии следует аппроксимировать несколькими кривыми, соответствующими разным химическим формам элемента.

Определение механизма роста НЧ Au по данным СЭМ и РСА

В этом разделе рассматривается методика определения механизма роста НЧ на основе одновременного анализа данных СЭМ и РСА.

Укрупнение НЧ, находящихся на какой-либо минеральной подложке, может происходить по двум принципиально различным механизмам роста: ОС и СС.

В классическом варианте при ОС частицы растут за счет переноса атомов/молекул от более мелких частиц к более крупным, при этом в массопереносе могут участвовать как сами атомы/молекулы исходной фазы, так и химические компоненты газовой фазы. Поэтому в асимптотическом приближении (в стационарном состоянии) функция распределения частиц по размерам PSD характеризуется логнормальным законом с асимметрией в сторону больших размеров частиц («хвост» распределения со стороны малых размеров частиц). В приближении теории Лифшица—Слезова—Вагнера (LSW) кинетика укрупнения частиц подчиняется степенному закону в виде $\langle R \rangle \propto t^n$, где $\langle R \rangle$ — средний размер частиц, t — время. При $n = 1/2$ лимитирующей стадией процесса является химическая реакция на поверхности частиц, при $n = 1/3$ — массоперенос ограничен поверхностью диффузией атомов/молекул между частицами.

цами [Datye et al., 2006], причем PSD имеет ограничение со стороны больших размеров частиц. Их размер не превышает 1.5 среднего размера частиц.

СС относится к процессам динамического слияния и включает в себя коллективное движение частиц или кластеров, которые растут за счет прилипания частиц друг к другу при столкновении (агрегация) или слияния (коалесценция). В этих процессах функция распределения частиц по размерам характеризуется логнормальным законом с асимметрией в сторону меньших размеров частиц («хвост» распределения со стороны больших размеров частиц) [Granqvist, Buhrman, 1976]. Кинетика укрупнения в СС процессах также описывается степенным законом, но при этом показатель степени $n = 1/4$ или менее, если НЧ имеют защитную оболочку, которая препятствует прилипанию НЧ друг к другу при столкновении [Meli, Green, 2008].

Вообще, строго говоря, процесс коалесценции относится к жидкому состоянию вещества, поскольку приводит к образованию бездефектных частиц сферической формы, но, как оказалось, и в твердом состоянии существует механизм слияния частиц подобный коалесценции — ориентированное срашивание НЧ [Иванов и др., 2014]. В работе [Yuk et al., 2013] показано, что слияние двух НЧ Au на графеновой подложке может происходить путем трехмерного вращения частиц и их объединения либо за счет образования и миграции межзеренной границы в области контакта частиц. В зависимости от размера НЧ межзеренные границы могут полностью исчезнуть с образованием моночастицы либо образовывать малоугловые границы зерен (блоков), при этом форма объединенной частицы стремится принять огранку со стабильными плоскостями {111} и {100}. В результате получается почти бездефектная частица большего размера. Это обстоятельство должно отражаться на данных РСА, т. е. приводить к увеличению ОКР и к почти нулевым микродеформациям ε .

В отличие от ориентированного срашивания процесс агрегации НЧ не приводит к полному исчезновению межфазных границ. Они также, чтобы понизить межфазную энергию границ, стремятся принять наиболее стабильные конфигурации межзеренных границ. Ими являются больше- или малоугловые границы зерен (блоков). Тогда это должно приводить к незначительному увеличению ОКР (по сравнению с исходными величинами ОКР) и как минимум не уменьшению микродеформаций ε .

Таким образом, чтобы достаточно надежно установить механизм роста (ОС или СС), необходимо определить форму PSD или кинетику укрупнения НЧ, а также проанализировать поведение параметров ОКР и ε при укрупнении НЧ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Данные РФА и РСА

Структурные характеристики (параметры элементарной ячейки, величины ОКР и ε) исследованных методами РФА и РСА образцов из опытов ТО-1 и ТО-2 приведены в табл. 1—4, сами рентгенограммы представлены на рис. 3, 4.

В первую очередь следует отметить, что НЧ Au, нанесенные магнетронным напылением на разные минеральные подложки (суперкварцит (Qtz), пирит (Py) и графит (Gr), см. табл. 1), в структурном отношении имеют ряд особенностей, которые, по-видимому, обязаны механическому взаимодействию с поверхностью подложек. Наиболее близкие значения параметра элементарной ячейки к стандартной величине макрообразцов золота имеют НЧ Au, напыленные на порошковый пирит: 4.0786 и 4.0782 Å соответственно, причем разница находится в пределах ошибки определения. Низкие значения ДУ ($\alpha = 0.05 \%$), НД ($\beta = 0.2 \%$) и микродеформаций $\varepsilon \sim 0.0 \%$ свидетельствуют о том, что НЧ Au слабо взаимодействуют как с подложкой, так и с другими НЧ Au, т. е. при магнетронном напылении на поверхности пирита образуются отдельные кристаллические НЧ Au размером ~ 5 нм, которые должны обладать повышенной диффузионной подвижностью по поверхности пирита.

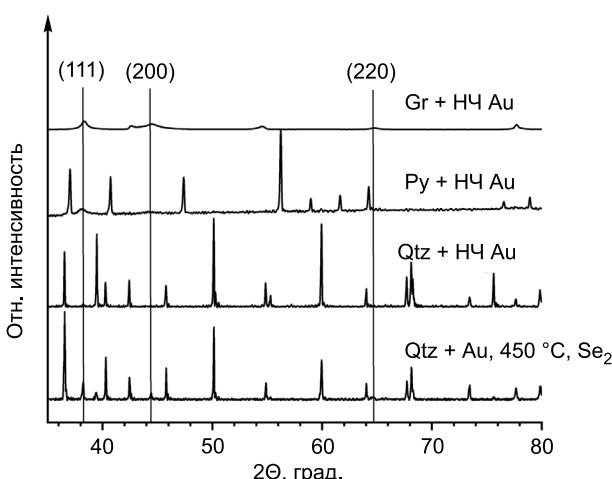


Рис. 3. Дифрактограммы исходных НЧ Au, нанесенных на различные порошковые материалы:

Gr — графит, Py — пирит и Qtz — суперкварц. Нижняя дифрактограмма (опыт ТО-1) после селенизации тонких пленок Au, Fe и Cu, нанесенных на Qtz и отожженных в парах расплава селена. Вертикальными линиями отмечены положения соответствующих рентгеновских линий золота.

Таблица 1. Структурные параметры (пространственная группа (ПГ), параметры (a , c) и объем элементарной ячейки (V), величины ОКР (D и D_{true}) и микродеформаций (ε), плотности дислокаций (ρ), ДУ (α) и НД (β)) исходных материалов: Qtz, НЧ Au, Cu и Fe, нанесенных методом магнетронного распыления на поверхность порошковых Qtz, графита (Gr) и пирита (Py)

Фаза	ПГ	$a, c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	$D, \text{нм}$	$\varepsilon, \%$	$\rho 10^{16}, \text{м}^{-2}$	$\alpha, \%$	$\beta, \%$	$D_{true}, \text{нм}$
Qtz	$P3_121$	$4.913 \pm 0.002,$ 5.396 ± 0.001	112.82	53.0 ± 6.2	0.02 ± 0.02	0.2	—	—	53.0
Au (Qtz)	$Fm-3m$	4.076 ± 0.008	67.73	16.6 ± 4.3	0.4 ± 0.1	4.5	2.9	4.4	60
Cu (Qtz)	$Fm-3m$	3.603 ± 0.009	46.80	5.2 ± 2.1	0.65 ± 0.42	29.3	3.7	2.3	17
Au (Py)	$Fm-3m$	4.078 ± 0.008	67.85	5.3 ± 0.5	0.0 ± 0.5	3.0	0.05	0.2	10
Au (Gr)	$Fm-3m$	4.069 ± 0.001	67.38	3.8 ± 0.64	0.0 ± 1.5	0.06	3.4	0.4	70

Примечание. Параметры кристаллической решетки макрообразцов, принятые за стандарты: α -кварц — $a = 4.913 \text{ \AA}$, $c = 5.405 \text{ \AA}$, № 101-1172 (Crystallography Open Database (COD)); золото — $a = 4.07825 \text{ \AA}$, № 900-8464 (COD); медь — $a = 3.61496 \text{ \AA}$, № 901-3019 (COD); при расчете ρ по формулам (3), (4) принимали $D = D_{true}$; для НЧ Au, нанесенных на пирит и графит, принимали модель хаотически распределенных дислокаций, поскольку параметр ε оказался близок к нулю.

При напылении на порошковый графит НЧ Au испытывают значительную однородную деформацию (параметр элементарной ячейки уменьшается до значения 4.0691 \AA). Такое свойство НЧ Au может быть связано с образованием частично когерентных границ между НЧ Au и подложкой или с действием так называемого Лапласова давления. Поскольку процесс напыления на разные подложки проводился в одинаковых условиях и размеры ОКР близки, то, вероятнее всего, в нашем случае мы имеем дело с влиянием поверхности графита на параметр элементарной ячейки золота, а не Лапласова давления. Из значения ДУ ($\alpha = 3.4 \%$), НД ($\beta = 0.4 \%$) и величины микродеформаций, близкой к нулю ($\varepsilon \sim 0.0 \%$), можно заключить, что основными деформационными дефектами являются ДУ. Также, учитывая данные ПЭМ (см. рис. 2), где указан средний размер НЧ Au порядка $\sim 10 \text{ нм}$, можно прийти к выводу, что в основном НЧ Au представляют собой кристаллиты с размерами $\sim 10 \text{ нм}$, разбитые за счет деформационных ДУ на ОКР с размерами $\sim 5 \text{ нм}$. Из-за сильного взаимодействия с поверхностью графита подвижность НЧ Au будет в значительной степени ограничена.

НЧ Au, напыленные на частицы порошкового Qtz, характеризуются незначительным уменьшением параметра элементарной решетки до значения 4.076 \AA , следовательно, взаимодействие НЧ с подложкой минимально, поэтому НЧ Au на поверхности Qtz могут обладать значительной подвижностью. Кроме того, высокие значения ОКР 16.6 нм (по сравнению с другими подложками Py и Gr) свидетельствуют, что основными структурными дефектами являются ростовые ДУ (2.9%) и НД (4.4%) и лишь незначительная часть полных дислокаций могут входить в состав малоугловых границ наклона, состоящих из рядов краевых дислокаций в системе скольжения $\langle 110 \rangle \{111\}$.

НЧ Cu, напыленные магнетронным методом на поверхность частиц Qtz, обладают ДУ (3.7%) и НД (2.3%), по-видимому, деформационной природы, поскольку уменьшается параметр решетки с $a = 3.615 \text{ \AA}$ для стандартного образца до $a = 3.603 \text{ \AA}$ для НЧ Cu, что свидетельствует о частично когерентной межфазной границе. Подвижность таких НЧ Cu на Qtz должна быть меньше по сравнению с НЧ Au. Кроме того, высокая плотность дислокаций $\rho = 10^{16} \text{ м}^{-2}$ достигается за счет увеличения плотности малоугловых границ наклона.

Точные структурные параметры для исходных НЧ Fe получить не удалось, поскольку они обладают высокой химической активностью и на воздухе быстро окисляются.

Таблица 2. Фазовый состав (С), пространственная группа (ПГ), параметры (a , c) и объем элементарной ячейки (V), величины ОКР (D и D_{true}) и микродеформаций (ε), плотности дислокаций (ρ), ДУ (α) и НД (β) образцов порошкового Qtz с напыленными НЧ Au, Fe и Cu после отжига в вакууме при 450°C в течение 4 ч

Фаза	С, мас. %	ПГ	$a, c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	$D, \text{нм}$	$\varepsilon, \%$	$\rho 10^{16}, \text{м}^{-2}$	$\alpha, \%$	$\beta, \%$	$D_{true}, \text{нм}$
Qtz	99.5	$P3_121$	$4.913 \pm 0.002,$ 5.399 ± 0.002	112.89	77.9 ± 13.1	0.030 ± 0.003	0.2	—	—	77.9
Au	0.3	$Fm-3m$	4.063 ± 0.002	67.73	34.1 ± 12.5	0.07 ± 0.001	0.3	0.4	0.2	150
Cu	0.1	$Fm-3m$	3.609 ± 0.002	47.01	65.7 ± 11.0	0.02 ± 0.003	0.1	1.9	3.1	123
Fe	0.1	$Im-3m$	2.866 ± 0.006	23.55	39.2 ± 2.3	0.00 ± 0.008	0.2	—	—	39.2

Примечание. При расчете ρ по формулам (3), (4) принимали $D = D_{true}$; для субмикронных частиц железа принимали модель хаотически распределенных дислокаций, поскольку параметр ε оказался близок к нулю, параметр решетки стандартного образца равен 2.8665 \AA , № 900-8536 (COD).

Отжиг в вакууме в течение 4 ч при температуре 450 °C НЧ Au, Fe и Cu, нанесенных на Qtz, приводит к увеличению ОКР и уменьшению величины микродеформаций ε , а также плотности дислокаций ρ в целом (см. табл. 2). Рост ОКР НЧ Au происходит в основном за счет отжига ДУ и НД в объединенных НЧ. При этом параметр решетки a НЧ Au заметно уменьшается от величины 4.076 Å до отжига до 4.063 Å после отжига в вакууме, что свидетельствует о сильном взаимодействии НЧ с подложкой. Следовательно, НЧ Au теряют свою подвижность и дальнейший их рост, вероятно, должен идти по механизму ОС. В случае НЧ Cu, которые в исходном состоянии были малоподвижны, отжиг дефектов ДУ и НД хотя и происходит, но в гораздо меньшей степени, чем при отжиге НЧ Au. В основном отжигаются полные дислокации, входящие в состав малоугловых границ блоков, поскольку микродеформации ε становятся близкими к нулю. Кроме того, по-прежнему НЧ Cu достаточно интенсивно взаимодействуют с Qtz (параметр решетки $a = 3.609$ Å значительно меньше, чем у стандартного образца — 3.615 Å) и объединенные НЧ Cu также остаются малоподвижными. Близкое в структурном отношении состояние исходных и объединенных НЧ Cu (близкие значения плотности ДУ и НД) говорит в пользу того, что механизм роста соответствует СС. По данным РСА (см. табл. 2), после отжига в вакууме НЧ Fe образуются почти бездефектные субмикронные частицы α -железа. ОКР равны 39.2 нм при нулевых микродеформациях. Параметр решетки $a = 2.866$ Å в пределах ошибки определения совпадает со значением для стандартного образца α -Fe. В течение 4 ч отжига в вакууме параметры элементарной ячейки частиц Qtz практически не изменяются, и их вариации находятся в пределах ошибки определения, что говорит о стабильности поверхности Qtz при данных параметрах отжига.

Таким образом, эксперименты по отжигу НЧ Au, Fe и Cu в вакууме позволяют сделать вывод, что четырех часов отжига достаточно, чтобы образовались субмикронные частицы данных металлов, причем рост НЧ Au осуществляется по механизму ОС, а НЧ Cu по механизму СС. Также НЧ Au, Fe и Cu характеризуются разной подвижностью. Если НЧ Au и Cu становятся малоподвижными (сильное взаимодействие с поверхностью частиц Qtz), то НЧ Fe слабо взаимодействуют с Qtz и остаются высокоподвижными частицами.

Данные РСА по отжигу НЧ Au, Fe и Cu в парах селена при температуре 450 °C в течение 48 ч (опыт ТО-1, см. табл. 3) показали, что полученные субмикронные частицы золота с параметрами ОКР, равными 28.6 нм, нулевыми микродеформациями при минимальной плотности ДУ и НД могли формироваться как по механизму ОС, так и по СС, точнее по механизму ориентированного сращивания. В пользу первого говорят данные, полученные при отжиге в вакууме (кроме параметра решетки a). В пользу второго говорит значение параметра решетки, которое находится в пределах ошибки определения для стандартного образца, что, в свою очередь, свидетельствует о незначительном влиянии подложки Qtz и высокой подвижности НЧ Au. Также данные РСА не показывают присутствие селенидов золота.

По данным РСА, процесс селенизации НЧ Fe и Cu приводит к образованию субмикронных частиц Fe_3Se_4 и CuSe . Хотя стехиометрия напыления НЧ Fe и Cu была близка к 1:1 и ожидалось образование эскеборнита (CuFeSe_2), тем не менее произошла фазовая дифференциация с образованием селенидов железа и меди отдельно друг от друга. Возможно, расслоение НЧ Fe и Cu и локальное нарушение стехиометрии произошло еще на начальном этапе процесса, как и при отжиге в вакууме. Структурные па-

Таблица 3. Фазовый состав (С), пространственная группа (ПГ), параметры (a , b , c , β) и объем элементарной ячейки (V), величины ОКР (D и D_{true}) и микродеформаций (ε), плотности дислокаций (ρ), ДУ (α) и НД (β) образцов порошкового Qtz с напыленными НЧ Au, Fe и Cu после отжига при 450 °C в течение 48 ч в парах селена (буфер—расплав селена)

Фаза	C, мас.%	ПГ	a , b , c , Å; β	V , Å ³	D , нм	ε , %	$\rho \cdot 10^{16}$, м ⁻²	α , %	β , %	D_{true} , нм
Qtz	98.9	$P3_121$	$a = 4.905 \pm 0.002$ $c = 5.391 \pm 0.002$	112.36	89.2 ± 32.1	0.06 ± 0.02	0.4	—	—	—
Fe_3Se_4	0.4	$I12/m1$	$a = 6.201 \pm 0.002$ $b = 3.534 \pm 0.002$ $c = 11.263 \pm 0.004$ $\beta = 91.73^\circ$	246.32	59.0 ± 8.6	0.02 ± 0.02	0.3	—	—	—
Cu_2Se	0.1	$Fm-3m$	5.873 ± 0.0015	202,57	102.8 ± 31.6	0.06 ± 0.02	0.4	—	—	—
Se	0.1	$R-3$	$a = 11.362$ $c = 4.429$	495,16	55.2 ± 9.5	0.06 ± 0.03	0.7	—	—	—
Au	0.5	$Fm-3m$	4.0747 ± 0.001	67.65	28.6 ± 6.2	0.00 ± 0.17	0.03	0.05	0.06	97.4

Примечание. Для золота при расчете ρ по формуле (3) принимали модель хаотически распределенных дислокаций ($n = 1$) и $D = D_{true}$.

Таблица 4. Фазовый состав керамики ($\text{SiO}_2 + \text{НЧ Au} + (\text{Fe} + \text{Cu} + \text{Se})$, полученной при отжиге в парах селена при $T = 450^\circ\text{C}$ в течение 15 сут, и их структурные параметры (пространственная группа (ПГ), параметры (a, c) и объем элементарной ячейки (V), величины ОКР (D и D_{true}) и микродеформаций (ε), плотности дислокаций (ρ), ДУ (α) и НД (β))

Фаза	C, мас. %	ПГ	$a, c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	$D, \text{нм}$	$\varepsilon, \%$	$\rho 10^{16}, \text{м}^{-2}$	$\alpha, \%$	$\beta, \%$	$D_{true}, \text{нм}$
Qtz	32.0	$P3_121$	4.908 ± 0.003 5.406 ± 0.006	112.78	42.4 ± 8.7	0.12 ± 0.1	1.6	—	—	—
CuFeSe_2 , эскеборнит	67.7	$P-42c$	5.526 ± 0.003 11.05 ± 0.001	337.54	71.9 ± 15.3	0.08 ± 0.02	0.6	—	—	—
Au	0.3	$Fm-3m$	4.066 ± 0.003	67.23	124.0 ± 103.5	0.24 ± 0.2	0.9	1.4	2.3	184.2

раметры (величина ОКР, ε и ρ), характеризующие дефектность кристаллов, соответствуют почти бездефектным кристаллам, полученным методом пиросинтеза.

Отжиг в парах селена частиц Qtz немного уменьшает параметры решетки. По-видимому, это связано с потерей структурной воды при отжиге. В целом же можно отметить термическую стабильность Qtz в опыте ТО-1.

Дефектность кристаллов эскеборнита, синтезированного в опыте ТО-2 (см. табл. 4), хорошо описывается хаотическим распределением дислокаций со значением ОКР 71.9 нм и низким параметром ε 0.02 %. Частицы Qtz характеризуются незначительным уменьшением объема элементарной ячейки, вероятно, из-за потери структурной воды при отжиге. Менее надежные данные РСА получены для частиц золота. По-видимому, при синтезе происходит разделение НЧ Au на те, которые укрупняются на поверхности Qtz, и те, которые переносятся на эскеборнит и растут уже на его поверхности. Согласно данным РСА, субмикронные частицы золота в значительной степени наследуют плотность исходных ДУ, НД и величину микродеформаций ε (см. табл. 4). Существенно увеличивается только значение ОКР. Такое поведение этих параметров соответствует механизму роста СС, т. е. агрегации НЧ. Причем уменьшение параметра решетки a до величины 4.066 Å говорит о сильной связи с подложкой, в данном случае с поверхностью эскеборнита. Поэтому подвижность частиц золота на поверхности эскеборнита будет в значительной степени ограничена.

ДАННЫЕ СЭМ

Образцы тонких пленок (эксперимент ТО-1)

Данные СЭМ исследования продуктов селенизации тонких пленок Au, Fe и Cu представлены в доп. материалах, <https://sibran.ru/journals/STable%202.pdf>, STable 2 и на рис. 5—7. Можно отметить, что поверхностные фазы в основном представлены субмикронными частицами золота. Светлые фазы на растровом изображении, снятом в режиме BSE (рис. 5, *a*), соответствуют частицам золота. Темный фон относится к поверхности Qtz. Здесь на пределе обнаружения установлено присутствие меди и селена и, возможно, селенида меди. Среди других поверхностных образований обнаружены частицы селенидов меди (Cu_2Se) и железа (Fe_3Se_4) (см. рис. 5, *b*), а также элементного селена (см. рис. 5, *в*, *г*). Агрегация частиц селенидов меди и железа проявлена очень слабо. Показанная на рис. 5, *a* частица является единственным случаем, когда были обнаружены агрегированные частицы селенидов меди и железа. В основном они находятся в виде тонких пленок, неоднородно покрывающих поверхность образцов. Селенид меди тяготеет к частицам золота. Об этом свидетельствуют карты распределения в рентгеновском характеристическом излучении определяемых элементов (рис. 6). Толщина пленок селенида железа, по-видимому, настолько мала, что он не фиксируется ни в локальных спектрах ЭДС, ни на карте распределения элементов. Тонкая пленка селе-

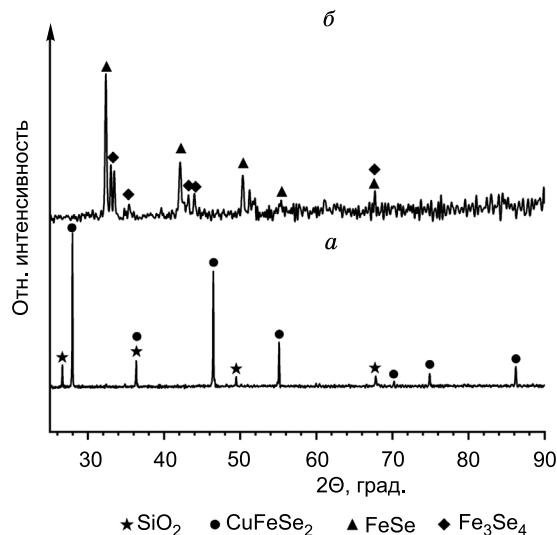


Рис. 4. Опыт ТО-2.

Дифрактограммы селенидной керамики, содержащей нано-, микро-частицы золота, (а) и соответствующего индикатора активности селена f_{Se_2} (б).

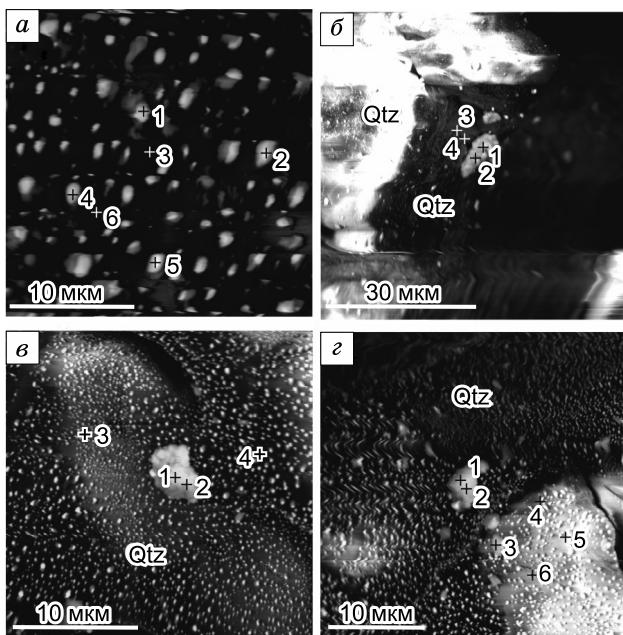


Рис. 5. Растворные изображения (режим BSE) поверхности образцов из опыта ТО-1.

Крестиками помечены точки, в которых определяли химический состав с помощью ЭДС (см. доп. материалы, STable 2). Здесь и на рис. 8, 9 цифрой отмечен порядковый номер точки анализа ЭДС.

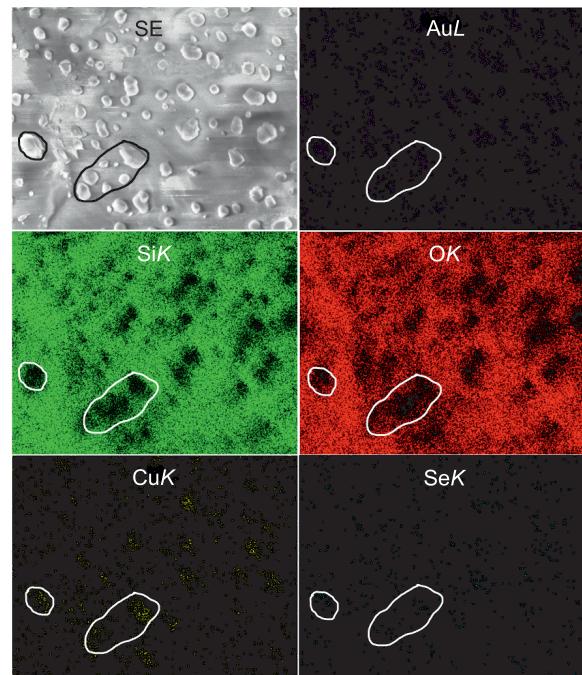


Рис. 6. Растворные изображения (режим SE) и ЭДС карты распределения в рентгеновском характеристическом излучении элементов по поверхности образцов из опыта ТО-1.

Элементное картирование проведено при ускоряющем электронов напряжении $E = 20$ кВ. Ширина каждого снимка равна 21.5 мкм.

на, возможно, появляется на поверхности образцов как конденсат из газовой фазы во время охлаждения образцов при окончании эксперимента.

Распределение субмикронных частиц золота по размерам (рис. 7) подчиняется логнормальному закону, который соответствует механизму СС роста НЧ Au. Это подтверждается растворными изображениями, полученными в разных режимах BSE и SE, т. е. физически разными способами, поскольку контраст в BSE зависит от порядкового номера элемента в таблице Менделеева, а контраст в режиме SE определяется формой и размерами объектов на поверхности образца. Близость средних значений ~ 200 нм и формы распределения позволяют заключить, что мы действительно определяем закон распределения субмикронных частиц золота по размерам.

По данным СЭМ, НЧ Fe и Cu, входящие в состав исходных пленок, не проявляют заметную тенденцию к агрегации и росту самостоятельных поверхностных фаз. По-видимому, они на начальной стадии процессаселенизации превращаются в ультрадисперсные стабильные селениды и выступают в качестве подложки, на которой растут частицы золота.

Образцы кварц-селенидной керамики, содержащей частицы золота (эксперимент ТО-2)

В таблицах (табл. 5, см. доп. материалы, <https://sibran.ru/journals/STable%203.pdf>, STable 3) и на рис. 8, 9 приведены данные СЭМ исследования кварц-селенидной керамики, полученной методом твердофазового синтеза из порошковых материалов: Fe, Cu, Se и образца Qtz с нанесенными на их поверхность НЧ Au.

Согласно последним исследованиям системы Cu—Fe—Se при температуре 450 °C, эскеборнит имеет очень узкую однофазную область устойчивости вблизи стехиометрического состава CuFeSe_2 . Она ограничена составами (мас. %): Cu — 21.45—23.05, Fe — 19.84—21.42 и Se — 57.11—57.13 [Makovicky, Karup-Moller, 2020]. Нарушение этих составов приводит со стороны меди к появлению селенистого борнита (Cu_5FeSe_4), а со стороны железа к образованию селенистого промежуточного твердого раствора (Se_{iss}) и диселенида железа (FeSe_2).

Тщательное СЭМ исследование не выявило других селенидных фаз, кроме эскеборнита, поэтому можно считать, что эксперимент ТО-2 соответствует равновесию кварц—эскеборнит—НЧ Au.

Таблица 5. Химический состав фаз кварц-селенидной керамики, формирующих области локализации золота (мас. %, данные ЭДС)

Номер области сканирования	Порядковый номер точки анализа ЭДС	Si	O	Fe	Cu	Au	Se
1, см. рис. 8, б	1	4.0	10.2	4.1	5.3	67.0	9.4
	2	3.7	10.0	4.4	5.5	65.4	11.0
	3	4.1	5.8	17.1	20.1	0.9	52.0
	4	2.4	2.0	36.4	45.3	0.0	13.8
2, см. рис. 8, в	1	3.4	10.4	1.4	2.3	81.4	1.1
	2	3.3	7.5	1.5	2.5	83.8	1.4
	3	11.8	13.6	14.3	17.1	2.5	40.7
	4	10.6	6.3	3.3	65.2	1.1	13.4
3, см. рис. 8, г	1	1.8	4.8	1.7	3.0	87.8	0.7
	2	1.6	5.0	1.7	2.7	88.3	0.7
	3	53.5	29.6	2.9	3.6	5.5	4.9
	4	3.3	3.7	20.1	19.2	0.9	52.8
	5	8.6	6.2	30.5	28.9	0.8	25.0
	6	10.9	8.1	22.8	41.6	0.6	16.0
	7	3.2	8.2	2.6	3.3	80.4	2.4
4, см. рис. 8, д	1	0.7	3.1	2.2	3.5	87.5	3.0
	2	1.4	6.0	2.8	4.1	81.1	4.6
	3	0.7	3.1	3.0	4.2	84.2	4.8
	4	2.4	4.0	18.1	21.1	0.0	54.4
	5	5.4	7.5	15.9	18.7	0.7	51.8
5, см. рис. 8, а	1	0.4	0.0	19.1	22.1	0.0	58.4
	2	2.2	4.3	19.3	22.8	0.0	51.4
	3	37.9	50.0	3.2	3.2	0.0	5.7
	4	39.1	50.3	2.3	2.4	0.0	5.9
	5	48.7	49.7	0.3	0.4	0.0	0.9
	6	45.4	52.6	0.5	0.6	0.0	0.8
	7	2.9	4.7	18.2	20.7	0.0	53.6
	8	3.0	6.2	16.8	20.2	0.0	53.8

Примечание. Данные ЭДС получены на образцах керамики «как есть», без дополнительной пробоподготовки к исследованиям на СЭМ; полужирным шрифтом выделен состав фаз вблизи частиц золота; порядковый номер точек анализа ЭДС совпадает с метками на рис. 8.

Важным для геохимии золота является вопрос о локализации укрупняющихся частиц золота на границе раздела кварц—эскеборнит. Как видно (см. рис. 8, 9), микрочастицы золота находятся или на поверхности эскеборнита (см. рис. 8, б, д; 9, г), или вблизи него (см. рис. 8, в, г; 9, в). Следовательно, исходные НЧ Au переносятся на растущие кристаллы эскеборнита и укрупняются на нем. Кроме того, не исключено, что какая-то часть НЧ Au «кулавливается» порами мезопористой структуры эскеборнита (см. рис. 9). Насколько частицы золота могут быть подвижны показывают наши РФЭС исследования.

Данные РФЭС исследования

Чтобы определить причину локализации субмикронных и микронных частиц золота вблизи или на поверхности кристаллов эскеборнита, а также их подвижность, нами было проведено РФЭС исследование кварц-селенидной керамики из опыта ТО-2.

На рисунке 10 приведены обзорные спектры РФЭС и химический состав поверхности образцов керамики до и после травления поверхности ионами Ar^+ в течение трех минут. До и после ионного травления данные РФЭС подтверждают фазовый состав керамики, основными компонентами которой являются кварц и эскеборнит. Обращает на себя внимание факт того, что линия РФЭС Au 4f от частиц золота появляется только после ионного травления, что, по-видимому, связано с адсорбционным слоем Se^0 , который до ионного травления маскирует частицы золота. Образование самого слоя Se^0 связано с конденсацией паров селена при охлаждении образцов в опыте ТО-2.

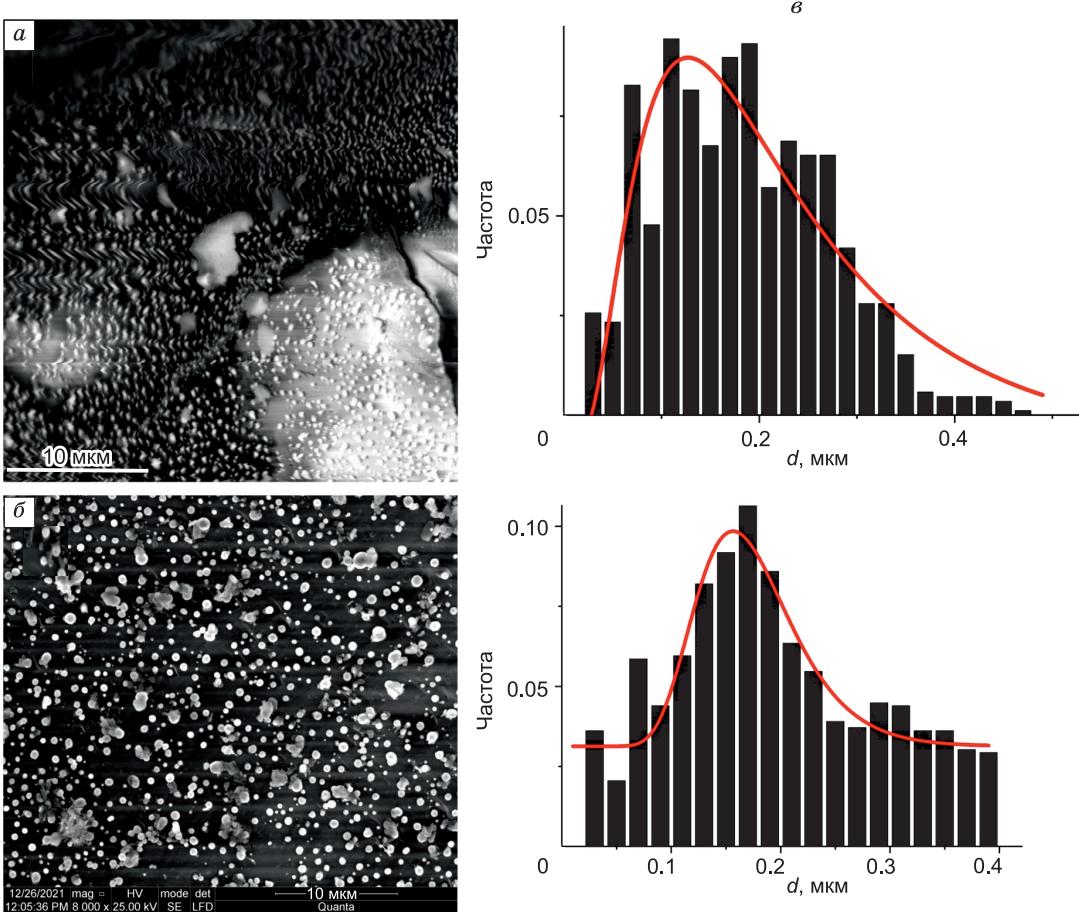


Рис. 7. Растворные изображения поверхности Qtz с субмикронными частицами золота (а — в режиме BSE; б — в режиме SE) и соответствующие им нормированные кривые распределения частиц по размеру (в).

Опыт ТО-1: $T = 450^{\circ}\text{C}$, буфер газовой фазы — расплав селена.

Содержания химических форм углерода, кислорода и селена слабо зависят от ионного травления (рис. 11, табл. 6). В основном травление поверхности образцов приводит к уменьшению углеводородного загрязнения и толщины окисленного поверхностного слоя.

Основной аналитической линией для анализа форм селена является Se 3d. Однако из-за ее перекрытия с другими спектральными линиями железа Fe 3p и золота Au 5p, мы использовали линию РФЭС Se 3p.

Спектральная линия РФЭС Se 3p хорошо аппроксимируется двумя формами селена. Первая относится к эскеборниту, вторая — к конденсированной из газовой фазы нуль-валентной форме селена. Соотношение этих форм определяется как 3:1 и не меняется при ионном травлении (см. табл. 6).

РФЭС исследованию кристаллов эскеборнита посвящено не так много работ [Berndt et al., 2004; Liu et al., 2021]. Авторы этих публикаций приходят к мнению, что валентное состояние элементов в эскеборните соответствует формуле $\text{Cu}^{+}\text{Fe}^{3+}\text{Se}_2^{2-}$ с энергией связи (ЭС) Se 3d, изменяющейся в пределах 53.90—54.05 эВ. В работе [Liu et al., 2021] приведены значения одновременно для линий РФЭС эскеборнита Se 3d — 54.0 эВ и Se 3p — 160.2 эВ. Последнее достаточно близко к полученным нами значениям ЭС до (Se 3p — 160.7 эВ) и после (Se 3p — 160.8 эВ) ионного травления образцов (см. табл. 6). Также оно близко к значениям ЭС Se 3p для других селенидов 3d-металлов Mn, Co и Ni. Интервал изменения ЭС Se 3p_{3/2} для этих соединений составляет 160.4—161.1 эВ [Mandale et al., 1984]. На основании этого мы заключаем, что основным компонентом кварц-селенидной керамики является эскеборнит. Другая химическая форма селена с ЭС 162.2 и 162.3 эВ до и после ионного травления поверхности, по-видимому, соответствует адсорбированному селену. Хотя ЭС для нее оказалась на 0.5 эВ выше, чем для металлического селена (161.7 эВ [Mandale et al., 1984]), это не связано с окислением селена и образованием оксида селена. ЭС оксидных форм селена превышает 164.0 эВ. Возможно, элементный селен слегка окислился при контакте с атмосферой, поэтому увеличилась ЭС.

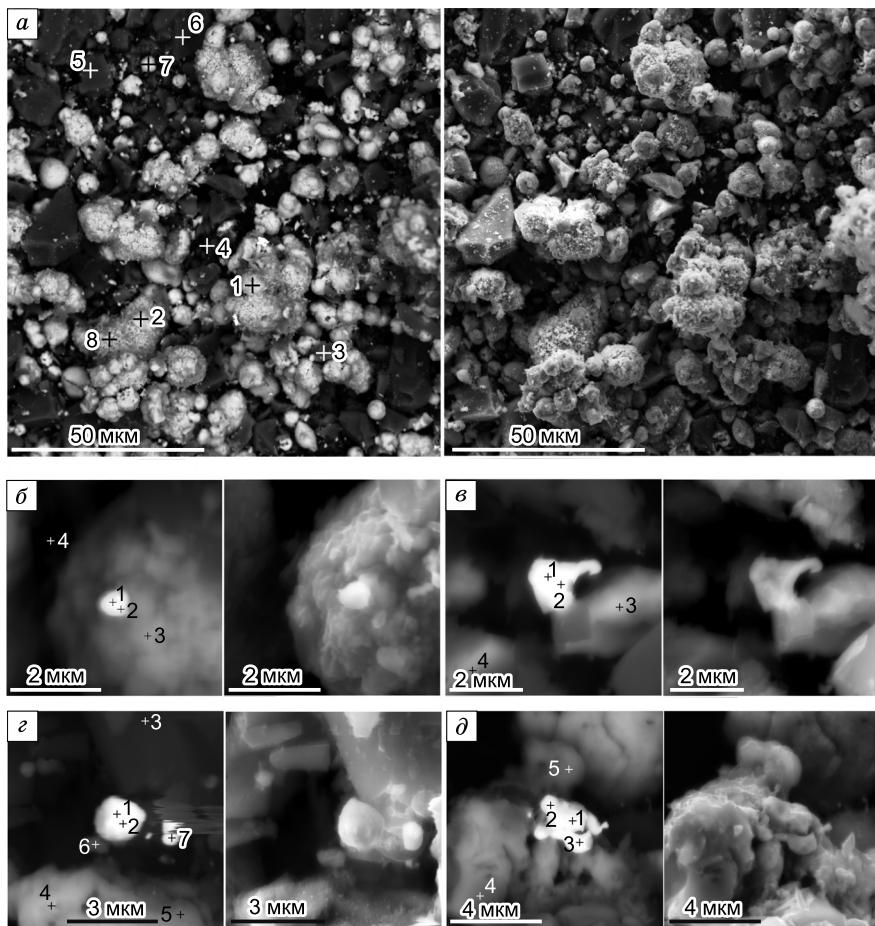


Рис. 8. Исследование кварц-селенидной керамики методом СЭМ.

а — общий вид керамики (слева — снимок в режиме BSE, справа — в режиме SE); *б—д* — места локализации микрочастиц золота (слева — режим BSE, справа — режим SE): *б* — эскеборнит, *в* — кварц, эскеборнит, *д* — эскеборнит. Крестиками помечены точки, в которых определяли химический состав с помощью ЭДС (см. табл. 5).

Анализ спектральной линии Au $4f_{7/2}$ показывает, что золото представлено в двух химических формах с ЭС 84.1 и 84.9 эВ. Первая форма однозначно соответствует металлическому золоту Au⁰ с ЭС, близкой к стандартному значению для макрочастиц золота — 84.0 эВ. Вторая с ЭС 84.9 эВ, вероятно, имеет двойственную природу. С одной стороны, известно, что ЭС НЧ Au размером менее 5 нм сдвигается в сторону больших энергий на величину порядка 0.5 эВ вследствие проявления эффекта конечного состояния, когда НЧ Au⁰ приобретают некоторый положительный заряд δ⁺ из-за того, что электронная система атома Au не успевает релаксировать к основному (невозбужденному) состоянию. С другой стороны, ЭС Au⁺ для наночастиц AuSe составляет 85.3—85.5 эВ [Vorobyev et al., 2018], что немного выше нашего значения 84.9 эВ. Кроме того, положение ЭС для Se²⁻, для линии Se 3d характеризуется значением ~54.5 эВ, что соответствует величине ~160.7 эВ для линии РФЭ Se 3p_{3/2}, т. е. совпадает со значением, отнесенными нами к эскеборниту (см. табл. 6). Следовательно, есть все основания считать, что данные РФЭС указывают на образование частиц, промежуточных между НЧ и AuSe. Такая ситуация возможна при «куловливании» НЧ Au мезопористыми кристаллами эскеборнита с образованием связей Auδ⁺—Seδ⁻ внутри пор. Таким образом, данные РФЭС показывают, что субмикронные частицы золота располагаются вблизи, а НЧ в порах кристаллов эскеборнита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящее время среди минералогов и геохимиков одной из доминирующих гипотез образования крупных гидротермальных золоторудных месторождений является участиеnanoформ золота (НЧ и/или нанорасплавов) в общем переносе золота флюидами. При этом как твердые (НЧ), так и жидкые (нанорасплавы) формы золота [Dominguez-Carretero et al., 2023] должны быть защищены от агрегации

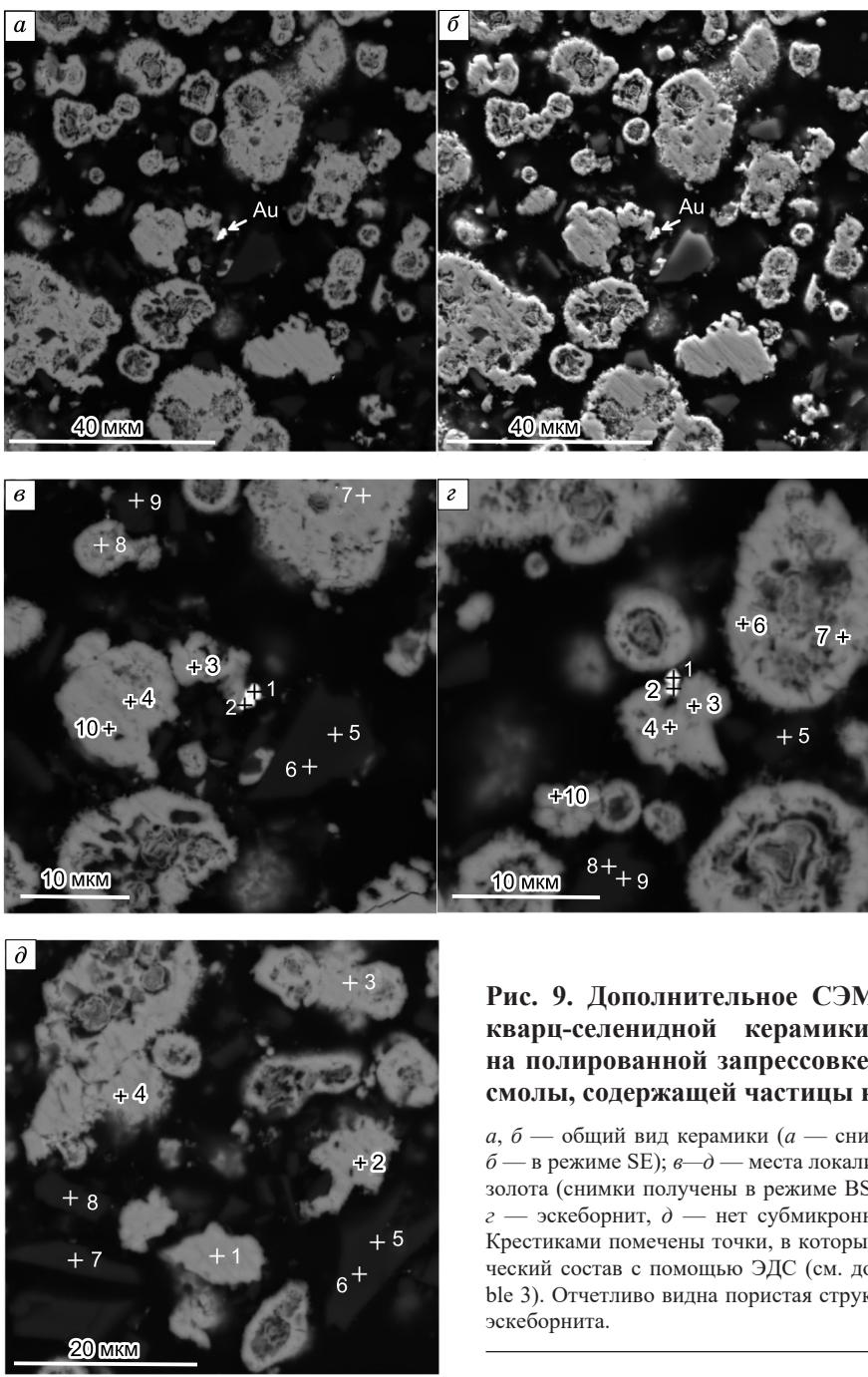


Рис. 9. Дополнительное СЭМ исследование кварц-селенидной керамики, проведенное на полированной запрессовке из эпоксидной смолы, содержащей частицы керамики.

a, б — общий вид керамики (*a* — снимок в режиме BSE, *б* — в режиме SE); *в—д* — места локализации микрочастиц золота (снимки получены в режиме BSE: *в* — эскеборнит, *г* — эскеборнит, *д* — нет субмикронных частиц золота). Крестиками помечены точки, в которых определяли химический состав с помощью ЭДС (см. доп. материалы, STable 3). Отчетливо видна пористая структура внутри частиц эскеборнита.

определенными оболочками, чаще всего органической природы $\text{Au}@\text{C}_{\text{opr}}$ или кремнеземных структур типа ядро—оболочка $\text{Au}@\text{SiO}_2$. Разгрузка (осаждение) наноформ золота происходит при разрушении защитной оболочки. Этому процессу могут способствовать изменения внешних параметров (*PТ*-параметров, *Eh*-, pH-флюида, например, при смешении гидротермального флюида с метеорными водами) или взаимодействие с породообразующими минералами, или минералами-осадителями золота. Дальнейшее концентрирование частиц золота определяется их исходным состоянием (твердое или жидкое) и их подвижностью по поверхности минералов — в общем случае по межфазным границам. Понятно, что взаимодействие нанорасплавов с поверхностью минералов будет сильнее при прочих равных условиях, чем взаимодействие твердых НЧ. Поэтому подвижность исходных твердых НЧ Au должна быть гораздо выше, чем у расплавных НЧ. Вследствие этого и механизмы укрупнения НЧ тоже будут разными. В случае твердых НЧ, обладающих высокой подвижностью, механизм укрупнения, скорее всего, будет связан с процессом СС НЧ Au, в то время как малоподвижные расплавные НЧ Au будут укрупняться за счет диффузии атомов по поверхности минералов или через газовую фазу, т. е. по меха-

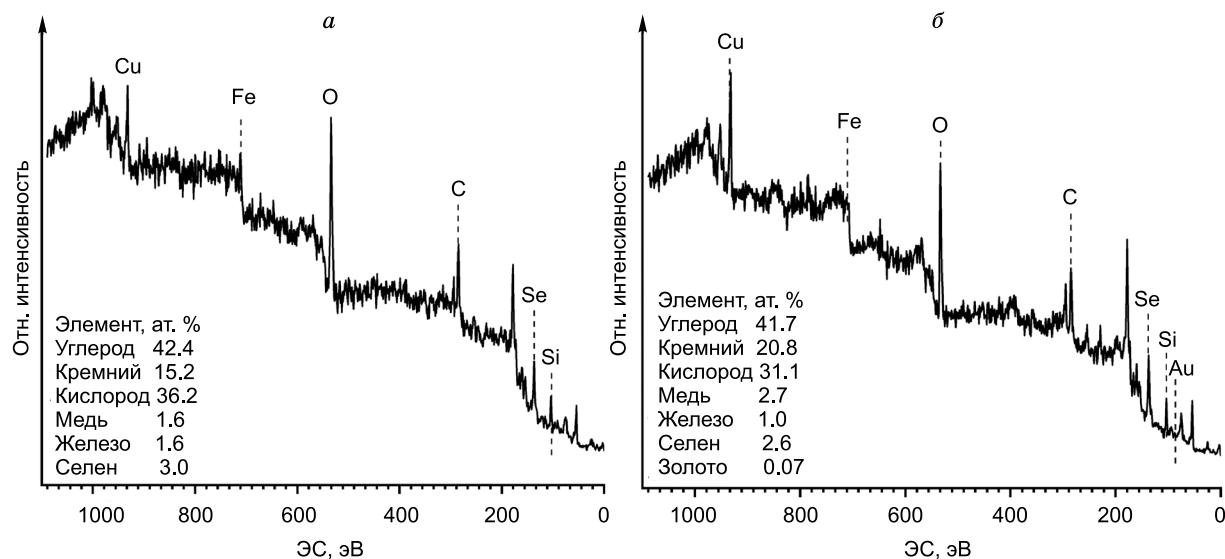


Рис. 10. Обзорные спектры РФЭС и химический состав поверхности образцов ТО-2.

а — исходные образцы; б — образцы после ионного травления (Ar^+) поверхности в течение трех минут.

низму ОС. Как было показано ранее, СС НЧ и ОС НЧ характеризуются логнормальным законом распределения частиц по размерам со смещением максимума в противоположные стороны. Следовательно, вид функции распределения частиц по размерам можно рассматривать как типоморфный признак плавления НЧ или его отсутствие, а также косвенно оценивать температуру и давление в системе, зная их зависимость от размера НЧ.

Таблица 6. Химический состав поверхности образцов ТО-2 по результатам РФЭС исследования

Элемент	Линия РФЭС	Энергия связи, эВ	FWHM, эВ	Концентрация элемента, ат. %	Наиболее вероятные химические формы элементов*
Данные для исходных образцов					
Углерод	C 1s	285.0	1.5	58.7	C-H, C-C (0.42)
	C 1s	286.4	1.5		C-OH (0.33)
	C 1s	287.5	1.8		C=O (0.25)
Кислород	O 1s	531.1	2.0	38.8	[Fe(II),Cu(I),Cu(II)]O _x (0.15)
	O 1s	533.2	2.0		Fe(III)-O (0.35)
	O 1s	534.7	1.8		Qtz (0.5)
Селен	Se 3p _{3/2}	160.7	2.0	2.5	CuFeSe ₂ (0.76)
	Se 3p _{3/2}	162.2	2.0		Se ⁰ (0.24)
Данные после ионного травления (Ar^+) поверхности в течение трех мин					
Углерод	C 1s	285.0	1.5	54.1	C-H, C-C (0.54)
	C 1s	286.2	1.2		C-OH (0.33)
	C 1s	287.2	1.5		C=O (0.13)
Кислород	O 1s	531.1	2.0	40.5	[Fe(II),Cu(I),Cu(II)]Ox (0.13)
	O 1s	532.9	1.9		Fe(III)-O (0.27)
	O 1s	534.2	2.0		Qtz (0.6)
Селен	Se 3p _{3/2}	160.8	2.0	4.6	CuFeSe ₂ (0.76)
	Se 3p _{3/2}	162.3	2.0		Se ⁰ (0.24)
Золото	Au 4f _{7/2}	84.1	1.1	0.8	Au ⁰ (0.5)
	Au 4f _{7/2}	84.9	1.5		Au ^{δ+} -Se ^{δ-} , НЧ Au ⁰ (0.5)

* В скобках — атомная доля данной формы элемента.

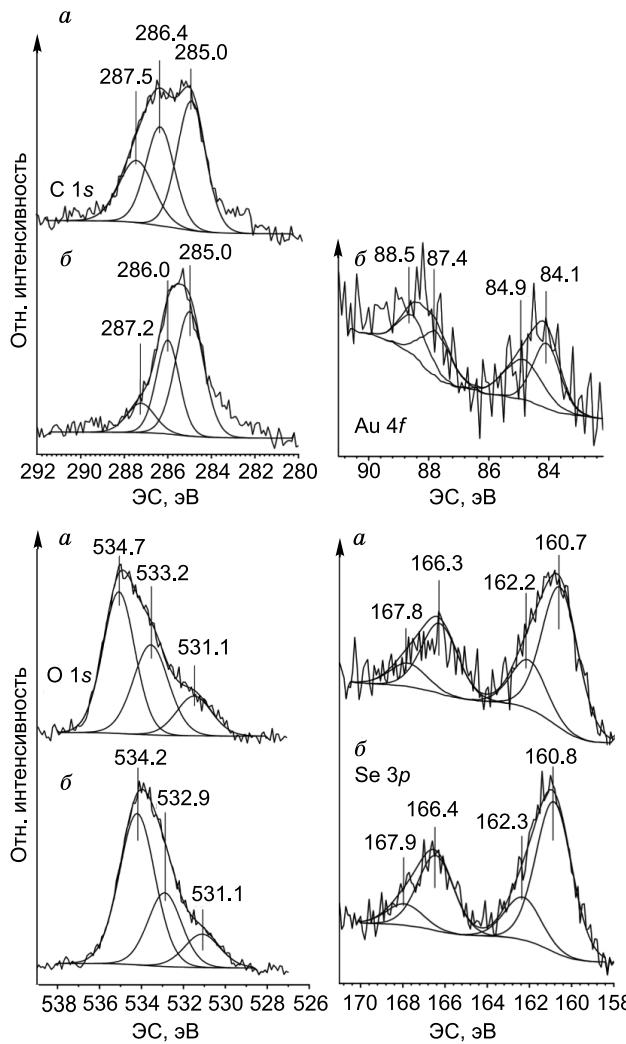


Рис. 11. Спектры РФЭС образцов ТО-2: С 1s, О 1s, Se 3p, Au 4f.

a — исходные образцы; *b* — образцы после ионного травления (Ar^+) поверхности в течение трех минут.

Проведенные эксперименты ТО-1 и ТО-2 были призваны в определенной мере смоделировать состояние НЧ Au на межфазных границах кварц-селениды меди и железа при кварц-селенидной минерализации. Если в опытах ТО-1 моделировалось состояние и структура самих межфазных границ, то в опыте ТО-2 основное внимание уделялось поведению НЧ Au вблизи межфазных границ, т. е. вопросам перераспределения и мест локализации НЧ Au в системе кварц-селениды меди и железа. Особое внимание уделялось уточнению и контролю активности селена в опытах ТО-1 и ТО-2.

В опыте ТО-1 активность селена в системе задавалась равновесием расплав—газ селена, т. е. реакцией:



где Se^l — атомы селена в расплаве и Se_2^g — молекулы селена в газовой фазе.

В опыте ТО-2 для определения активности селена специально был введен индикатор в виде порошка заранее синтезированного FeSe . Данные РСА показали, что после опыта индикатор представлял собой минеральную смесь $\delta\text{-Fe}_{1-x}\text{Se}$ — модификация FeSe со структурой NiAs и с параметрами решетки: $a = 3.61 \text{ \AA}$, $c = 5.87 \text{ \AA}$ и $\gamma\text{-Fe}_{1-x}\text{Se}$ — модификация Fe_3Se_4 с моноклинной структурой и с параметрами решетки $a = 6.208 \text{ \AA}$, $b = 6.208 \text{ \AA}$, $c = 5.87 \text{ \AA}$ и $\beta = 91.81^\circ$. В этом случае индикаторная химическая реакция может быть записана как:



где $\text{FeSe}_{1.333}$ — $\gamma\text{-Fe}_{1-x}\text{Se}$, $\text{FeSe}_{1.143}$ — $\delta\text{-Fe}_{1-x}\text{Se}$. Расчет активности селена проводили по методике, изложенной в работе [Xu et al., 2014], используя термодинамические данные [Yokokawa, 1988] и программу «СЕЛЕКТОР» для расчета энергий Гиббса при заданных PT -параметрах [Чудненко, 2010]. Расчеты показали, что энергии Гиббса при давлении 1 атм и температуре 450 °C равны: $\Delta G_{\text{Se}_2^g} = -20.07 \text{ кДж/моль}$; $\Delta G_{\text{Se}}^l = -26.68 \text{ кДж/моль}$; $\Delta G_{\gamma\text{-Fe}_{1-x}\text{Se}} = -128.05 \text{ кДж/моль}$; $\Delta G_{\delta\text{-Fe}_{1-x}\text{Se}} = -122.01 \text{ кДж/моль}$, а логарифм активности селена для реакции (11) $\lg f_{\text{Se}_2^g} = -2.4$, для реакции (12) $\lg f_{\text{Se}_2^g} = -3.15$. Такие высокие величины $\lg f_{\text{Se}_2^g}$, по-видимому, можно рассматривать как верхний предел активности селена в природных системах, обогащенных селеном.

Исходное состояние межфазной границы кварц—металлические НЧ (Au, Fe и Cu) из опыта ТО-1 можно отнести к сильно неравновесным восстановительным условиям, которые вряд ли реализуются в природных системах, но могут дать представление о механизмах твердофазовых превращений, структуре и химическом составе межфазных границ при дальнейшем их развитии уже в конкретных условиях.

В первую очередь следует отметить, что структура и фазовый состав межфазных границ определяется активностью селена в системе. Об этом свидетельствуют данные РСА образцов, отожженных в вакууме, и при максимальной активности селена — при буфере в виде расплава селена. Если при высокой активности селена селениды железа и меди слабо взаимодействуют с поверхностью кварца (см. табл. 3), то при отжиге в вакууме параметр решетки частиц Fe ($a = 3.609 \text{ \AA}$) заметно ниже своего стандартного значения 3.615 \AA . Возможно, после дополнительных исследований параметр решетки Fe можно будет рассматривать как индикатор активности селена в селенсодержащих системах.

Данные РСА и СЭМ показывают, что НЧ Au, Fe и Cu по-разному ведут себя при формировании межфазных границ кварц-селениды Fe и Cu. Если НЧ Fe и Cu активно участвуют в образовании самих границ раздела, определяя их фазовый и химический состав, то НЧ Au достаточно свободно перемещаются по поверхности кварца и по механизму СС (ориентированного сращивания) образуют субмикронные включения со средним размером ~ 200 нм. Важно отметить, что признаков плавления НЧ Au при температуре 450 °C не наблюдается ни по данным РСА, ни по данным СЭМ.

Исследование методами РСА, СЭМ и РФЭС керамических образцов на основе кварца и эскеборнита (опыт ТО-2) показало, что, как и в опыте ТО-1, НЧ Au укрупняются до субмикронных размеров по механизму СС. Только в этом случае наблюдается агрегативный рост НЧ, а не ориентированное сращивание. Следовательно, основная часть НЧ Au агрегировала на поверхности эскеборнита, а не на поверхности кварца, т. е. в начале процесса твердофазового синтеза эскеборнита (токохимический процесс) НЧ Au переходят на фронт кристаллизации CuFeSe_2 , но не захватываются им. Далее, поскольку на фронте кристаллизации нет условий для ориентационного сращивания, НЧ Au агрегируют с образованием блочной структуры с высокой плотностью ДУ и НД (см. табл. 4). Мы считаем, что высокую плотность ДУ и НД при меньшем параметре решетки Au можно рассматривать как типоморфный признак участия НЧ Au в процессе роста частиц Au.

Высокая пористость частиц эскеборнита (см. рис. 9) и данные РФЭС (появление сигнала от золота только после трехминутного травления поверхности ~ 20 нм) позволяют сделать вывод о том, что НЧ Au в основном находятся в порах частиц эскеборнита, т. е. в глубине частиц эскеборнита, тем самым подтверждая «захват» НЧ Au именно мезопористыми структурами CuFeSe_2 . При этом субмикронные и микронные частицы золота вытесняются на поверхность частиц эскеборнита (см. рис. 8), но их концентрация, по-видимому, мала для того, чтобы появился четкий сигнал на спектрах РФЭС.

В дальнейшем, например, при метаморфизме рудной зоны золоторудных месторождений и проявлении золото-кварц-селенидной минерализации вновь образованные селенидные или другие фазы могут наследовать «невидимые» формы золота в виде НЧ и субмикронных частиц золота.

ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенное исследование позволяет сделать несколько важных для наногеохимии и наноминералогии золота выводов:

1. Исходные НЧ Au размером ~ 10 — 20 нм, напыленные на поверхность кварца, в результате отжига при температуре 450 °C и разной активности селена от $\lg f_{\text{Se}_2} = -2.4$ до $\lg f_{\text{Se}_2} = -3.15$, стремятся к укрупнению частиц по механизму самосборки с образованием субмикронных частиц со средним размером ~ 200 нм.

2. Активность селена в системе определяет структурное и фазовое состояние межфазных границ кварц-селениды меди и железа и подвижность НЧ Au. Во время отжига при температуре 450 °C в вакууме подвижность НЧ Au и Cu сильно ограничена — достаточно интенсивное взаимодействие НЧ Au с кварцевой подложкой, а НЧ Cu с пленкой железа. В этом случае, по-видимому, сохраняется начальная пленочная структура на кварце — SiO_2 -Au-Fe-Cu. При температуре отжига 450 °C в парах селена (буфер — расплав селена) тонкие пленки железа и меди в результате процесса селенизации превращаются в соответствующие селениды Cu_2Se и $\gamma\text{-Fe}_{1-x}\text{Se}$. Селенидные пленки железа и меди теряют свою непрерывность (сплошность), тем самым высвобождая НЧ Au, которые становятся более подвижными и формируют островковую структуру на поверхности кварца.

3. Кварц-селенидные керамические образцы, имитирующие фазовые отношения золото — кварц — эскеборнит на 3D межфазной границе, при температуре 450 °C и активности селена $\lg f_{\text{Se}_2} = -3.15$, изученные методами РСА, СЭМ и РФЭС, показывают, что подвижные формы золота концентрируются в основном в эскеборните. Причем НЧ Au локализуются в порах мезопористого эскеборнита, а субмикронные частицы Au ~ 200 нм и более вытесняются на поверхность частиц эскеборнита.

4. Установлено, что типоморфными признаками участия НЧ Au в процессах формирования золоторудных месторождений могут быть структурные особенности золотин (параметр решетки, тип и плотность дислокаций, плотность ДУ и НД), форма частиц и функция распределения частиц Au по размеру. Уменьшение параметра решетки и повышенная плотность ДУ и/или НД говорит в пользу активного участия НЧ Au, так же как сферическая форма частиц и функция их логнормального распределения по размерам со смешенным максимумом в сторону меньших значений.

5. Разработка эффективной технологии обогащения и переработки «упорного» золота селенсодержащего минерального сырья должна учитывать особенности локализацииnano- и субмикронного золота. Как показало исследование, данные формы золота приурочены к селенидам меди и железа, в частности к эскеборниту.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 20-05-00291-а и государственного задания (проект № 0284-2021-0002) с использованием оборудования ЦКП «Изотопно-геохимические исследования»

(ИГХ СО РАН) — СЭМ, РФА, РСА исследования; и КНЦ СО РАН (ИХХТ СО РАН) — РФЭС изучение поверхности образцов.

Дополнительные материалы:

[https://sibran.ru/journals/STable %201.pdf](https://sibran.ru/journals/STable%201.pdf)
<https://sibran.ru/journals/STable%202.pdf>
<https://sibran.ru/journals/STable%203.pdf>

ЛИТЕРАТУРА

Викентьев И.В. Невидимое и микроскопическое золото в пирите: методы исследования и новые данные для колчеданных руд Урала // Геология рудных месторождений, 2015, т. 57, № 4, с. 267—298.

Иванов В.К., Федоров П.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В. Ориентированное сращивание частиц: 100 лет исследований неклассического механизма роста кристаллов // Успехи химии, 2014, т. 83, № 12, с. 1204—1222.

Калинин Ю.А., Пальянова Г., Бортников Н.С., Наумов Е.А., Ковалев К.Р. Механизмы агрегации и дифференциации золота и серебра при формировании золотоносных кор выветривания (на примере месторождений Казахстана) // ДАН, 2018, т. 482, № 2, с. 190—195, doi:10.31857/S086956520003198-0.

Конеев Р.И., Халматов Р.А., Кривошеева А.Н. Формы нахождения и микро-nanoансамбли золота — индикаторы условий образования, размещения и типизации орогенных месторождений Узбекистана (Южный Тянь-Шань) // Записки РМО, 2019, т. 148, № 4, с. 30—45, doi: 10.30695/zrmo/2019.1484.02.

Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. В 3 т. М., Машиностроение, 1996, т. 1, 992 с.

Моисеенко В.Г., Моисеенко Н.В. Концентрация наноминералов золота в процессе образования руд Покровского месторождения // ДАН, 2012, т. 444, № 1, с. 73—76.

Таусон В.Л., Акимов В.В. Концепция вынужденных равновесий в минеральных системах // Геология и геофизика, 1991 (11), с. 3—13.

Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Смагунов Н.В., Спиридовон А.М., Гребенщикова В.И., Будяк А.Е. Структурное и поверхностно-связанное золото в пиритах месторождений разных генетических типов // Геология и геофизика, 2014, т. 55 (2), с. 350—369.

Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2010, 287 с.

Bernede J.C., Hamdadou N., Khelil A. X-ray photoelectron spectroscopy study of CuFeSe₂ thin films // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 2004, v. 141 (1), p. 61—66, doi: 10.1016/j.elspec.2004.07.003.

Ciobanu C., Cook N., Spry P. Preface — Special Issue: Telluride and selenide minerals in gold deposits — how and why? // Mineral. Petrol., 2006, v. 87 (3—4), p. 163—169, doi: 10.1007/s00710-006-0133-9.

Datye A.K., Xu Q., Kharas K.C., McCarty J.M. Particle size distributions in heterogeneous catalysts: What do they tell us about the sintering mechanism? // Catal. Today, 2006, v. 111 (1—2), p. 59—67, doi: 10.1016/j.cattod.2005.10.013.

Delhez R., de Keijser Th.H., Mittemeijer E.J. Determination of crystallite size and lattice distortions through X-ray diffraction line profile analysis // Fresenius Z. Anal. Chem., 1982, v. 312 (1), p. 1—16, doi: 10.1007/BF00482725.

Domínguez-Carretero D., González-Jiménez J.M., Proenza J.A., Villanova-de-Benavent C., Llovet X., Garcia-Casco A. A track record of Au—Ag nanomelt generation during fluid-mineral interactions // Sci. Rep., 2023, v. 13 (1), p. 7895, doi: 10.1038/s41598-023-35066-y.

Genkin A.D., Bortnikov N.S., Cabri L.J., Wagner F.E., Stanley C.J., Safonov Y.G., McMahon G., Friedl J., Kerzin A.L., Gamyanin G.N. A multidisciplinary study of invisible gold in arsenopyrite from four mesothermal cold deposits in Siberia, Russian federation // Econ. Geol., 1998, v. 93 (4), p. 463—487, doi: 10.2113/gsecongeo.93.4.463.

Granqvist C.G., Buhman R.A. Size distributions for supported metal catalysts: Coalescence growth versus ostwald ripening // J. Catal., 1976, v. 42 (3), p. 477—479, doi: 10.1016/0021-9517(76)90125-1.

Hannington M., Garbe-Schonberg D. Detection of Gold Nanoparticles in Hydrothermal Fluids // Econ. Geol., 2019, v. 114 (2), p. 397—400, doi: 10.5382/econgeo.2019.4636.

Hastie E.C.G., Schindler M., Kontak D.J., Lafrance B. Transport and coarsening of gold nanoparticles in an orogenic deposit by dissolution-reprecipitation and Ostwald ripening // Commun. Earth Environ., 2021, v. 2 (1), p. 57, doi: 10.1038/s43247-021-00126-6.

Ingham B., Lim T.H., Dotzler C.J., Henning A., Toney M.F., Tilley R.D. How nanoparticles coalesce: An in situ study of Au nanoparticle aggregation and grain growth // Chem. Mater., 2011, v. 23 (14), p. 3312—3317, doi: 10.1021/cm200354d.

Liu M., Radu D.R., Selopal G.S., Bachu S., Lai C.-Y. Stand-alone CuFeSe₂ (eskebornite) nanosheets for photothermal cancer therapy // Nanomaterials, 2021, v. 11 (8), 2008, doi: 10.3390/nano11082008.

Makovicky E., Karup-Møller S. The central portions of the Cu-Fe-Se phase system at temperatures from 900 to 300 °C // Can. Mineral., 2020, v. 58 (2), p. 203—221, doi: 10.3749/canmin.1900071.

Mandale A.B., Badrinarayanan S., Date S.K., Sinha A.P.B. Photoelectron-spectroscopic study of nickel, manganese and cobalt selenides // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., 1984, v. 33 (1), p. 61—72, doi: 10.1016/0368-2048(84)80006-7.

Martín-Ramos J.D. XPowderX™. A software package for powder X-ray diffraction analysis. Qualitative, quantitative and microtexture (<http://www.xpowder.com>). Lgl. Dp. GR 780-2016, 2016, 107 p.

Meli L., Green P.F. Aggregation and coarsening of ligand-stabilized gold nanoparticles in poly(methyl methacrylate) thin films // ACS Nano, 2008, v. 2 (6), p. 1305—1312, doi: 10.1021/nn800045s.

Mikhlin Y., Likhatski M., Tomashevich Y., Romanchenko A., Erenburg S., Trubina S. XAS and XPS examination of the Au-S nanostructures produced via the reduction of aqueous gold (III) by sulfide ions // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., 2010, v. 177 (1), p. 24—29, doi: 10.1016/j.elspec.2009.12.007.

Palenik C.S., Utsunomiya S., Reich M., Kesler S.E., Wang L., Ewing R.C. «Invisible» gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit // Am. Mineral., 2004, v. 89 (10), p. 1359—1366, doi: 10.2138/am-2004-1002.

Vorobyev S., Likhatski M., Romanchenko A., Maksimov N., Zharkov S., Krylov A., Mikhlin Yu. Colloidal and deposited products of the interaction of tetrachloroauric acid with hydrogen selenide and hydrogen sulfide in aqueous solutions // Minerals, 2018, v. 8 (11), 492, doi: 10.3390/min8110492.

Wang M., Knezevic M., Gao H., Wang J., Kang M., Sun B. Phase interface induced stacking faults in Al-7.5Y alloy revealed by in-situ synchrotron X-ray diffraction and ex-situ electron microscopy // Mater. Charact., 2021, v. 179, 111322, doi: 10.1016/j.matchar.2021.111322.

Williamson G.K., Smallman R.E. III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray Debye–Scherrer spectrum // Philos. Mag., 1956, v. 1 (1), p. 34—46, doi: 10.1080/14786435608238074.

Xu W.-G., Fan H.-R., Hu F.-F., Santosh M., Yang K.-F., Lan T.-G., Wen B.-J. Gold mineralization in the Guilaizhuang deposit, southwestern Shandong Province, China: Insights from phase relations among sulfides, tellurides, selenides and oxides // Ore Geol. Rev., 2014, v. 56, p. 276—291, doi: 10.1016/j.oregeo-rev.2013.06.010.

Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // J. Natl. Chem. Lab. Ind., 1988, v. 83 (1), p. 27—121.

Yuk J.M., Jeong M., Kim S.Y., Seo H.K., Kim J., Lee J.Y. *In situ* atomic imaging of coalescence of Au nanoparticles on graphene: rotation and grain boundary migration // Chem. Commun., 2013, v. 49 (98), p. 11479—11481, doi: 10.1039/C3CC46545D.