

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И СЕГРЕГАЦИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ ПРИ РОСТЕ КРИСТАЛЛОВ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ: ГЕОХИМИЧЕСКИЕ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ

В.Л. Таусон, С.В. Липко, Н.В. Смагунов, Р.Г. Кравцова, К.Ю. Арсентьев*

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

**Лимнологический институт СО РАН, Иркутск, 664033, ул.Улан-Баторская, 3, Россия*

Граничный слой кристалла малорастворимого минерала, растущего в гидротермальных условиях, химически модифицирован в поверхностную неавтономную фазу (ПНФ), и в этом качестве принимает участие в ростовом процессе, осуществляя ряд важных функций. В статье рассматриваются некоторые из них, относящиеся к области геохимии и минералогии. Предлагается новое объяснение следующим явлениям: 1) отбор компонентов при росте кристалла в многофазных ассоциациях; 2) устойчивость многофазных парагенезисов минералов с общим химическим компонентом; 3) двойственный характер коэффициентов распределения, вызванный разными свойствами объема кристалла и ПНФ; 4) образование в минералах нано- и микровключений необычного состава; 5) пространственное упорядочение нано- и микрочастиц при их ориентированной агрегации на грани растущего кристалла; 6) концентрирование в поверхностном слое полезных компонентов, прежде всего благородных металлов (БМ), несовместимых в большинстве минеральных матриц; 7) явление «скрытой» металлоносности, связанное с присутствием БМ в составе ПНФ или, образующихся в результате их эволюции, поверхностных нано- и микровключений.

Рост кристалла, микроэлементы, поверхность, распределение элементов, сегрегация, микровключения, наночастицы, агрегация, благородные металлы, структурные примеси, поверхностно-связанные примеси.

DISTRIBUTION AND SEGREGATION OF TRACE ELEMENTS DURING THE GROWTH OF ORE MINERAL CRYSTALS IN HYDROTHERMAL SYSTEMS: GEOCHEMICAL AND MINERALOGICAL IMPLICATIONS

V.L. Tauson, S.V. Lipko, N.V. Smagunov, R.G. Kravtsova, and K.Yu. Arsent'ev

The interfacial crystal layer of poorly soluble mineral grown under hydrothermal conditions is modified chemically into a surficial nonautonomous phase (SNAP) and, in this capacity, takes part in growth process, doing several important functions. This paper considers some of them related to geochemistry and mineralogy. The new interpretation is given to the following phenomena: (1) selection of components during crystal growth in multiphase associations; (2) stability of multiphase parageneses having a common chemical component; (3) dual character of the distribution coefficients due to different properties of the crystal volume and SNAP; (4) formation of nano- and microinclusions of unusual composition different from the basic mineral phase; (5) spatial ordering of nano- and microparticles during their directed aggregation at the growing crystal face; (6) accumulation of valuable components (primarily noble metals), incompatible in most of mineral matrixes, in the surficial layer; and (7) effect of “hidden” metal content, associated with the presence of noble metals in the SNAP or of nano- and microinclusions formed during the SNAP evolution.

Crystal growth, trace elements, surface, element distribution, segregation, microinclusions, aggregation, noble metals, structural impurities, surface-bound impurities

ВВЕДЕНИЕ

Более 60 лет тому назад на страницах ранее широко известного, а ныне несуществующего журнала «Известия АН СССР. Серия геологическая» имела место примечательная дискуссия [Едваб, 1956; Таусон, 1956]. В рамках этой дискуссии было высказано важное соображение, до сих пор не оцененное по достоинству геохимическим сообществом. Оно касалось вопроса о формах нахождения микроэлементов в изверженных горных породах и состояло в констатации того факта, что этот вопрос должен решаться на количественной основе, а не только качественно (вспомним закон Вернадского о всеобщем рассеянии элементов). Значение и вклад «нетрадиционных» (несиликатных, по терминологии этих публикаций) форм нахождения редких и рассеянных элементов должны быть определены путем экспери-

ментальных исследований, обеспечивающих «строгий количественный анализ баланса распределения элементов...» [Таусон, 1956]. Перевод проблемы в количественное русло необычен для тех времен, а ныне очевиден в связи с широким применением современных аналитических методов, недоступных ранее. Что касается роли эксперимента, то здесь по-прежнему важно, что только опытным путем можно установить количественно, какими факторами разделения микроэлементов (МЭ) в геохимических системах можно пренебречь и при каких значениях параметров, характеризующих эти факторы, такое возможно. Вопрос остается актуальным и поныне, поскольку, например, все еще неясно, начиная с какой величины удельной поверхности можно пренебречь явлением поверхностного обогащения примесью и начиная с какой величины плотности дислокаций не учитывать явление «внутренней адсорбции» МЭ [Урусов и др., 1997]. Важно помнить, что связанные с дефектами реального кристалла флуктуации содержания элемента могут быть настолько велики, что сделают бессмысленным понятие среднего значения его концентрации [Химический анализ..., 2016]. С развитием микроаналитических методов появилось понимание многообразия форм нахождения МЭ и острее обозначилась необходимость количественного подхода к их разделению. Еще в работе [Таусон, 1954, с. 1249] говорилось о том, что «...внесиликатная форма нахождения ряда элементов...должна быть представлена самородными выделениями (золото, платина)». Но как оценить соотношение химически связанной и самородной форм? Современные микроскопические и спектроскопические методы, в принципе, позволяют решить эту задачу. Например, на Au-Sb-W мезоэпитермальном месторождении СянСи (Xiangxi) (КНР) субмикроскопическое золото с размерами частиц 70—150 нм располагается на ростовых поверхностях пирита. Мессбауровская спектроскопия ^{197}Au показывает, что 89 % Au находится в металлическом состоянии, а 11 % — в химически связанном, что немало, если учесть, что эти 11 % эквивалентны содержанию Au ~50 г/т [Yang et al., 1998]. Число подобных примеров можно без труда увеличить, но важно понять следующее: решение проблемы находится в двух сопряженных областях — изучения изоморфной емкости минералов-концентраторов редких элементов [Таусон, 1954] и исследования поведения МЭ в процессе роста и преобразования реальных минеральных кристаллов, включая процессы на их поверхности, состоящие в сегрегации примесей и агрегации содержащих МЭ нано- и микрофаз.

Минеральные сообщества нередко обнаруживают труднообъяснимые особенности. Многие минеральные ассоциации настолько сложны, что остается только удивляться, как они образуются и сохраняются на протяжении геологического времени, не подчиняясь при этом Правилу фаз даже в его расширенных вариантах [Русанов, 1967; Аптекарь, 1978]. Это в полной мере относится к так называемым микропарагенезисам, состоящим из микронных, а иногда и наноразмерных частиц [Конеев и др., 2010; Deditius et al., 2011]. Появление подобных ассоциаций в результате единого ростового процесса объяснить трудно, поскольку неясно, как происходит отбор компонентов при росте индивида в такой многофазной системе. Их сохранение предполагает состояние фазового равновесия, которое, как принято считать, локально достигается в минеральных системах даже при значительно больших размерах фаз — от десятых долей миллиметра до нескольких сантиметров [Ревердатто, 2010]. Тем не менее противоречащие диаграммам состояния составы минералов встречаются и на размерном уровне десятков микрон. Так, в работе [Кравцова и др., 2017] сообщалось о срастаниях самородного серебра с электрумом и кюстелитом, что не соответствует фазовой диаграмме Au—Ag с полной смесимостью компонентов. Расчеты показывают, что гетерогенизация не может быть вызвана фазовым размерным эффектом [Урусов и др., 1997], ответственным за понижение температуры плавления наночастиц в этой системе (на ~100° для эквимольарного сплава с размером частиц 5 нм [Park, Lee, 2008]).

Принципиальные для геохимии отдельных химических элементов вопросы касаются коэффициентов их распределения между фазами, часто используемых для оценки уровня содержания элемента в среде роста, а также механизмов сегрегации с образованием включений собственных фаз. Не совсем понятно, как ведут себя совместимые и несовместимые элементы в процессе роста кристалла в многокомпонентной системе, каковы причины существования так называемых скрытых форм элементов, которые принято называть «невидимыми» и трудно идентифицировать [Kojonen et al., 2000; Pals et al., 2003]. На месторождениях некоторых типов, в частности, относящихся к черносланцевой рудной формации, иногда сложно определить носителя того или иного рудного элемента. Например, Mo-Ni-сульфидная минерализация в кембрийских черных сланцах провинции Квейчоу (Guizhou) на юге Китая содержит в качестве носителя «невидимого» золота пирит, причем Au присутствует в структурной форме, тогда как Pt только частично связана в структуре пирита, основной ее носитель в сланце остается неизвестным [Pašava et al., 2017], а именно его определение является основной задачей при изучении платиноносности золоторудных месторождений в породах углеродсодержащих формаций.

Таким образом, можно говорить о «скрытой» металлоносности, представляющей очевидный практический интерес для оценки и разработки рудных месторождений [Tauson et al., 2016].

В отношении процессов сегрегации примесей заметим, что, как традиционно считается, чем ниже скорость роста (V), тем однороднее кристалл. Это следует из известного выражения для эффективного

коэффициента распределения примеси (модель БПС) [Burton et al., 1953], отличие которого от равновесного определяется так называемым ростовым числом Пекле $V\delta/D_i$, где δ — толщина поверхностного слоя кристалла, D_i — коэффициент поверхностной диффузии i -й примеси [Watson, 1996]. Данная модель, впрочем, не способна описать распределение благородных металлов, которые могут восстанавливаться на поверхности минерала. Для них предлагается иная модель, в определенном смысле противоположная, согласно которой, равномерное распределение атомов примеси (в данном случае — золота в арсенипирите) достигается только при быстром росте; при медленном росте они успевают агрегироваться на поверхности в наночастицы за счет поверхностной диффузии атомов [Fougeouse et al., 2016]. Очевидно, что такая модель противоречит теории и практике выращивания кристаллов, показывающей, что совершенные однородные кристаллы образуются при медленном росте. С понижением скорости роста эффективный коэффициент распределения приближается к равновесному, а не удаляется от него. Разрешение этого противоречия требует уточнения механизма ростового процесса в сложных системах. Цель настоящей работы состоит в рассмотрении перечисленных выше явлений в едином ключе и обосновании участия поверхностных неавтономных фаз в ростовых процессах.

МЕХАНИЗМ РОСТА КРИСТАЛЛА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Как говорилось выше, минералы с общим компонентом и разной растворимостью в сосуществующем с ними флюиде не могут образовать устойчивую ассоциацию. Взаимодействия с раствором обычно более быстрые, чем между твердыми фазами, и более растворимая фаза не сохранится в такой системе, за исключением одного случая — если в равновесии с раствором находятся не объемы, а поверхностные слои этих фаз. А.И.Русанов рассматривал такие слои как неавтономные, виртуальные фазы, число которых (включая угловые, реберные и другие) должно входить в расширенное Правило фаз [Русанов, 1967]. При детальном исследовании минеральных поверхностей методами электронной спектроскопии, сканирующей электронной и зондовой микроскопии мы установили, что подобные фазы

действительно существуют, и они реальные, поскольку имеют определенные (хотя и переменные, в зависимости от условий) состав и толщину, отличные от объема валентные состояния элементов [Таусон и др., 2008, 2012]. С неавтономными фазами, по А.И. Русанову, их объединяет общее свойство — они не могут существовать изолированно, без взаимодействия с матричным кристаллом. Отсюда следует, что и эволюционировать они должны не сами по себе, а вместе с растущим кристаллом, т. е. поверхностная неавтономная фаза (ПНФ) принимает участие в процессе роста. Атомно-силовые изображения таких фаз, образующихся на поверхности кристаллов многофазных ассоциаций, приводились во многих наших предыдущих работах [Таусон и др., 2008, 2012, 2014]. В качестве примера на рис. 1 приведены АСМ-изображения поверхности кристалла галенита, синтезированного в гидротермальных условиях в системе $PbS-ZnS-Cu_2S-Fe-S$ в 5 и 10 %-м

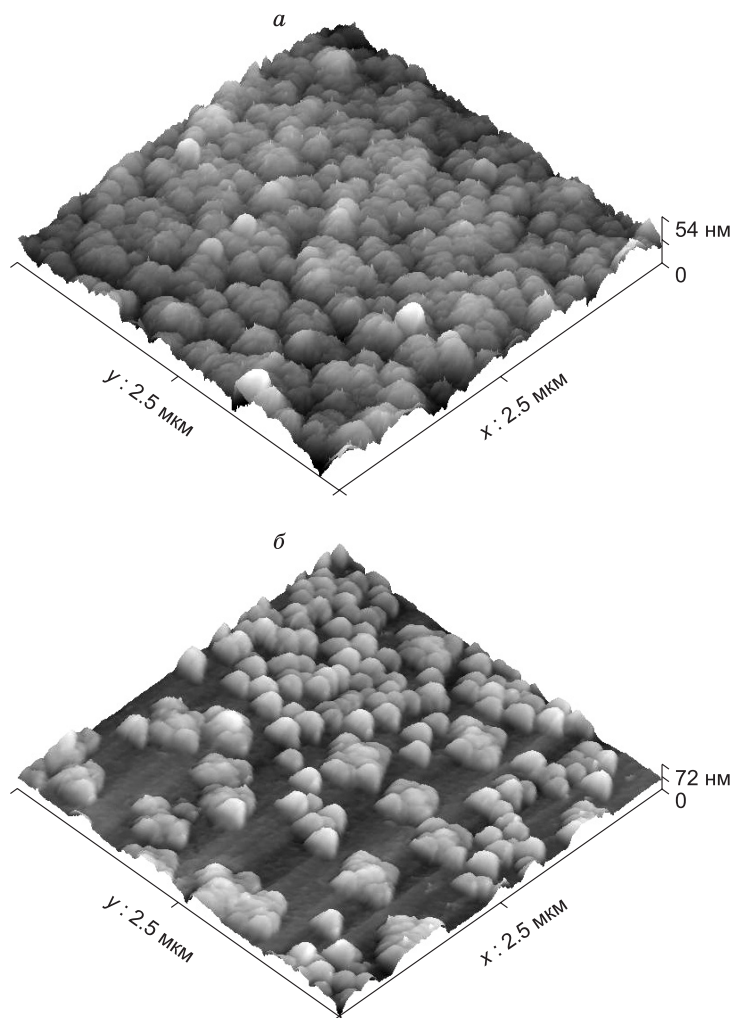


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности кристаллов галенита,

полученных в полифазной ассоциации в гидротермальных условиях в 5 (а) и 10 %-м (б) растворе-минерализаторе (NH_4Cl) при 450 °С, давлении 1 кбар и перепаде температуры на автоклаве 15 °С. Количественные характеристики объектов см. в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики нанобъектов на поверхности кристаллов галенита и магнетита из полифазных ассоциаций, полученных в растворах с различной концентрацией минерализатора при 450 °С и 1 кбар

Минерал	NH ₄ Cl, мас.%	Параметр поверхности, нм				Метод
		Средняя шероховатость	Среднеквадр. шероховатость	Средняя высота	Максимал. высота	
Галенит	5	4.5	4.7	29.6	54.0	АСМ
»	10	9.5	10.8	36.8	72.0	»
Магнетит	5	5.0	6.2	21.6	43.0	СТМ
»	10	10.0	12.0	34.0	65.0	»

Примечание. АСМ – атомно-силовая микроскопия, СТМ – сканирующая туннельная микроскопия.

растворе хлорида аммония при 450 °С и давлении 1 кбар. Они получены в контактной моде на сканирующем мультимикроскопе СММ-2000 отечественного производства в ИГХ СО РАН. Использовали кантилеверы из нитрида кремния фирмы Veeco (США) с радиусом закругления зонда 10 нм. Максимальная контролируемая разрешающая способность в плоскости XY около 2.5 нм, по направлению Z — 1 нм. Было показано, что наибольшее развитие эти объекты получают в многокомпонентных системах, а их параметры зависят от величины пересыщения при росте, в данном случае — от концентрации минерализатора (табл. 1). Согласно данным рентгенофотозлектронной спектроскопии, ПНФ на галените в основном представлены фазами окисульфидного и сульфоксихлоридного состава, приблизительно отвечающего формуле Pb₂[SO₃, SO₄]Cl₂ [Таусон, 2009].

Особенностью содержащих ПНФ поверхностей является фрактальность поверхностных нанобъектов, их сложение все более мелкими элементами по мере повышения разрешения при съемке. Реальная поверхность минеральных кристаллов может существенно превосходить топологическую [Таусон, Липко, 2013], что повышает значимость ПНФ для поглощения несовместимых элементов.

При кристаллизации в равновесии с пересыщенным раствором находится не объем кристалла, а его поверхностный слой. Равновесие понимается в смысле равенства химических потенциалов с учетом Δμ, необходимого для роста, т.е. как вынужденное равновесие под действием внешнего вынуждающего фактора [Таусон, Акимов, 1997]. Этот слой структурно реконструирован и химически модифицирован в ПНФ, неотделимую от матричного кристалла. С увеличением его толщины наступает момент, когда теряется диффузионная связь прилегающих к матричной поверхности участков слоя с пересыщенным раствором, и тогда часть слоя трансформируется по типу когерентного или полукogerентного твердофазного превращения в структуру матричного кристалла. При этом примеси, с ним структурно несовместимые, обособливаются в форме нано- и микровключений на дефектах, порах и других несовершенствах переходной зоны.

Равновесие с пересыщенным раствором оказывается возможным, поскольку диффузионная подвижность в приповерхностных участках кристалла выше, чем в объеме. Так для пирита при 500 °С «объемный» коэффициент диффузии Fe, S и вакансий серы V_S составляет $3.7 \cdot 10^{-19}$ [Chen, Harvey, 1975], $2.1 \cdot 10^{-23}$ [Watson et al., 2009] и $1.8 \cdot 10^{-19}$ м²/с [Zhang et al., 2015]. Расчеты в теории функционала плотности [Zhang et al., 2015] дают для приповерхностных вакансий серы величину $1.5 \cdot 10^{-16}$ м²/с. Можно предполагать, что коэффициенты диффузии в поверхностном слое будут выше и для Fe и S, что обеспечит состояние химического равновесия нарастающего элементарного слоя ПНФ с пересыщенным раствором. Вместе с тем гораздо более низкий коэффициент диффузии серы, возможно, является причиной ее дефицита в слое и, следовательно, «пирротиновой» стехиометрии ПНФ при не слишком высокой летучести серы. Если обратиться к магнетиту, то для стехиометрического Fe₃O₄ экстраполированный от высоких T к 500 °С коэффициент диффузии Fe составляет $\sim 2 \cdot 10^{-21}$ м²/с. Однако при отклонении от стехиометрии он возрастает на несколько порядков, причем как при повышении, так и при понижении f_{O_2} [Hallström et al., 2011]. В дефектной оксигидроксидной ПНФ он должен быть еще выше, давая возможность поверхностному слою толщиной ~ 330 нм [Таусон и др., 2012] прийти в равновесие с пересыщенным раствором.

Представляет интерес случай, когда ПНФ является фазой, идентичной или близкой по составу объему кристалла. Это может быть высокотемпературная полиморфная модификация (вюрцит-сфалерит) или структурно упорядоченная форма (микроклин (ортоклаз) — санидин). Последний случай был рассмотрен в рамках теории вынужденных равновесий [Таусон, Акимов, 1997] с учетом данных по гидротермальному росту кристаллов КПШ [Тароев, Таусон, 1991]. Структурное состояние КПШ рассматривалось как функция толщины переходного слоя в условиях метастабильного вынужденного равновесия II типа, которое устанавливается благодаря балансу противоположных энергетических вкладов.

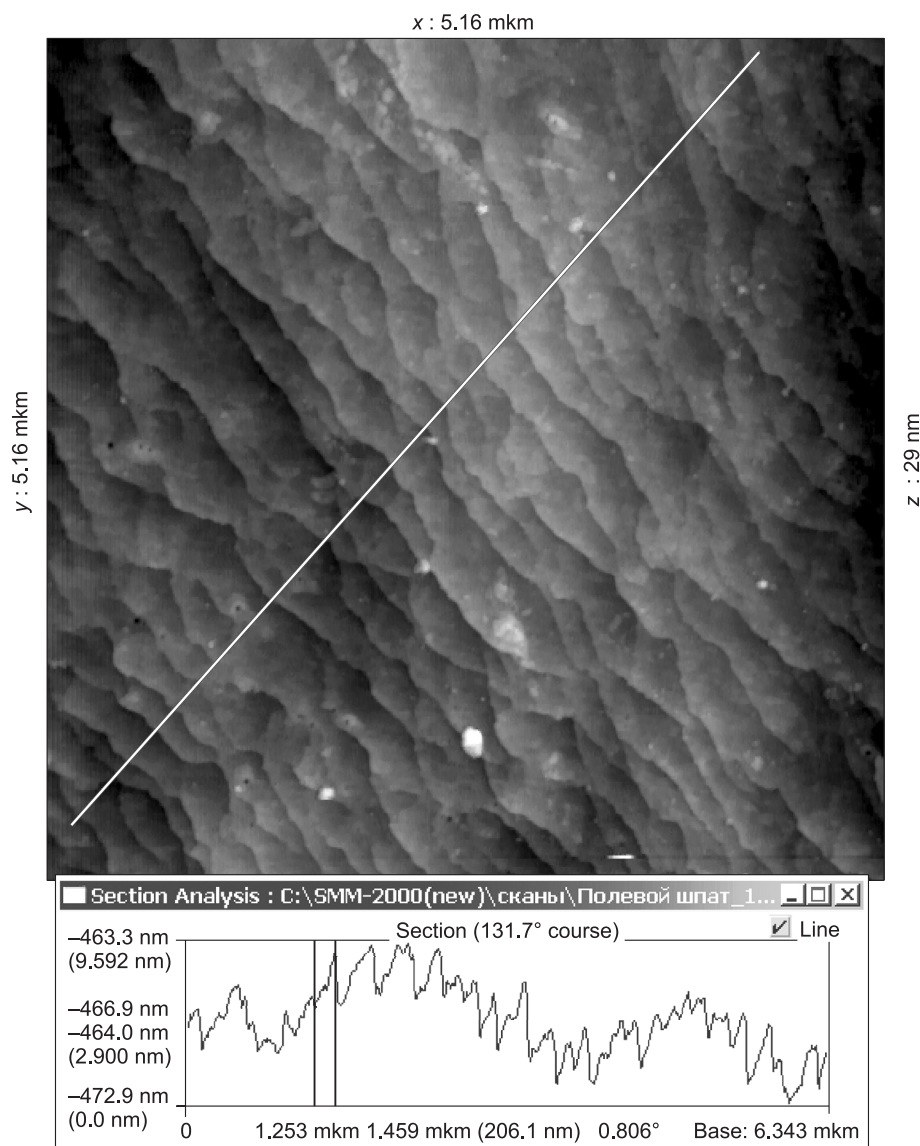


Рис. 2. Двумерное изображение в АСМ и профиль высот поверхности кристалла калиевого полевого шпата с примесью Рb,

полученного при 500 °С и давлении 1 кбар в растворе КОН. Размер изображения 5.16 × 5.16 × 0.029 мкм.

Получив впоследствии возможность применить АСМ, мы установили, что в пределах поверхностного слоя выросших при 500 °С кристаллов КПШ с примесью Рb (около 1 мол. % $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) существует хорошо организованная доменная структура с высотой доменов 3—9 нм и средней их шириной ~200 нм (рис. 2). Состав поверхности специально не определяли. Следует упомянуть о том, что подобные наноструктуры не наблюдались на кристаллах, полученных методом изотермического синтеза КПШ в той же серии экспериментов. Как отмечалось в работе [Тароев, Таусон, 1991], свинец оказывает упорядочивающее действие на структуру КПШ, незначительно повышая параметр упорядочения $2T_1$, характеризующий заселенность структурных позиций T_1 алюминием (т.е. $T_{10} + T_{1m}$). Согласно расчетам [Таусон, Акимов, 1997], полностью упорядоченный ортоклаз или микроклин при этой температуре может возникнуть при толщине элементарного слоя <10 нм, поэтому возможно, что в данном случае рост происходит с участием ПНФ, представленной упорядоченной формой КПШ.

ОТБОР КОМПОНЕНТОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИФАЗНЫХ АССОЦИАЦИЙ

Сказанное выше позволяет предполагать существование особого механизма, с помощью которого система сосуществующих фаз регулирует распределение компонентов, осаждающихся на поверхностях

растущих кристаллов. А.Э. Гликин [2007], применительно к механизму регулирования системой соотношения компонентов при образовании смешанных кристаллов, обосновал следующие положения: 1. На поверхность осаждаются разнообразные ансамбли частиц, характеризующиеся некоторым статистическим распределением по составу. 2. Выживают только «свои» ансамбли, состав которых удовлетворяет условиям. 3. Остальные ансамбли, будучи «чужеродными», растворяются, инициируя высаливание «своих» ансамблей.

Возникает вопрос, каким образом система различает «свои» и «чужие» ансамбли? Если это чисто статистический отбор, то с одинаковой вероятностью должен происходить и рост грани путем присоединения «своих» ансамблей, и ее отравление «чужеродными» ансамблями. В работе [Таусон и др., 2014] показано, что ПНФ в самоорганизующейся системе кристалл—среда могут избирательно взаимодействовать с комплексами и кластерами, переносящими кристаллизующееся вещество. Кроме этого, поглощая несовместимые элементы, они действуют как фильтры для примесей, отравляющих ростовую поверхность. Локальное равновесие химически модифицированных ПНФ на разных фазах обеспечивает относительную устойчивость неравновесных «в объеме» ассоциаций. Межфазное взаимодействие, в том числе упругое взаимодействие когерентных фаз, приводит к неаддитивности вклада фаз в термодинамический потенциал системы, в результате чего появляются дополнительные параметры, влияющие на равновесие. Это могут быть, например, относительные доли фаз или степень протекания реакции фазового превращения. Химическое равновесие фаз 1 и 2 в таких системах предполагает равенство обобщенных химических потенциалов, выражаемых через мольные энергии Гиббса:

$$\left(\frac{\partial G_1^V}{\partial N_k}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial G_2^V}{\partial N_k}\right)_{p,T}, \quad (1)$$

при постоянстве числа молей всех компонентов, кроме k .

В случае поверхностной фазы имеется несколько вариантов компенсации различных вкладов в ее полную энергию Гиббса:

$$G = G_h^V + G^E + G^{Ch} + G^S, \quad (2)$$

где G_h^V — объемная свободная энергия слоя ПНФ толщиной h , G^E — упругая энергия сопряжения ПНФ и матрицы М (материнской фазы, по А.И. Русанову), G^{Ch} — химическая энергия смешения компонентов ПНФ и М, G^S — поверхностная энергия ПНФ (на границе с раствором).

Отсюда следует, что ПНФ на сосуществующих фазах могут взаимно приспособляться за счет изменения соотношения различных энергетических вкладов, оставаясь в локальном равновесии. Это согласуется с предложенным нами ранее принципом непрерывности фазообразования на минеральных поверхностях, следствием которого является соответствие форм нахождения химических компонентов на поверхностях сосуществующих минералов [Таусон, 2009].

Таким образом, ПНФ имеет дополнительные возможности по аккомодации несовместимых элементов, поэтому примесь частично остается в ее составе, но «избыточная» ее часть выводится из граничного слоя на поверхность, образуя собственные фазы. Важно отметить, что данное явление имеет термодинамическую, а не кинетическую природу, и поверхностное обогащение примесью нельзя трактовать как зону диффузии, даже если примесный элемент образует широкую изоморфную смесь с матричным кристаллом.

Роль адсорбционного слоя всегда признавалась в теориях роста, хотя он не рассматривался в качестве неавтономной фазы со всеми вытекающими последствиями, касающимися, в частности, увеличения вариантности ростовой системы. При этом вопрос об элементарных единицах роста может решаться по-разному. Чем бы они ни были — кватеронами [Асхабов, 2016] или нанокластерами-прекурсорами [Илюшин, 2012], они не объясняют алгоритма поведения кристалла, растущего в многофазной и многокомпонентной системе и отбирающего именно те из компонентов, которые подходят для его построения. Такую роль выполняют реконструированные в неавтономные фазы поверхностные слои самих растущих кристаллов. Они поглощают чуждые данному кристаллу элементы с высокими коэффициентами захвата, а затем сбрасывают их в виде микровключений автономных фаз (часто метастабильных) при своей трансформации в объем кристалла.

АГРЕГАЦИЯ ПНФ И ОБРАЗОВАНИЕ МИКРОВКЛЮЧЕНИЙ

По-видимому, существуют два основных механизма образования микрофаз на поверхности растущих в гидротермальных условиях кристаллов малорастворимых минералов. Первый связан с агрегацией наноразмерных частиц ПНФ, происходящей предпочтительно на дефектах поверхности. Такие поверхности можно рассматривать как своеобразные темплаты (templates), под которыми понимают любые поверхностно-модифицированные объекты, содержащие активные центры, пригодные для

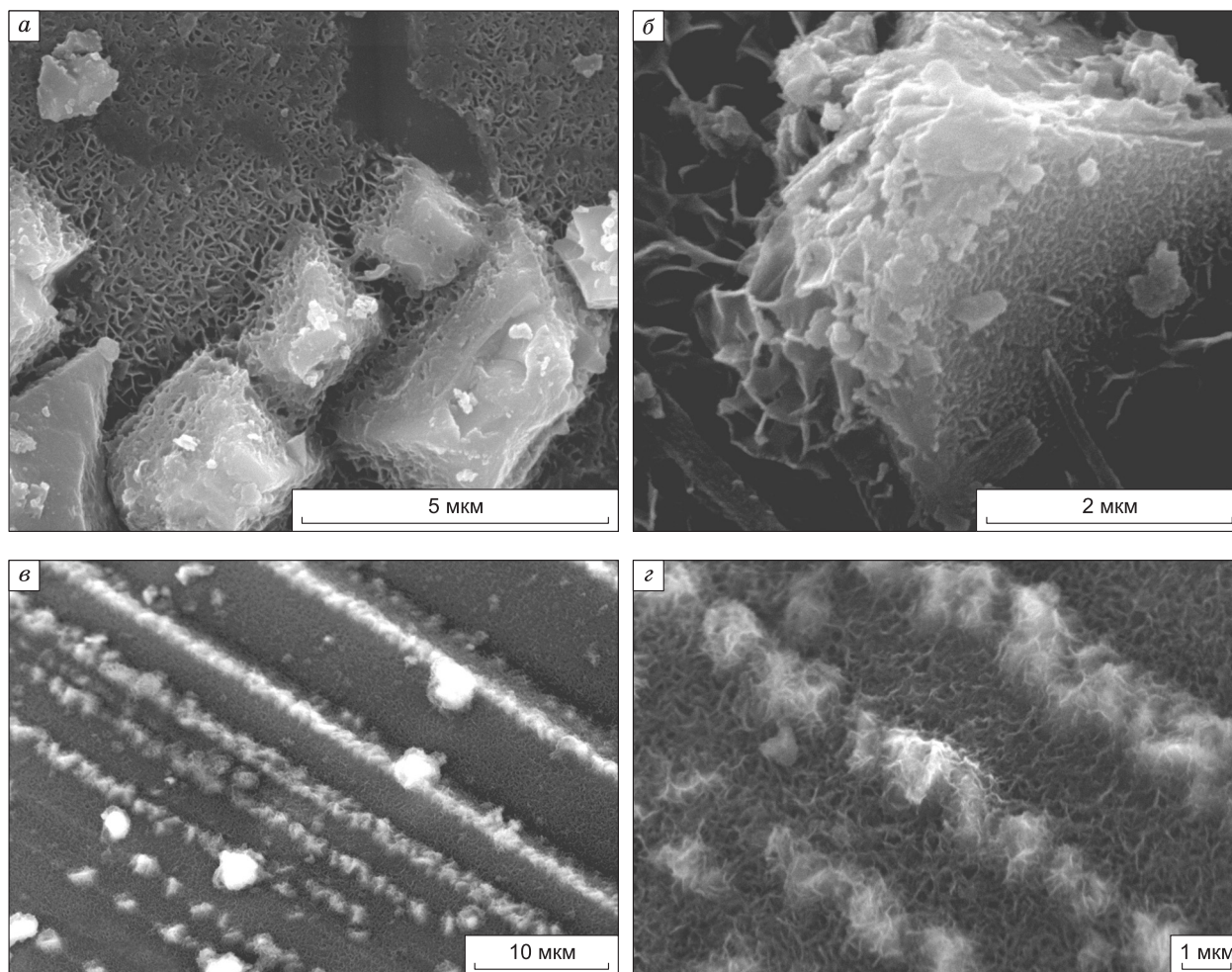


Рис. 3. Примеры агрегации наноразмерных фаз на поверхности кристаллов пирита. СЭМ.

а, б — пирамидки фазы, близкой по составу к нестехиометрическому моносulfиду железа и марганца, образуются путем агрегации наноразмерных прекурсоров; *в, з* — нанofазы декорируют параллельные штрихи на грани куба, предположительно связанные с дефектом упаковки.

селективного осаждения наночастиц [Grzelczak et al., 2010]. Минеральные поверхности подобны «жестким» темплатам с поверхностью, которая может быть химически модифицированной и которая является удобным субстратом для направленной сборки наночастиц. На рис. 3 показаны примеры такой сборки на поверхности кристаллов пирита, полученных в ассоциации с магнетитом и пирротиним в системе $\text{Fe—S—Mn}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O—NH}_4\text{Cl}$ при $450\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 1 кбар [Таусон и др., 2014]. Здесь представлены электронно-микроскопические снимки, полученные при исследовании поверхности методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), выполненном на растровом электронном микроскопе FEI Company Quanta 200 с энергодисперсионной (ЭДС) приставкой EDAX (США) в ЛИН СО РАН. Микрофото съемка проводилась в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении 30 кВ. Максимальное разрешение прибора с вольфрамовым катодом и стандартным детектором вторичных и обратнорассеянных электронов составляет 3.5 нм. ЭДС-приставка позволяет проводить микроанализ элементов в широком диапазоне (от Ве до U) с разрешением 127 эВ и пределом обнаружения элементов ~ 0.5 мас. %. Приставка EDAX с программным обеспечением EdaxGenesis позволяет проводить не только качественный, но и количественный анализ по методу трех поправок ZAF.

В качестве примесных элементов в системе присутствовали Cd, Mn и Cr (последний вводили в форме бихромата К для улучшения роста магнетита). Образующиеся путем агрегации наноразмерных частиц мезокристаллы пирамидальной формы (см. рис. 3, *а, б*) микронных размеров имеют переменный состав и содержат повышенные концентрации примесных элементов (Mn, Cr, Cd), причем концентрации этих примесей в десятки и сотни раз выше значений их валового содержания в кристаллах пирита. Согласно данным [Таусон и др., 2014], валовое содержание в пирите этих элементов составило (мас. %):

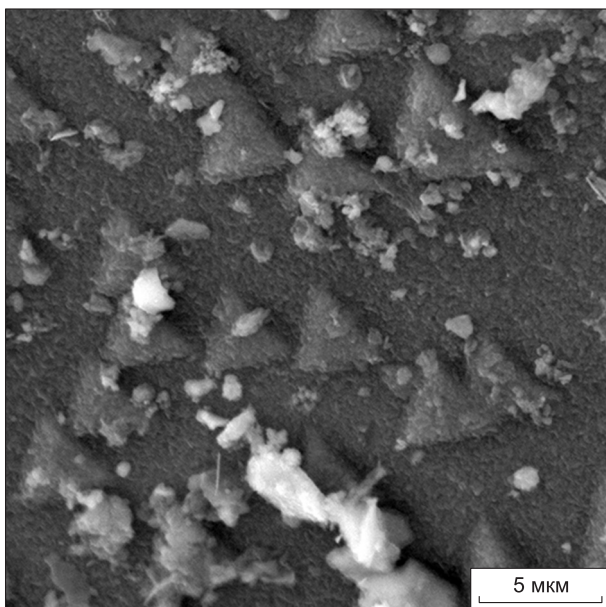


Рис. 4. Агрегация наночастиц на поверхности магнетита. СЭМ.

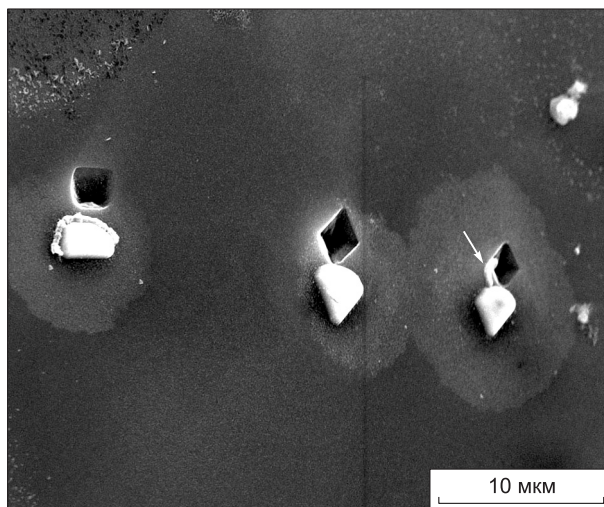


Рис. 5. Мезокристаллические фазы на основе нестехиометрического сульфида серебра отражают симметрию дислокационных ямок травления. Пирит. СЭМ.

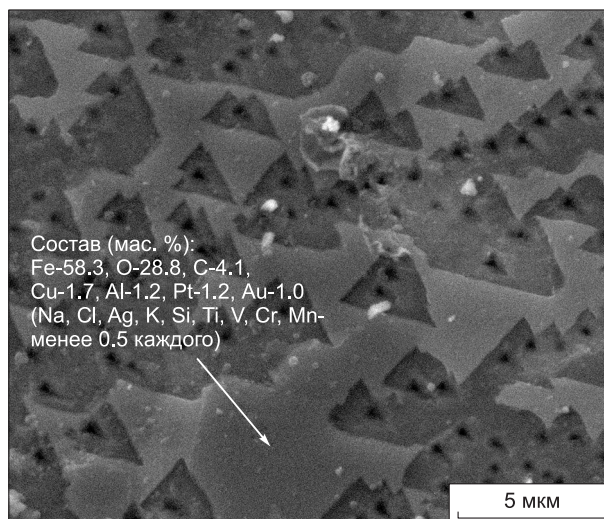
Стрелкой показан жгут, соединяющий кристалл с ямкой.

0.2 (Mn), 0.003 (Cr) и 0.03 (Cd), тогда как в мезокристалле — 10.5, 25.7 и 12.4 соответственно. Переход от ПНФ к автономным микрофазам происходит преимущественно на энергетически особых участках поверхности, в частности, по линиям выхода дефектов упаковки на грань кристалла (рис. 3, в, г), вдоль которых возрастает скорость агрегации (сборки) наночастиц [Таусон, 2015]. Таким образом, здесь имеется аналогия с направленной темплатной сборкой. Подобный эффект выстраивания кластеров частиц в линию обнаруживается при моделировании агрегации методом Монте Карло на энергетически неоднородной треугольной решетке при больших энергетических различиях позиций на поверхности [Lu et al., 2004]. Агрегация наночастиц с образованием плоских треугольных кристаллов на поверхности магнетита показана на рис. 4. Кристаллы близки по составу к магнетиту, но содержат, по данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), гидроксил-ион и металлические примеси, в том числе платиноиды (Pt и Pd) в двух формах — нейтральной и двухвалентной [Арсентьев и др., 2015].

Второй механизм связан с тем, что вещество примеси может поступать из-под поверхности по путям облегченной диффузии при трансформации в матричную фазу вышедшего из состояния вынужденного равновесия внутреннего слоя ПНФ, при которой несовместимая с матрицей примесь выделяется в той или иной форме. Это можно видеть на рис. 5 на примере содержащего Ag пирита, синтезированного в системе $\text{FeS}_2\text{—Ag—Pt—As}$ при 500 °С и давлении 1 кбар в растворе на основе хлорида аммония [Таусон и др., 2017]. Форма кристаллов фазы примеси состава $\text{Ag}_{1.7}\text{S}$ вблизи кристаллографических ямок травления отражает их симметрию. В большинстве случаев ямки полностью или частично закрыты образующейся подобным образом фазой. Часто видны «шнуры» из вещества микрофазы вследствие его транспорта по дислокационному каналу. Детализация формы ямок методами СЭМ и АСМ важна для интерпретации условий их образования. В данном случае мы имеем дело с не-

Рис. 6. Формирование поверхностной фазы на кристалле магнетита, полученном в поликомпонентной гидротермальной системе при 450 °С и давлении 1 кбар. СЭМ.

Нарастающий слой (треугольные кристаллиты) не отвечает стехиометрии магнетита и содержит примесные элементы, в том числе Au и Pt.



большими и сравнительно крутыми ямками с плоским дном, что может говорить о том, что их зарождение определяется дефектами именно в поверхностном слое [Сангвал, 1990].

Многочисленные поры и ямки наблюдались при изучении поверхности граней кристаллов магнетита, полученного в многокомпонентной гидротермальной системе. ПНФ не занимает окрестности выходов «подводящих» дефектов, а покрывает пространство вокруг них (рис. 6). По данным СЭМ-ЭДС, она содержит меньше Fe, чем магнетит или гематит, а РФЭС подтверждает ее оксигидроксидный состав, подобный гидромагнетиту [Таусон и др., 2016]. Следует также отметить повышенные концентрации примесных элементов, в том числе, благородных металлов — Au и Pt (рис. 6).

ДВОЙСТВЕННОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ПНФ В СИСТЕМЕ МИНЕРАЛ—ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ РАСТВОР

По сравнению с объемом кристалла с ПНФ связаны значительно более высокие коэффициенты распределения (D) примесных элементов, что может быть вызвано менее жесткими кристаллохимическими ограничениями («рыхлой» структурой), высокой концентрацией вакансионных дефектов, присутствием сложных анионов (например, полисульфидных и сульфоксианионов на пирите), изменением валентности элементов в поверхности. Поэтому присутствие ПНФ влияет как на валовой коэффициент межфазного распределения между твердыми фазами [Таусон и др., 2013], так и на величину D между ними и раствором. Разделение поверхностного и объемного D для микроэлементов необходимо, поскольку только D структурной формы элемента адекватно отражает его содержание в рудообразующем флюиде.

Методы эксперимента и анализа. Приводимые ниже данные представляют собой обобщение результатов наших предыдущих работ [Таусон и др., 2011, 2012, 2016, 2017] с дополнениями, относящимися к распределению Au и Pd между гематитом и раствором. Кристаллы получали по стандартной методике гидротермального термоградиентного синтеза в автоклавах из нержавеющей стали объемом около 200 см³, оснащенных титановыми (ВТ-6, ВТ-8) вкладышами объемом около 50 см³ с пассивированной поверхностью. Использовали хорошо зарекомендовавшие себя при синтезе различных минеральных кристаллов растворы на основе хлорида аммония. Применяли внутренний пробоотбор для получения данных о составе высокотемпературного флюида [Таусон, Смагунов, 1997]. Температура в зоне роста кристаллов в большинстве опытов составляла 450 либо 500 °С, давление — 100 МПа (1 кбар).

Таблица 2. Двойственные (структурные $D^{стр}$ и поверхностные $D^{пов}$) коэффициенты распределения благородных металлов в системе минерал—гидротермальный раствор, установленные в термоградиентных гидротермальных экспериментах при 450 и 500 °С и давлении 1 кбар

Металл	Минерал	Условия эксперимента			$D^{стр}$	$D^{пов}$
		T , °С	Исход. шихта	Раствор		
Золото	Магнетит	450	Fe ₂ O ₃ +Fe(FeO)	х.а., х.а.+HCl	1.0 ± 0.3	9.5 ± 5.5
		500	Fe ₂ O ₃ +FeO	х.а.	0.5	10
	Mn-магнетит	450	Fe ₂ O ₃ +Mn ₂ O ₃ ± FeO	х.а.+HCl	1.6	9.4
		500	FeO+Mn ₂ O ₃	х.а.	0.8 ± 0.5	17 ± 9
	Пирит	450	Fe+S	х.а., х.а.+Na ₂ S, х.а.+HCl	0.14 ± 0.04	0.3 ± 0.2
As-пирит	450	Fe+S+As	то же	0.05 ± 0.03	0.4 ± 0.5	
	Гематит	450	Fe ₂ O ₃ +FeO+Cr ₂ O ₃	х.а.	4.3	63
Платина	Магнетит	500	Fe ₂ O ₃ +FeO	»	46	350
	Mn-магнетит	500	FeO+Mn ₂ O ₃	»	27	394
	Пирит	500	Fe+S ± As	х.а., х.а.+Na ₂ S, х.а.+HCl	21 ± 7	210 ± 80
Палладий	Магнетит	450	Fe ₂ O ₃ +FeO+Mn ₂ O ₃	х.а.+HCl	2.6	53
		500	Fe ₂ O ₃ +FeO	х.а.	3.4	84
	Mn-магнетит	450	Fe ₂ O ₃ +FeO+Mn ₂ O ₃	х.а.+HCl	3.0	71
		500	FeO+Mn ₂ O ₃	х.а.	2.9 ± 0.7	52 ± 3
Гематит	450	Fe ₂ O ₃ +FeO+Cr ₂ O ₃	х.а.	10.9	174	
Серебро	Пирит	500	Fe+S ± As	х.а., х.а.+Na ₂ S, х.а.+HCl	1400 ± 700	8500 ± 1600

Примечание. х.а. — хлорид аммония (8—10 мас.%).

Опыты проводили в две стадии. На первой стадии длительностью 4 сут при 450 и 3 сут при 500 °С поддерживался изотермический режим для гомогенизации шихты и обеспечения близких к равновесным условиям при последующей термоградиентной перекристаллизации, проводившейся с 15-градусным перепадом температуры (по внешней стенке автоклава) в течение 20 и 15 сут при 450 и 500 °С соответственно. Составы шихт указаны в табл. 2. Благородные металлы добавляли в шихту в количестве 1 мас. % каждого. Растворы готовили на основе NH_4Cl , добавляя в ряде случаев 0.5—1.0 % HCl либо NaOH . Эксперименты завершали закалкой автоклавов в холодной проточной воде со скоростью ~ 5 °С/с.

Размеры синтезированных кристаллов магнетита и гематита достигают 2.0—2.5 мм в диаметре, пирита — 3—5 мм. Магнетит представлен в основном уплощенными октаэдрами, реже двойниками и кубооктаэдрами. Пирит имеет кубические формы, но нередко усложнение морфологии происходит за счет развития граней $\{111\}$, $\{110\}$, $\{hk0\}$. Для анализа по возможности отбирали кубические формы, минимально усложненные гранями октаэдра. Это важно при вычислении точного размера кристалла и удельной поверхности. Однако в опытах с добавлением As кристаллы были представлены более сложными многогранниками. Их форма отличалась обилием вихиналей с малой площадью и точнее аппроксимировалась полусферой.

Концентрации благородных металлов определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ААС ЭТА) на приборе M503 фирмы Perkin-Elmer (США) с графитовым атомизатором HGA-74 в ИГХ СО РАН (ЦКП Изотопно-геохимических исследований). Золото и серебро определяли напрямую из алиquotной части растворов, полученных после кислотного разложения кристаллов. Определение платины и палладия проводили после предварительного экстракционного концентрирования металла и отделения от элементов матрицы. Пределы обнаружения составляли 0.3 и 0.5 мкг/л для Au и Ag, 5 для Pd и 50 мкг/л для Pt. Точность определения ± 10 —12 отн. %. Полученные данные обрабатывали по процедуре СВАДМ [Таусон и др., 2002, 2016], суть которой состоит в том, чтобы путем последовательного «просеивания» представительных выборок данных анализа единичных кристаллов (монокристаллов) разного размера выделить составляющие полной концентрации элемента, отвечающие определенным формам его нахождения. Методика позволяет определить содержание структурной примеси элемента с погрешностью на уровне ± 30 отн. % [Таусон и др., 2013, 2017]. Это достигается путем экстраполяции зависимости среднего содержания равномерно распределенной формы элемента от удельной поверхности среднего кристалла в размерной выборке к нулю, т.е. условно бесконечному кристаллу. Такая зависимость в форме экспоненты всегда наблюдается при наличии на поверхности ПНФ, причем ее коэффициент детерминации, как правило, высокий, более 0.9. Содержание поверхностно-связанной формы элемента, по которому рассчитывается поверхностный коэффициент распределения $D^{\text{пов}}$, представляется в форме, позволяющей сравнивать вклады каждой из форм в валовое содержание элемента [Таусон и др., 2016]. Пересчет на содержание элемента в концентрирующей его ПНФ несложен, но результат в этом случае зависит от модели и требует ряда допущений относительно ее строения и распределения по кристаллам [Таусон и др., 2011, 2012].

Двойственные коэффициенты распределения БМ кристалл-раствор. Результаты суммированы в табл. 2. Они показывают, что, во-первых, поверхностный коэффициент распределения превосходит структурный, иногда значительно, более чем на порядок величины, и, во-вторых, что благородные металлы являются совместимыми элементами в этих минералах (за исключением золота в пирите), даже если рассматривать только структурную форму их нахождения. Использование полученных $D^{\text{стр}}$ и определение содержаний структурных форм БМ в природных минералах дает возможность делать сравнительные оценки содержаний БМ в рудообразующих растворах (см. ниже). Необходимо иметь в виду, что данные по Ag в пирите ненадежны по причине высокой неоднородности его распределения, связанной, по-видимому, с нестабильностью твердого раствора $(\text{Fe}, \text{Ag})\text{S}_2$. Однако, поскольку размерные зависимости концентрации Ag достаточно хорошо детерминированы ($R^2 > 0.8$), следует полагать, что методом СВАДМ можно определить концентрацию элемента, находившегося в структуре в условиях опыта, но перешедшего в объем в форме собственных микро- и наноразмерных частиц фаз при закалке [Таусон и др., 2017].

«СКРЫТАЯ» МЕТАЛЛОНОСНОСТЬ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ И ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ БМ В РУДООБРАЗУЮЩИХ ФЛЮИДАХ

Представленные выше результаты объясняют природу так называемой скрытой металлоносности, в частности, «невидимых» форм БМ, о которых говорилось во Введении. Более высокие поверхностные коэффициенты распределения (см. табл. 2) приводят к увеличению способности минерала концентрировать примесные элементы в поверхностно-связанной форме, в составе ПНФ.

Для исследований были отобраны кристаллы пирита по четырем рудным объектам: Дегдекан, Наталка, Золотая Речка (Северо-Восток России) и Красное (Восточная Сибирь). Их объединяет принад-

лежность к зонам золоторудной минерализации, залегающим в углеродизированных толщах. Как мы уже упоминали во Введении, именно для таких рудных объектов, относящихся к черносланцевой формации, возникают проблемы с Pt. Изучение платиноносности золоторудных месторождений в породах углеродсодержащих формаций, определение содержаний Pt в рудах и минералах, выявление ее форм нахождения, носителей и концентраторов этого элемента, занимает особое место в исследованиях, имеет важное не только теоретическое, но и практическое значение. Присутствие в рудах этого благородного металла и возможность его извлечения позволяет существенно дополнить круг уже известных платиноносных рудных формаций и значительно увеличить ценность добываемого золоторудного сырья на месторождениях, где платиноиды сопутствуют золотому оруденению. Пирит — один из самых распространенных сульфидных минералов на всех изученных нами золоторудных объектах.

Месторождения Наталкинское, Дегдекан и рудопроявление Золотая Речка находятся на территории Северо-Востока России (Магаданская область, Тенькинский рудный район), входят в состав золотоносного Яно-Колымского складчатого пояса и приурочены к его орогенным зонам, имеющим коллизионное происхождение. В металлогеническом отношении все они однотипны и относятся к пирит-арсенопиритовому типу золото-кварцевой малосульфидной формации. Месторождения характеризуются сложным полигенным и полихронным характером развития и, по мнению большинства исследователей, метаморфогенно-гидротермальным генезисом. Из нерудных минералов основным является кварц, среди рудных — максимальным распространением пользуются арсенопирит и пирит. Подчиненное значение имеют пирротин, галенит, сфалерит, халькопирит, герсдорфит, шеелит, самородное золото. Серебро в виде собственной минеральной формы встречается крайне редко. В основном это микровключения аргентита-акантита и самородного серебра в арсенопирите и пирите, фрейбергита в ассоциации с халькопиритом. Из рассмотренных здесь образцов только в некоторых кристаллах пирита, отобранных по Золотой Речке, были установлены тонкодисперсные включения аргентита-акантита (микрозондовый анализ). Во всех остальных при содержаниях Pt от 12.6 г/т до 61.7 г/т (данные фазового химического анализа) в изученных нами пиритах собственной ее минеральной форм не установлено [Гончаров и др., 2002; Горячев и др., 2008; Михайлов и др., 2010; Ханчук и др., 2011].

Рудопроявление Красное расположено на территории Восточной Сибири (Иркутская область, Бодайбинский рудный район, Артемовский рудный узел). Бодайбинский район — один из крупнейших по запасам золота в России — является классическим примером золоторудных месторождений в черносланцевых формациях. В структурном отношении золоторудная минерализация приурочена к ядерным

Таблица 3. Оценка содержания БМ в рудообразующем флюиде по составу пирита

№ образца	Месторождение	Число крист. (нач.—конеч. выборка)	Элемент	Содержание в пирите, г/т		C ^{aq} , г/т*	(Au/Ag) ^{aq}	(Au/Pt) ^{aq}
				стр.	пов.			
М-163/10	Дегдекан	95—59	Au	0.21	0.53	2.1	Не опр.	21
		92—71	Pt	2.0	7.1	0.1		
ДГ-10/14**	»	67—44	Au	0.13	1.1	1.3	14.4	5.4
		67—42	Ag	122	195	0.09		
		34—22	Pt	5.1	102	0.24		
Кр-9	Красное	80—56	Au	0.04	0.36	0.4	6.7	4.0
		80—51	Ag	78	86	0.06		
		78—53	Pt	2.2	16	0.1		
Кр-39	»	86—55	Au	0.11	0.25	1.1	27.5	7.3
		87—55	Ag	62	189	0.04		
		72—61	Pt	3.2	37	0.15		
ЮВ-3/13**	Наталка	80—52	Au	0.29	1.37	2.9	9.7	1.6
		80—54	Ag	448	800	0.3		
		79—52	Pt	37	189	1.8		
ЗР-10/13**	Золотая Речка	66—41	Au	3.4	6.3	34	(12.6)	56.7
		66—39	Ag	3750***		(2.7)		
		65—47	Pt	12.0	259	0.6		

* Определено по D^{стр} [Таусон и др., 2011, 2017].

** Пирит в ассоциации с арсенопиритом.

*** Отсутствует размерная зависимость содержания Ag.

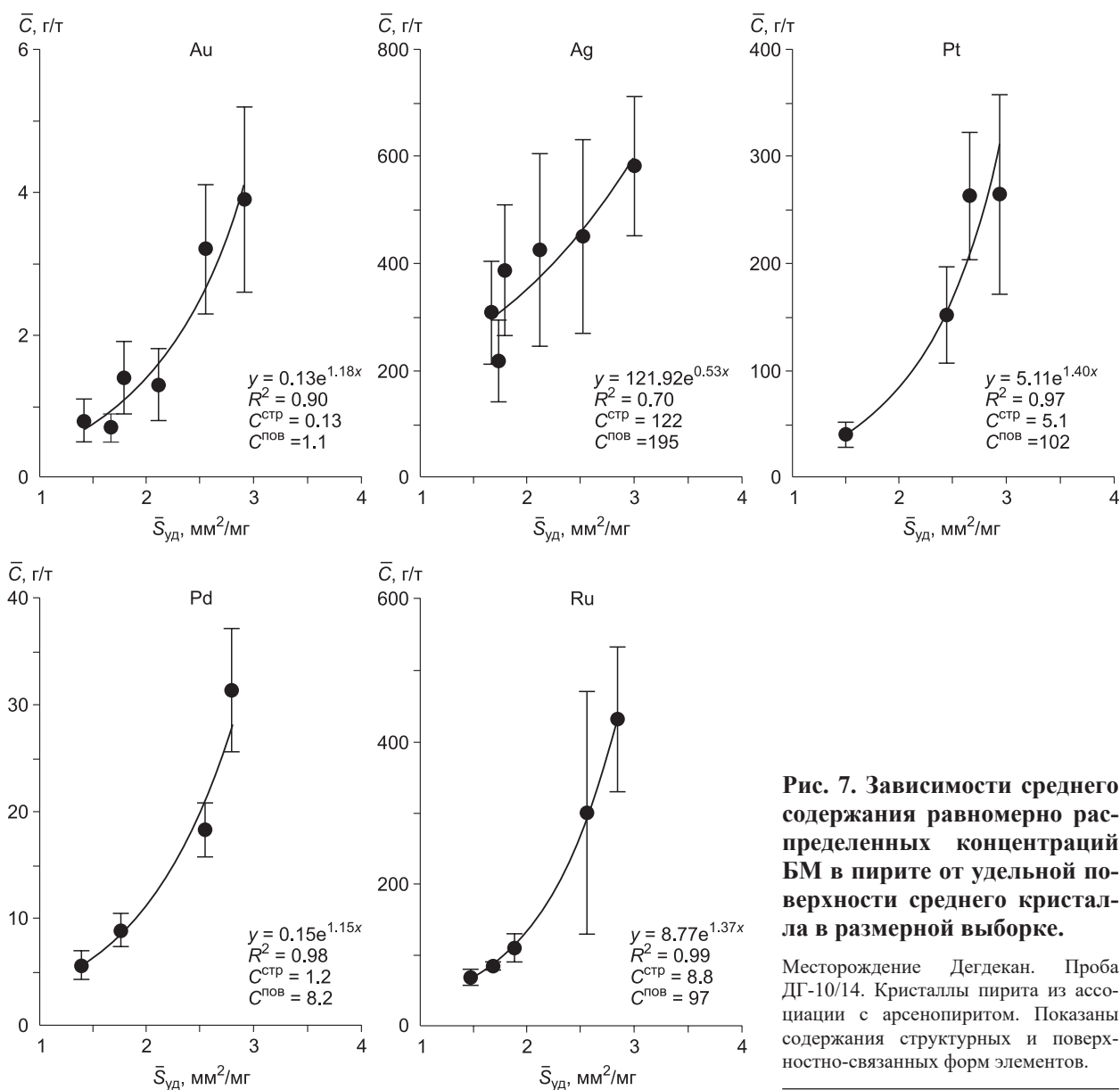


Рис. 7. Зависимости среднего содержания равномерно распределенных концентраций БМ в пирите от удельной поверхности среднего кристалла в размерной выборке.

Месторождение Дегдекан. Проба ДГ-10/14. Кристаллы пирита из ассоциации с арсенопиритом. Показаны содержания структурных и поверхностно-связанных форм элементов.

частям антиклиналей и зонам разломов. Руды относят в основном к золото-сульфидно-кварцевой формации. Генезис традиционно считается метаморфогенно-гидротермальным, но при этом ряд исследователей существенную роль отводят гидрогенным процессам [Паленова и др., 2013, 2015]. Минеральный состав руд Красного схож с составом руд рассмотренных нами рудных объектов Северо-Востока России. Из нерудных минералов основным является кварц, среди рудных — пирит, второстепенными и редкими — арсенопирит, халькопирит, галенит, сфалерит, пирротин, блеклые руды ряда теннантит–тетраэдрит, герсдорфит, золото. Собственных минеральных форм серебра не установлено.

Для изучения пирита по технологии СВАДМ из рудных образцов (табл. 3) отбирали полногранные индивиды разного размера с чистыми поверхностями и подавляющим преобладанием кубических граней {100}. Каждый кристалл взвешивали на микроаналитических весах и переносили в химические стаканы для последующего растворения (см. методику анализа выше). Использовали только кристаллы массой более 0.1 мг. Согласно нашему многолетнему опыту работы этим методом, для получения надежных данных исходная выборка должна содержать не менее 70–80 кристаллов, их «отсев» при обработке результатов обычно на уровне одной трети. Это позволяет выделить в конечной выборке 4–6 размерных фракций, по которым возможна экстраполяция к нулевой удельной поверхности среднего кристалла. Детали, особенности и метрологические характеристики метода подробно изложены в монографии [Химический анализ..., 2016].

Для всех изученных проб получены высоко детерминированные зависимости средних по выборке содержаний БМ от удельной поверхности среднего кристалла в размерной выборке. Структурная со-

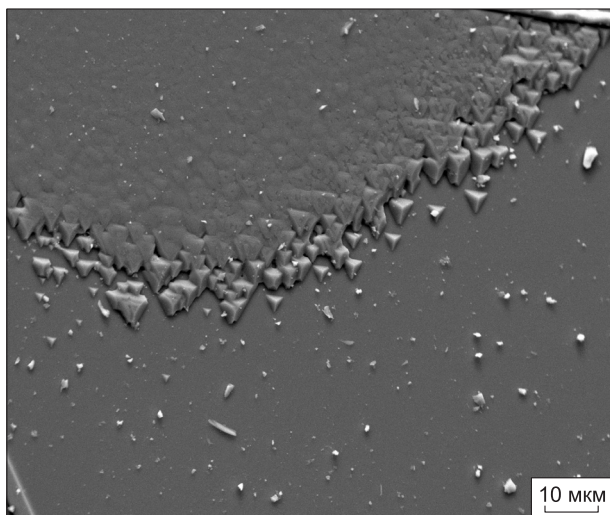
ставляющая примеси идентифицируется с предэкспоненциальным множителем, поверхностно-связанная рассчитывается по формуле, предложенной в работе [Таусон и др., 2016]. В качестве примера на рис. 7 приведены такие зависимости для одной пробы месторождения Дегдекан. Исключение представляет серебро в пробе Золотой Речки, показавшее очень высокую концентрацию и отсутствие ее размерной зависимости. Для оценки содержания элемента во флюиде использовали содержание элемента в структурной форме в пирите и коэффициент распределения для той же формы по экспериментальным данным табл. 2 и работ [Таусон и др., 2011, 2017]. Для Au принята средняя величина $D^{стр}$ 0.1, для Pt — 21, для Ag — 1400. Согласно табл. 3, содержание Au во флюидах находится на уровне 0.4—2.9 г/т, и только для Золотой Речки оно резко повышено — до 34 г/т. Содержание Ag заметно ниже по сравнению с Au и, если пренебречь сомнительным результатом по Золотой Речке (влияние микровключений акантита?), составляет от 0.04 до 0.3 г/т. Содержание Pt в основном от 0.1 до 0.6 г/т и повышено на Наталкинском месторождении до 1.8 г/т, где флюид явно обогащен всеми тремя элементами по сравнению с другими пробами. Из рассмотрения табл. 3 также следует, что валовую концентрацию элемента нельзя использовать для оценки его содержания во флюиде, поскольку поверхностная составляющая содержания элемента в большинстве случаев значительно превосходит структурную и результат будет завышен. Это в меньшей степени относится к серебру ввиду его особого статуса в пирите, о чем упоминалось в предыдущем разделе.

ОРГАНИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ РАСТУЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ И ПЕРЕХОД К ДРУГИМ МЕХАНИЗМАМ РОСТА

При высоких локальных пересыщениях возможен переход к механизму микроблочного роста, т. е. роста кристалла посредством присоединения микрочастиц вещества [Юшкин, 1971]. Данный неклассический механизм в настоящее время привлекает все большее внимание [Иванов и др., 2014]. Однако остается неясным, что заставляет частицы произвольной формы сцепляться и упорядочиваться? Если придерживаться гипотезы о самосборке, росте «готовыми» трехмерными строительными блоками, то непонятно, как они могут сформировать плоскую грань с низкой шероховатостью. Как это сделать, например, из октаэдров, являющихся равновесной формой для шпинели и магнетита? По нашему мнению, неавтономная фаза, будучи практически двумерной, может являться матрицей, упорядочивающей срастающиеся кристаллиты. Возможный вариант трансформации зоны сочленения неавтономной фазы с поверхностью подложки предполагает формирование наноблочной переходной зоны. В этом случае неавтономная фаза ориентирует прекурсоры так, чтобы обеспечить планарность грани растущего кристалла. Иначе говоря, она подготавливает поверхность, на которой с участием геометрического отбора может быть сформирована плоская грань, т. е. является матрицей, упорядочивающей срастающиеся кристаллиты. Как это реально происходит, можно видеть на примере формирования своеобразной ступеньки роста на поверхности кристалла магнетита и состоящей из пирамидок, ориентированных определенным образом и формирующих относительно ровную грань (рис. 8).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Природные системы сложны, и дело даже не столько в их многокомпонентности (в наше время успешно моделируются мультисистемы с большим числом независимых и зависимых компонентов),



сколькo в их истории. Глубокие преобразования исходных минеральных индивидов и ассоциаций происходят на протяжении геологического времени, измеряемого миллионами и сотнями миллионов лет. Принцип актуализма подразумевает, что эти преобразования были такими же, какими они могут быть и в современных условиях. Действительно, если они подчиняются классическим законам физики и химии, то нет никакой разницы, в какую геологическую эпоху они происходят. Тем не менее специфика применения этих законов к реальным геологическим объектам существует, как есть она и в химических реакционных системах, проявляю-

Рис. 8. Образование ровной поверхности грани магнетита путем упорядочения микрокристаллов.

ших иногда необычные свойства [Колебания..., 1988]. Эксперимент, как было сказано во Введении и подчеркнуто Л.В.Таусоном еще в 1956 г., призван выявить и, главное, количественно обосновать и описать эти особенности.

В настоящей статье рассматриваются аспекты проблемы, до последнего времени выпадавшие из поля зрения исследователей геохимических систем. Накопленные массивы аналитических данных позволяют предлагать многочисленные, нередко диаметрально противоположные модели геохимических процессов. При этом на некоторые «мелочи» и противоречия просто не обращают внимания. Отчасти это связано со своеобразной маскировкой, когда, например, валовые коэффициенты распределения элементов проявляют постоянство, являясь на самом деле отношением гораздо больших величин концентрации по сравнению с таковой для примеси, находящейся в структурной форме и подчиняющейся строгим термодинамическим законам [Таусон и др., 2013].

Представленные в настоящей работе данные позволяют по-новому взглянуть на процессы кристаллизации в гидротермальных условиях малорастворимых веществ, к которым относится большинство рудных минералов — халькогенидов, включая сульфиды, оксидов и др. Рассмотренные во Введении особенности минералообразующих систем можно согласовать с экспериментальными результатами и природными наблюдениями, если предположить, что поверхностный слой кристалла, содержащий ПНФ, принимает участие в ростовом процессе. Учет содержания элемента в структурной и поверхностно-связанной формах влияет на традиционные представления геохимии о совместимых и несовместимых элементах. Он также позволяет корректно использовать коэффициенты распределения и сокристаллизации элементов для оценки их содержания в рудообразующих флюидах. Хотя величина $D^{ст}$ зависит от ряда параметров, прежде всего температуры и состава раствора, отношения концентраций элементов уже не столь чувствительны к этим параметрам, так как относятся к одной и той же совокупности кристаллов, образованных из одного и того же раствора.

Рассматривая представленные выше экспериментальные данные, следует обратить внимание на одно важное обстоятельство. Спонтанное осаждение вещества на кристаллах при закалке, безусловно, имеет место в интервале от T опыта до ~ 380 °С — критической точки, ниже которой кристаллы перестают контактировать с раствором. Простые балансовые расчеты показывают, что закалочное осаждение вещества не может обеспечить наблюдаемые концентрации микроэлементов в поверхностном слое. Возьмем для примера Pt в пирите. В опыте, описанном ранее в статье [Таусон и др., 2017] под номером D23-4, в растворе из ловушки установлено 0.42 мг/кг Pt. Содержание платины в поверхностной форме, в расчете на массу среднего кристалла в пробе, составило 100 мг/кг. Масса полученных кристаллов около 900 мг, откуда находим количество вещества Pt — 0.09 мг. Если даже допустить, что на поверхность выросших кристаллов (и только на нее) при закалке разгружается весь флюид с содержанием 0.42 мг/кг Pt, находившийся во вкладыше объемом ~ 50 мл, то получим только 0.02 мг Pt, т.е. в 4.5 раза меньше. Если же учесть реальное соотношение площадей поверхности кристаллов и стенок вкладыша и ловушки, также вполне доступных для осаждения Pt, различие составит уже несколько порядков величины. Четкие зависимости содержания микроэлемента от удельной поверхности с R^2 на уровне 90—99 % будут иметь место только в том случае, если поглощающая элемент ПНФ гомотетична кристаллу (т. е. геометрически повторяет его форму) и покрывает значительную часть его поверхности. Поэтому эффект обогащения микроэлементами не может быть следствием осаждения вещества при закалке и нуклеации фаз по гетерогенному механизму; в этом случае содержание элемента было бы пропорционально поверхности контакта кристалла с флюидной фазой, а не его удельной поверхности. Действительно, разные участки в различной степени доступны для осаждаемого вещества при закалке, часть поверхности кристаллов внутри сростков вообще закрыта от флюида в момент закалки. Другие отличия ПНФ и продуктов их эволюции от автономных закалочных фаз состоят в наличии упорядоченных поверхностных структур (рис. 2), закономерном изменении состава с глубиной (например, снижении содержания кислорода в пирите в глубь кристалла), отличии морфологии и состава сегрегаций на гранях, относящихся к разным простым формам [Таусон и др., 2014, 2017; Арсентьев и др., 2015].

Актуальной задачей является изучение взаимосвязи ПНФ и собственных несовершенств кристалла — дислокаций, планарных и точечных дефектов. Примером анализа такого типа зависимости может служить рассмотрение возможной связи анизотропии и штриховки кристаллов пирита с их ростом посредством ПНФ. Штриховка может рассматриваться как одна из форм проявления неавтономного фазообразования на минеральной поверхности. ПНФ, с одной стороны, индуцирует образование дефекта определенного типа благодаря близости атомных конфигураций ПНФ и кристалла в зоне дефекта (в данном случае речь идет о дефектах упаковки), а с другой — поддерживает опережающий рост в этой зоне. Снимки в сканирующем электронном микроскопе (рис. 3, в, г) наглядно демонстрируют процесс агрегации наноразмерных прекурсоров вдоль линейных направлений с образованием цепочек частиц микронных размеров. Согласно данным энергодисперсионного анализа, они в принципе не отличаются

по составу от пирита, но часто содержат примесные элементы, ему несвойственные (несовместимые), присутствующие в среде кристаллизации в очень низких концентрациях [Таусон, 2015].

Полученные данные объясняют природу скрытой металлоносности рудных минералов в отношении БМ вхождением последних в состав ПНФ. Они показывают, что в золоторудных гидротермальных месторождениях черносланцевой формации Au является ведущим БМ рудообразующего флюида, даже по отношению к Ag, часто превосходящему его по содержанию в рудных минералах (пирите, арсенопирите).

Сравнивать полученные нами значения концентраций Au и других элементов во флюидах с литературными данными по газово-жидким включениям довольно сложно. Считается, что состав включений адекватен составу захваченного ими и «законсервированного» в них флюида. Но, во-первых, не все элементы могут сохраняться во включении в «первозданном» состоянии вследствие их диффузионной миграции, как в окружающую матрицу, так и из нее [Zajacz et al., 2009]. Во-вторых, равновесность процесса захвата трудно обосновать; эта проблема оказывается существенной даже в контролируемых условиях эксперимента [Ballhaus et al., 1994]. В-третьих, как правило, изучаются не сами интересующие нас рудные минералы, а ассоциирующие с ними кварц, кальцит и некоторые другие прозрачные минералы, которые необязательно образовывались из того же флюида. Представительность данных также может составить серьезную проблему из-за дефицита включений определенного типа и качества. В результате мы имеем дело с самыми разными оценками содержания во флюидах, например, золота. Они варьируют от сотых долей г/т на черносланцевом золоторудном гиганте Сухой Лог [Yudovskaya et al., 2016] до 300 и даже 1500 г/т во флюидных включениях в кварце архейских обогащенных Au пород, вскрытых Кольской сверхглубокой скважиной [Prokofiev et al., 2016].

Признание того факта, что в равновесии с пересыщенным раствором находятся не объемы, а поверхностные слои минералов, делает актуальной разработку метода физико-химического моделирования, учитывающего это обстоятельство. Он может основываться на приведенных ранее уравнениях (1), (2) и теории вынужденных равновесий [Tauson, Akimov, 1997] для описания равновесия сосуществующих минералов с ПНФ. Однако для более точного определения состава, строения и термодинамических свойств ПНФ потребуются их детальные исследования современными поверхностными методами.

Эволюция несовместимой примеси после распада внутреннего слоя ПНФ приводит к образованию мезоразмерных кристаллических фаз необычного состава, возникающих вблизи дефектов, по которым «избыточное» вещество поступает к поверхности (приповерхностным трещинам, порам, дислокационным скоплениям). Таким способом кристалл при росте избавляется от загрязнений. Мы полагаем, что эффект обогащения поверхности и приповерхностных слоев многими несовместимыми элементами обязан в значительной мере этим фазам, а также фазам, образовавшимся в результате прямой сборки наночастиц ПНФ на темплатных поверхностях (см. рис. 3, 4).

Как следствие этого механизма, микровключения в минералах и, особенно, на их поверхности, могут не отражать адекватно состав маточного раствора. Кроме того, в связи с переходом минералогии на все более низкий размерный уровень, появляется опасность спутать эти фазы с новыми микроминеральными видами. Она реальна ввиду отсутствия «соглашения по приемлемым минимальным размерам, необходимым для отнесения минеральных веществ к разряду минералов» [Никель, Грайс, 1999].

ВЫВОДЫ

1. Поверхностные неавтономные фазы, по-видимому, являются теми субстанциями, которые регулируют монокристалльный рост и распределение элементов в сложных поликомпонентных и многофазных экспериментальных и природных рудных системах.

2. Концентрирование в поверхностном слое полезных компонентов, прежде всего благородных металлов, несовместимых в большинстве минеральных матриц, и явление «скрытой» металлоносности, могут быть связаны с присутствием этих металлов в составе неавтономных фаз или поверхностных нано- и микровключений, образующихся в результате их эволюции.

3. Микровключения твердых фаз не всегда адекватно отражают состав среды роста из-за более высоких коэффициентов распределения элементов для поверхностных фаз, за счет которых они образуются. Существует опасность спутать продукты их эволюции с новыми микроминеральными видами, что важно для современной минералогии, все больше выходящей на микро- и нануровень изучения организации кристаллического вещества.

4. Механизм концентрирования микроэлементов в условиях эндогенного рудообразования путем их вхождения в состав ПНФ важен для правильной интерпретации геохимических параметров, таких как коэффициенты распределения и коэффициенты сокристаллизации элементов, их корректном использовании для оценки содержаний рудных элементов в минералообразующих флюидах.

5. Геохимическое значение минеральных поверхностей не вполне адекватно оценивается современной геологической наукой. Связанные с ней эффекты проявлены как в экспериментальных, так и в

природных рудных системах. Их учет необходим при анализе эволюции низкоразмерных систем, уточнении представлений о совместимых и несовместимых элементах, изучении особенностей поведения элементов-индикаторов оруденения.

6. Изучение «скрытой» металлоносности на золоторудных месторождениях в породах углеродсодержащих формаций, имеет важное не только теоретическое, но и практическое значение. Так, например, присутствие на золоторудных объектах платины и возможность ее извлечения позволяет существенно дополнить круг уже известных платиноносных рудных формаций и значительно увеличить ценность добываемого сырья на месторождениях, где платиноиды сопутствуют золотому оруденению.

Авторы выражают признательность Д.Н. Бабкину за участие в постановке экспериментов, Т.М. Пастушковой и И.Ю. Вороной за помощь в аналитической части работы, а также А.Е. Будяку за предоставление образцов из месторождения Красное. Благодарим двух анонимных рецензентов за ценные замечания по рукописи.

В работе использовалось оборудование ЦКП изотопно-геохимических исследований ИГХ СО РАН и ЦКП «Ультрамикроанализ» ЛИИ СО РАН.

Исследование выполнено в рамках государственного задания по Проекту IX.125.3 № 0350-2016-0025, поддерживалось РФФИ по грантам 18-05-00077, 16-05-00104, 17-05-00095 и СО РАН (МП № 64, 0350-2018-0001).

ЛИТЕРАТУРА

Аптекарь Л.И. Термодинамика взаимодействующих фаз // Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 5, с. 1135—1138.

Арсентьев К.Ю., Таусон В.Л., Липко С.В. Явления агрегации нанофаз и фазовой сегрегации микроэлементов на поверхности кристаллов рудных минералов в многокомпонентных гидротермальных системах // Вопросы естествознания, 2015, № 2 (6), с. 14—18.

Асхабов А.М. Кватеронные модели зарождения и роста кристаллов // Зап. РМО, 2016, ч. 145, № 5, с. 17—24.

Гликин А.Э. К генетической природе изоморфизма: механизм отбора компонентов при образовании кристалла // Зап. РМО, 2007, ч. 136, № 2, с. 1—6.

Гончаров В.И., Ворошин С.В., Сидоров В.А. Наталкинское золоторудное месторождение. Магадан, СВКНИИ ДВО РАН, 2002, 250 с.

Горячев Н.А., Викентьева О.В., Бортников Н.С., Прокофьев В.Ю., Алпатов В.А., Голуб В.В. Наталкинское золоторудное месторождение мирового класса: распределение РЗЭ, флюидные включения, стабильные изотопы кислорода и условия формирования руд (Северо-Восток России) // Геология рудных месторождений, 2008, т. 50, № 5, с. 414—444.

Едваб Ж. По поводу статьи Л.В. Таусона «О формах нахождения некоторых редких элементов в изверженных породах» // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 5, с. 109—110.

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.

Илюшин Г.Д. Кластерная самоорганизация неорганических кристаллообразующих систем. Темплантированные нанокластеры-прекурсоры и самосборка каркасных *MT*-структур *A/B*, Zr-силикатов (*A* = Na, K; *B* = Ca, Sr) // Кристаллография, 2012, т. 57, № 2, с. 215—231.

Колебания и бегущие волны в химических системах. Пер. с англ. / Под ред. Р.Филда, М.Бургер. М., Мир, 1988, 720 с.

Конеев Р.И., Халматов Р.А., Мун Ю.С. Наноминералогия и геохимия руд месторождений золота Узбекистана // Зап. РМО, 2010, ч. 139, № 2, с. 1—14.

Кравцова Р.Г., Таусон В.Л., Пальянова Г.А., Макшаков А.С., Павлова Л.А. Особенности состава самородного серебра золото-серебряного месторождения Роговик (Северо-Восток России) // Геология рудных месторождений, 2017, т. 59, № 5, с. 385—400.

Михайлов Б.К., Стружков С.Ф., Наталенко М.В., Цымбалюк Н.В. Многофакторная модель крупнообъемного золоторудного месторождения Дегдекан (Магаданская область) // Отечественная геология, 2010, № 2, с. 20—31.

Никель Е.Х., Грайс Д.Д. КНМНМ ММА: Правила и руководства по номенклатуре минералов, 1998 // Зап. ВМО, 1999, № 2, с. 51—63.

Паленова Е.Е., Белогуб Е.В., Новоселов К.А., Заботина М.В. Минералого-геохимическая характеристика углеродистых толщ золоторудных объектов Артемовского узла (Бодайбинский район) // Изв. СО РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений, 2013, т. 43, № 2, с. 29—36.

Паленова Е.Е., Котляров В.А., Белогуб Е.В., Юминов А.М., Затева П.А. Условия формирования золоторудных объектов Артемовского узла (Бодайбинский район) // Вопросы естествознания, № 3(7), 2015, с. 53—56.

Ревердатто В.В. Развитие представлений Д.С.Коржинского о локальном равновесии минералов при метаморфизме (к 100-летию со дня рождения) // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (3), с. 329—337.

Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., Химия, 1967, 388 с.

Сангвал К. Травление кристаллов: теория, эксперимент, применение. М., Мир, 1990, 492 с.

Тароев В.К., Таусон В.Л. Кристаллизационная разупорядоченность калиевого полевого шпата и ее геохимическое значение // Геология и геофизика, 1991 (6), с. 68—74.

Таусон В.Л. Принцип непрерывности фазообразования на минеральных поверхностях // Докл. АН, 2009, т. 425, № 5, с. 668—673.

Таусон В.Л. К механизму образования штриховки на гранях кристаллов пирита // Зап. РМО, 2015, № 4, с. 92—101.

Таусон В.Л., Смагунов Н.В. Влияние элементов-спутников золота на его поведение в системе Fe-S-водно-солевой раствор при температуре 450°C и давлении 100 МПа // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (3), с. 667—674.

Таусон В.Л., Бессарабова О.И., Кравцова Р.Г., Пастушкова Т.М., Смагунов Н.В. О разделении форм нахождения золота в пиритах путем исследования статистических выборок аналитических данных // Геология и геофизика, 2002, т. 43 (1), с. 57—67.

Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Липко С.В., Кравцова Р.Г., Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е. Неавтономная нанофаза на поверхности гидротермального пирита и ее геохимическое значение // Докл. АН, 2008, т. 423, № 6, с. 801—806.

Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Краснощекова Т.С., Лустенберг Э.Е., Белозерова О.Ю. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал—гидротермальный раствор». I. Аккумуляция золота пиритом // Геохимия, 2011, № 6, с. 595—604.

Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Акимов В.В., Краснощекова Т.С., Липко С.В., Белозерова О.Ю. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал—гидротермальный раствор». II. Золото в магнетите // Геохимия, 2012, № 3, с. 251—270.

Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Акимов В.В., Липко С.В., Смагунов Н.В., Пархоменко И.Ю. Микроэлементы как индикаторы физико-химических условий минералообразования в гидротермальных сульфидных системах // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (5), с. 687—706.

Таусон В.Л., Липко С.В., Смагунов Н.В., Арсентьев К.Ю., Логинов Б.А. Влияние поверхностных нанофаз на процессы образования кристаллов в многофазных минеральных системах // Докл. АН, 2014, т. 455, № 2, с. 210—215.

Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Смагунов Н.В., Липко С.В., Воронова И.Ю., Меньшиков В.И., Брянский Н.В., Арсентьев К.Ю. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал—гидротермальный раствор». III. Благородные металлы (Au, Pd) в магнетите и манганомангнетите // Геохимия, 2016, № 2, с. 165—181.

Таусон В.Л., Липко С.В., Арсентьев К.Ю., Михлин Ю.Л., Бабкин Д.Н., Смагунов Н.В., Пастушкова Т.М., Воронова И.Ю., Белозерова О.Ю. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал—гидротермальный раствор». IV. Платина и серебро в пирите // Геохимия, 2017, № 9, с. 759—781.

Таусон Л.В. О формах нахождения некоторых редких элементов в изверженных горных породах // Докл. АН СССР, 1954, т. 95, № 6, с. 1247—1250.

Таусон Л.В. Ответ на замечания Ж. Едваба // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 5, с. 110—111.

Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. М., ГЕОС, 1997, 500 с.

Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Никитенко Е.М., Кузьмина Т.В., Баринов Н.Н. Распределение благородных металлов в черных сланцах золоторудного месторождения Дегдекан (Северо-Восток России) // Тихоокеанская геология, 2011, т. 30, № 2, с. 3—11.

Химический анализ в геологии и геохимии / Ред. Г.Н. Аношин. Новосибирск, Академическое изд-во «Гео», 2016, 622 с.

Юшкин Н.П. Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. Сыктывкар, Изд-во Коми ФАН СССР, 1971, 52 с.

Ballhaus C., Ryan C.G., Mernagh T.P., Green D.H. The partitioning of Fe, Ni, Cu, Pt, and Au between sulfide, metal, and fluid phases: A pilot study // Geochim. Cosmochim. Acta, 1994, v. 58, № 2, p. 811—826.

Burton J.A., Prim R.C., Slichter W.P. The distribution of solute in crystals grown from the melt. Part I. Theoretical // J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 1987—1991.

- Chen J.H., Harvey W.W.** Cation self-diffusion in chalcopyrite and pyrite // *Metal. Trans.*, 1975, v. B6, p. 331—339.
- Deditius A.P., Utsunomiya S., Reich M., Kesler S.E., Ewing R.C., Hough R., Walshe J.** Trace metal nanoparticles in pyrite // *Ore Geol. Rev.*, 2011, v. 42, № 1, p. 32—46.
- Fougerouse D., Reddy S.M., Saxey D.W., Rickard W.D.A., van Riessen A., Micklethwaite S.** Nanoscale gold clusters in arsenopyrite controlled by growth rate not concentration: Evidence from atom probe microscopy // *Amer. Miner.*, 2016, v. 101, p. 1916—1919.
- Grzelczak M., Vermant J., Furst E.M., Liz-Marzan L.M.** Directed self-assembly of nanoparticles // *ACS Nano*, 2010, v. 4, № 7, p. 3591—3605.
- Hallström S., Höglund L., Ågren J.** Modeling of iron diffusion in the iron oxides magnetite and hematite with variable stoichiometry // *Acta Mater.*, 2011, v. 59, № 1, p. 53—60.
- Kojonen K.K., Johanson B., Chrissyoulis S.L., Agha U.** ‘Invisible’ gold SIMS results from sulphides and arsenides of selected Finnish Au deposits // 6th International Congress on Applied Mineralogy, 17-19 July, 2000, Gottingen, Germany. *Appl. Miner.*, 2000, v. 1 and 2, p. 351—354.
- Lu H.-J., Wu F.-M., Fang Y.-Z.** Aggregation on heterogeneous surface // *Chinese Phys.*, 2004, v. 13, № 12, p. 2038—2044.
- Pals D.W., Spry P.G., Chrissyoulis S.** Invisible gold and tellurium in arsenic-rich pyrite from the Emperor gold deposit, Fiji: Implications for gold distribution and deposition // *Econ. Geol.*, 2003, v. 98, № 3, p. 479—493.
- Park J., Lee J.** Phase diagram reassessment of Ag-Au system including size effect // *Comput. Coupl. Phase Diagr. Thermochem.*, 2008, v. 32, p. 135—141.
- Pašava J., Ackerman L., Halodova P., Pour O., Ďurišova J., Zaccarini F., Aiglsperger T., Vymazalova A.** Concentrations of platinum-group elements (PGE), Re and Au in arsenian pyrite and millerite from Mo-Ni-PGE-Au black shales (Zunyi region, Guizhou Province, China): results from LA-ICPMS study // *Eur. J. Miner.*, 2017, v. 29, № 4, p. 623—633.
- Prokofiev V.Yu., Banks D.A., Lobanov K.L., Chicherov M.V., Akinfiev N.N.** Au-rich fluid inclusions in gold-bearing from the Kola superdeep borehole (SG-3) // *Bulletin of the Geological Society of Finland. Special volume. Abstracts of the 32nd Nordic Geological Winter Meeting, 13—15th January, Helsinki, 2016.*
- Tauson V.L., Akimov V.V.** Introduction to the theory of forced equilibria: General principles, basic concepts, and definitions // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, v. 61, № 23, p. 4935—4943.
- Tauson V.L., Lipko S.V.** Pyrite as a concentrator of gold in laboratory and natural systems: A surface-related effect // *Pyrite: synthesis, characterization and uses / Eds. N. Whitley, P.T. Vinsen. NY, Nova Sci. Publ., Inc.*, 2013, Ch. 1, p. 1—40.
- Tauson V.L., Akimov V.V., Spiridonov A.M., Budyak A.E., Lipko S.V., Smagunov N.V., Arsent'ev K. Yu.** Correlation of experimental and natural (black-shale deposits) data on noble metal speciation and distribution in ore minerals // *Experim. Geosci.*, 2016, v. 22, № 1, p. 63—65.
- Watson E.B.** Surface enrichment and trace-element uptake during crystal growth // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, v. 60, № 24, p. 5013—5020.
- Watson E.B., Cherniak D.J., Frank E.A.** Retention of biosignatures and mass-independent fractionations in pyrite: Self-diffusion of sulfur // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, v. 73, № 16, p. 4792—4802.
- Yang S., Blum N., Rahders E., Zhang Z.** The nature of invisible gold in sulfides from the Xiangxi Au-Sb-W ore deposit in northwestern Hunan, People's Republic of China // *Can. Miner.*, 1998, v. 36, p. 1361—1372.
- Yudovskaya M.A., Distler V.V., Prokofiev V.Yu., Akinfiev N.N.** Gold mineralization and orogenic metamorphism in the Lena province of Siberia as assessed from Chertovo Koryto and Sukhoi Log deposits // *Geosci. Front.*, 2016, v. 7, p. 453—481.
- Zajacz Z., Hanley J.J., Heinrich C.A., Halter W.E., Guillong M.** Diffusive reequilibration of quartz-hosted silicate melt and fluid inclusions: Are all metal concentrations unmodified? // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, v. 73, № 10, p. 3013—3027.
- Zhang Y.N., Law M., Wu R.Q.** Atomic modeling of sulfur vacancy diffusion near iron pyrite surfaces // *J. Phys. Chem. C.*, 2015, v. 119, № 44, p. 24859—24864.

*Поступила в редакцию
20 марта 2018 г.*