

## МИКРОЭЛЕМЕНТЫ КАК ИНДИКАТОРЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СУЛЬФИДНЫХ СИСТЕМАХ

**В.Л. Таусон, Д.Н. Бабкин, В.В. Акимов, С.В. Липко, Н.В. Смагунов, И.Ю. Пархоменко**

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

Установлена закономерность, состоящая в наличии трех мод распределения концентраций микроэлемента (МЭ), соответствующих трем основным формам нахождения МЭ в минерале — структурной, поверхностной и фазовой (собственные фазы МЭ). Исследования проведены на минералах гидротермально синтезированной ассоциации пирит—пирротин—магнетит—гринокит в присутствии Au и Mn. Выполнено разделение форм методом статистических выборок аналитических данных для монокристаллов, основанное на том, что отдельные кристаллы могут содержать преимущественно одну из форм. Это подтверждено изучением примеси Cd, формы нахождения которого диагностированы методом атомно-абсорбционной спектроскопии термовыхода элемента. Для характеристики поверхностных форм МЭ применялись методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии. Подтверждено, что зависимость содержания МЭ от размера кристалла в пробе обусловлена главным образом присутствием на поверхности неавтономных фаз, поглощающих МЭ. Подтверждено явление соответствия форм нахождения химических компонентов на поверхности сосуществующих минералов, причем показано, что оно не связано с взаимной контаминацией фаз, а вызвано индуцированием соответственных состояний химических форм компонентов в сосуществующих неавтономных фазах. Показана возможность получения истинных (или близких к ним) коэффициентов межфазного распределения, отвечающих структурной примеси элемента. Они сильно отличаются от кажущихся коэффициентов распределения, рассчитанных по валовым содержаниям примесей, за исключением Mn в пирротине и магнетите, в которых его изоморфная форма является основной. Полученные результаты являются шагом к использованию МЭ в качестве количественных геохимических индикаторов, позволяющих получить корректную информацию о параметрах минералообразования и содержаниях МЭ во флюидной фазе.

*Микроэлементы, золото, кадмий, марганец, пирит, пирротин, магнетит, распределение, гидротермальный эксперимент, геохимические индикаторы, формы нахождения.*

## TRACE ELEMENTS AS INDICATORS OF THE PHYSICOCHEMICAL CONDITIONS OF MINERAL FORMATION IN HYDROTHERMAL SULFIDE SYSTEMS

**V.L. Tauson, D.N. Babkin, V.V. Akimov, S.V. Lipko, N.V. Smagunov, and I.Yu. Parkhomenko**

The three-mode distribution of trace-element (TE) concentrations is observed in accordance with three main forms of TE occurrence in mineral: structural, surficial, and phase (native TE phases). Minerals of hydrothermally synthesized pyrite–pyrrhotite–magnetite–greenockite assemblage in the presence of Au and Mn are studied. Discrimination of modes is made, using the method of statistical sample of analytical data for single crystals, which is based on the postulate that individual crystals can contain predominantly one of possible forms. This is supported by study of Cd modes of occurrence by element thermorelease atomic-absorption spectrometry. X-ray photoelectron spectroscopy and atomic-force microscopy were used to examine the surficial TE forms. It has been confirmed that the dependence of the TE content on the crystal size in the sample is mainly due to surficial nonautonomous phases absorbing TEs. The effect of correspondence of chemical-component forms on the surfaces of coexisting minerals is also corroborated. This phenomenon is not related to the mutual contamination of phases but is due to the induction of the corresponding states of chemical forms in coexisting nonautonomous phases. It is possible to obtain true coefficients of interface distribution, characterizing structural TE impurities. These coefficients differ strongly from apparent distribution coefficients calculated from the bulk contents of impurities, except for Mn in pyrrhotite and magnetite, where its structural mode is predominant. The results obtained show that TEs can be used as quantitative geochemical indicators, which help to obtain correct information about the parameters of mineral formation and TE contents in the fluid phase.

*Trace elements, gold, cadmium, manganese, pyrite, pyrrhotite, magnetite, distribution, hydrothermal experiment, geochemical indicators, modes of occurrence*

## ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Идея использования микроэлементов (МЭ) в качестве геохимических индикаторов, способных давать количественную информацию об условиях минералообразования, выглядит весьма привлекательной. МЭ представляют собой сильноразбавленные растворы в минеральных матрицах и флюидных фазах, их поведение должно быть близко к регулярной смеси. Например, для примесей Hg, Cd, Mn в паре сфалерит (ZnS)—галенит (PbS) экспериментально получены температурные зависимости коэффициентов распределения, которые можно использовать как геотермометры. Их нетрудно получить независимым путем, исходя из данных по фазовым границам в краевых бинарных системах в приближении регулярных смесей [Урусов и др., 1997]. Другое обстоятельство, едва ли не более важное, состоит в том, что структурные примеси МЭ образуют в минеральных матрицах сильнонедосыщенные твердые растворы, поэтому они менее восприимчивы к посткристаллизационным событиям, чем макрокомпоненты, подверженные (в составе образуемых ими фаз) явлениям распада твердого раствора, ретроградным реакциям и низкотемпературному переуравновешиванию.

На практике при использовании МЭ возникает ряд трудноразрешимых проблем [Акимов, Таусон, 2003]. Одна из них касается эффектов «улавливания» МЭ и двойственности коэффициентов распределения, приводящей к так называемому кажущемуся фазовому соответствию [Таусон, 1989]. Оно описывается кажущимся коэффициентом распределения, в отличие от истинного, относящегося к изоморфной составляющей примеси элемента [Урусов и др., 1997]. Другая проблема состоит в том, что во многих системах существует значительное фракционирование в распределении МЭ между сосуществующими минералами с разными типами кристаллической структуры. Поэтому выделение структурной составляющей МЭ, используемой для оценки температуры образования минералов или концентрации МЭ в сосуществующем флюиде, затруднительно, особенно для природных образцов, в которых минералы термометрической пары часто практически неразделимы. Применение современных высоколокальных методов анализа, таких как рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) и электронная микроскопия с энергодисперсионным спектрометром (ЭМЭДС), отчасти снимает вторую проблему, хотя и не всегда. Если при калибровке соответствующих зависимостей эти методы обычно хорошо выполняют свою функцию, то при анализе природных объектов высокая локальность оборачивается своей негативной стороной ввиду их неоднородности на разных размерных уровнях. Структурные и неструктурные примеси являются принципиально различными, поскольку их поведение управляется разными физико-химическими законами. Следовательно, необходимо различать эти два состояния примеси или, по крайней мере, выделять в них структурную составляющую, так как именно она строго подчиняется законам термодинамики смешения компонентов в твердом теле и межфазового распределения МЭ. Заметим, что подобная проблема существует и в изотопной геохимии, где гетерогенность исходного изотопного состава в метаморфических минералах, в ряде случаев также связанная с различными формами нахождения элементов, приводит к неточным и даже абсурдным значениям возрастов [Romer, Rötzler, 2011]. Все эти трудности, по-видимому, и привели к отказу от МЭ как количественных индикаторов условий рудообразования, несмотря на наличие ряда положительных примеров последнего времени. Таким примером, в частности, является геотермометр Титаник (TitaniQ), основанный на  $P, T$ -зависимости предела вхождения Ti в структуру кварца [Thomas et al., 2010]. Содержания Ti составляли от 16 до 813 г/т при различных комбинациях  $P, T$ -параметров, хотя не совсем понятно, чем обеспечивался беспрецедентно низкий предел обнаружения Ti на электронном микрозонде (~ 8 г/т). Но все-таки подобные примеры пока редки, и вместо количественных параметров постоянно рассматриваются качественные картины «похожести» распределений редких элементов в определенных типах пород и обстановок, из чего делаются далеко идущие генетические выводы.

Таким образом, суммируя сказанное выше, при рассмотрении перспектив МЭ как количественных геохимических индикаторов следует принять во внимание два взаимосвязанных обстоятельства. Во-первых, распределение химических элементов как в природных, так и в экспериментальных системах управляется физико-химическими законами, которые обычно не могут применяться к валовым концентрациям МЭ напрямую, без дополнительных условий. Во-вторых, в анализе должна найти отражение геохимическая реальность, состоящая в разнообразии форм нахождения элементов в породах, рудах и минералах, генетически обусловленная различными механизмами поглощения элементов твердыми фазами. Систематика этих механизмов [Таусон, 2005] в идеале должна учитываться в аналитических процедурах (методах, методиках), применяемых при исследовании достаточно сложных, многофазных объектов. Цель работы — показать на конкретном примере, какие приемы могут быть использованы, для того чтобы вовлечь МЭ в сферу количественных индикаторов условий минералообразования. Предпринятое нами исследование ни в коей мере не бросает тени на традиционные методы в геохимии редких элементов, основывающиеся на статистическом анализе распределения и корреляционных связей элементов, например, при изучении кристаллизационной дифференциации и рудной специализации пород [Александров, 1980].

## ВЫБОР МИНЕРАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве модельной минеральной системы выбрана система пирит—пирротин—магнетит—гринокит ( $\text{FeS}_2\text{—Fe}_{1-x}\text{S—Fe}_3\text{O}_4\text{—CdS}$ ) в присутствии Mn и Au. В двух проведенных опытах по синтезу этой ассоциации содержания Cd были подобраны таким образом, чтобы в них образовывались единичные кристаллы сульфида кадмия. Это позволяло, во-первых, с гарантией иметь в образцах собственную минеральную форму Cd для контроля результатов метода ААСТВ [Таусон и др., 1998] и, во-вторых, оценить пределы вхождения Cd в минералы. Опыты выполнены по стандартной методике термостатного гидротермального синтеза в автоклавах из нержавеющей стали объемом  $\sim 200 \text{ см}^3$ , футерованных вкладышами объемом  $\sim 55 \text{ см}^3$  из титанового сплава ВТ-6. Температура в зоне роста составляла  $450 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ , давление в реакционном сосуде (титановом вкладыше)  $\sim 100 \text{ МПа}$  (1 кбар) задавалось по *PTFC*-диаграмме для 10%-го раствора хлорида аммония [Икорникова и др., 1970]. Продолжительность опытов составляла 21 сут, из которых первые 4 сут поддерживался изотермический режим, а последующие 17 — температурный перепад  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  по стенке автоклава. Изотермическая стадия применяется с целью гомогенизации шихты, что способствует получению более однородных фаз на втором (градиентном) этапе [Таусон и др., 2010]. Эксперименты завершали закалкой автоклавов в холодной проточной воде. В опытах применяли внутренний пробоотбор; порция высокотемпературного флюида захватывалась в ловушку, которая фиксировалась в верхней части вкладыша штифтовым соединением. Суммарная навеска шихты составляла 6.06 г в опыте D15-4 и 7.07 г в D15-5. Au вводили в шихту в виде тонкой фольги (99.99 %) в количестве 1%-й суммарной навески остальных компонентов (металлического железа, элементной серы, оксида марганца III и сульфида кадмия); CdS брали в количестве 2 %. Состав исходной шихты и результаты анализа растворов из ловушек после обработки их внутренними поверхностями царской водкой представлены в табл. 1.

## МЕТОДЫ АНАЛИЗА

**Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС).** Полученные кристаллы и растворы из ловушек анализировали методом ААС на приборах фирмы Perkin-Elmer Model 503 и Analyst 800 с точностью  $\pm 10$  (Au),  $\pm 5$  (Cd) и  $\pm 2$  отн. % (Mn, Fe). Для диагностики форм нахождения Cd использовали метод ААС термовыхода элемента (ААСТВ). Конструкция установки и методика измерений представлены в нашей предыдущей работе [Tauson et al., 2005].

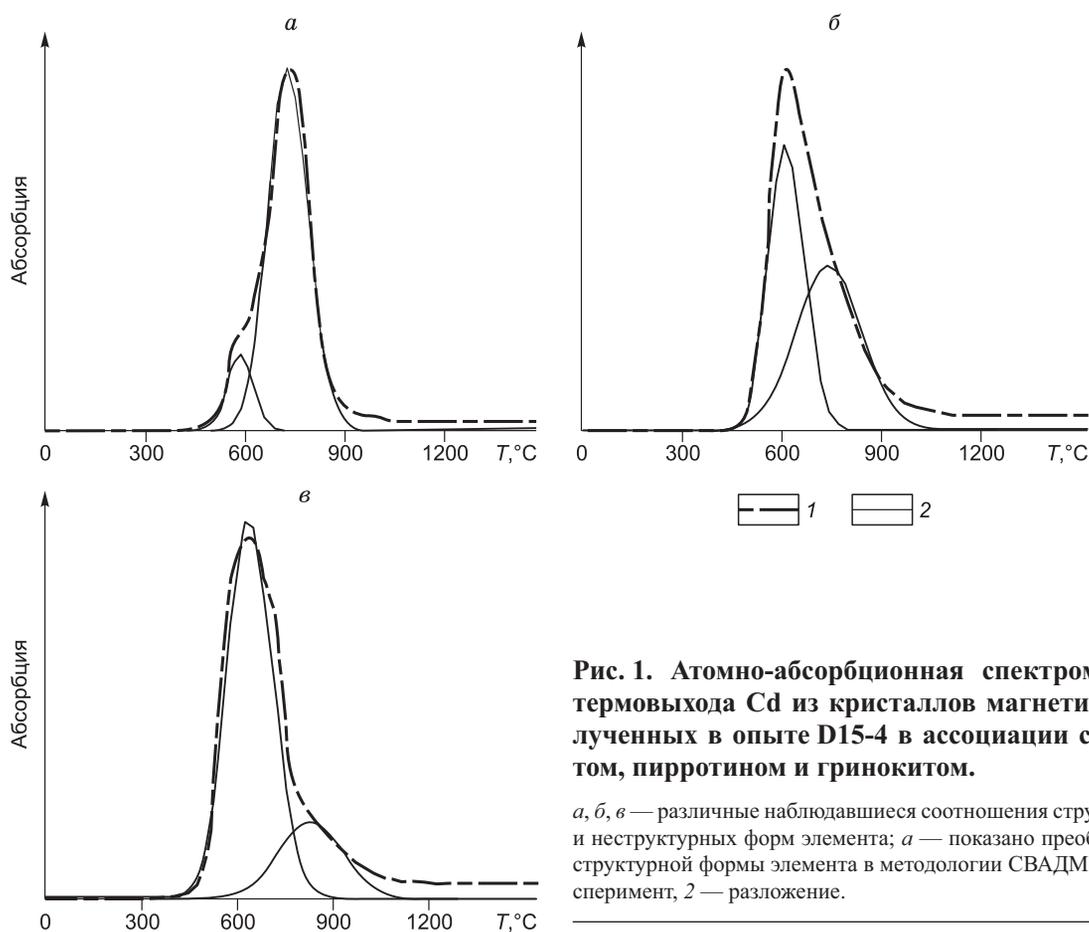
При анализе распределения примесных элементов (Au, Cd, Mn) метод ААС применяли совместно с оригинальной аналитической технологией статистических выборок аналитических данных для монокристаллов (СВАДМ). Этот достаточно трудоемкий, но эффективный метод позволяет разделить формы нахождения элемента в объеме кристалла и на его поверхности, а также присутствующие в виде включений собственных фаз элемента [Таусон и др., 2002].

**Метод СВАДМ.** В основе подхода лежит постулат о том, что при достаточно большом числе однородных определений (анализ одним методом партии близких по составу отдельных кристаллов) число форм нахождения элемента в первом приближении соответствует числу мод распределения концентраций данного элемента. Если перед нами стоит задача выделения структурной формы для расчета истинного коэффициента распределения, необходимо показать, что в выборке имеются отдельные монокристаллы, в которых данная форма существенно преобладает. На рис. 1 представлены кривые термовыхода Cd из проб магнетита (опыт D15-4) и различные наблюдавшиеся соотношения структурной (более высокотемпературной) и неструктурных форм; случай *a* отвечает преобладанию структурной формы элемента.

Для того чтобы осуществить разделение некоторой совокупности  $X_i$  аналитических данных по формам примесного элемента, необходимо принять во внимание свойства каждой из этих форм. Эти свойства определяют, в частности, условия перехода значений  $X_i$  между уровнями, отождествляемыми с выборками концентраций элемента в определенной форме его нахождения. Технологически суть подхо-

Таблица 1. Условия опытов по синтезу минеральной ассоциации пирит—пирротин—магнетит—гринокит при температуре в зоне роста кристаллов  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  и давлении 1 кбар в 10%-м растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и результаты анализа флюида

Номер опыта	Состав шихты								В ловушке после опыта				
	<i>m</i> , г	мол. отн.		мас. %					мас. %			г/г	pH
		$\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}$	S/Fe	Fe	S	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	CdS	Au	Fe	Mn	$\text{Cd} \times 10^2$		
D15-4	6.06	0.2	1.5	40	34.4	22.6	2	1	0.39	4.11	3.49	0.84	8.8
D15-5	7.07	0.2	1.2	43	29.7	24.3	2	1	0.25	3.85	1.55	1.03	8.9



**Рис. 1. Атомно-абсорбционная спектрометрия термовыхода Cd из кристаллов магнетита, полученных в опыте D15-4 в ассоциации с пиритом, пиррогином и гринокитом.**

*a, б, в* — различные наблюдавшиеся соотношения структурной и неструктурных форм элемента; *a* — показано преобладание структурной формы элемента в методологии СВАДМ. 1 — эксперимент, 2 — разложение.

да заключается в том, что путем последовательного «просеивания» достаточно представительных выборок данных анализа единичных кристаллов (монокристаллов) выделяются составляющие полной концентрации элемента, отвечающие определенным формам его нахождения.

В настоящей работе использовалось три варианта метода СВАДМ. В стандартной версии [Tauson, 1999] принимаем, что в продуктах каждого опыта, в принципе, может быть выделена некоторая совокупность кристаллов, свободных или почти свободных от присутствия неструктурных форм МЭ. Критерием здесь может быть достаточно низкая выборочная дисперсия содержаний МЭ в таких кристаллах. Алгоритм подхода к разделению форм выглядит следующим образом. Формируется выборка из  $\sim 1/3 N$  наименьших значений ( $X_i$ ), где  $N$  — общее число проанализированных кристаллов (не менее 20), находится ее среднее  $\bar{X}_1$  и среднеквадратическое отклонение  $\sigma_1$ . Эта выборка отождествляется с формой, ответственной за равномерное распределение элемента, т.е. со структурной примесью МЭ. Выборка дополняется значениями, которые с ней совместимы, а именно удовлетворяют условию  $X_i \leq \bar{X}_1 + 30\% \bar{X}_1$ , где 30% — суммарная воспроизводимость однородности структурной формы (20%) и метода анализа (будем ориентироваться на Au и метрологические характеристики его электротермического атомно-абсорбционного определения). Затем она сокращается за счет значений, превосходящих  $\bar{X}_1 + 30\% \bar{X}_1$ , как не соответствующих критерию однородности распределения на данном уровне. Определяются новое значение среднего  $\bar{X}_2$  и ошибка анализа  $\pm \Delta$ . Сопоставление традиционной версии СВАДМ (I) с вариантом, учитывающим размерную зависимость концентрации МЭ, показывает, что тогда, когда поверхностное обогащение МЭ мало или отсутствует, достаточно выполнить анализ 15—20 кристаллов крупной фракции. В нашем случае средний размер по ребру кристалла в такой выборке был порядка 1 мм. Более крупные кристаллы использовать не рекомендуется, поскольку для них зависимость концентрации примеси от удельной поверхности становится более сложной [Tauson и др., 2002]. Этот вариант СВАДМ (II) мог бы существенно увеличить производительность метода по сравнению с рассматриваемой ниже версией III. Кроме того, он заведомо точнее варианта I, так как чем крупнее кристалл, тем меньше вклад поверхностных форм, иногда распределенных довольно однородно и поэтому способных маскировать структурную форму. К сожалению, *a priori* неизвестно, существует ли размерная зависимость в каждом конкретном случае. Это необходимо проверять на небольших выборках кристаллов из разных размерных фракций. Полное отделение маскирующих форм и получение истинных содержаний

структурной формы достигается при использовании варианта III. Он предполагает построение зависимости среднего содержания равномерно распределенной примеси МЭ от удельной поверхности среднего кристалла в размерной выборке и экстраполяцию полученной зависимости к нулевой  $\bar{S}_{уд}$ . Оценка содержания МЭ в условно-бесконечном кристалле, которое отождествляется с содержанием структурной примеси, тем точнее, чем больше размерных фракций и шире интервал  $\bar{S}_{уд}$ . Процедура метода детально описана в наших недавних публикациях [Таусон и др., 2011, 2012], и мы не будем на ней подробно останавливаться. Укажем только на некоторые отличия, связанные с особенностями изученных нами объектов. При обработке данных по Cd в пирите отмечены значительные вариации его содержания, что привело к необходимости сначала удалить явно выпадающие значения (очевидно, обусловленные включениями собственной фазы на основе CdS), после чего производить анализ обычным путем, определяя  $\sigma$  и отсеивая значения, превосходящие  $1\sigma$  на каждом размерном уровне. Кроме того, в такой ситуации выборку наиболее высоких и неоднородных значений концентрации Cd не включали в список данных для анализа размерной зависимости концентрации. Версия III метода СВАДМ для оценки структурной составляющей примеси считается наиболее обоснованной как логически, так и экспериментально [Таусон и др., 2012]. Однако надо иметь в виду, что вопрос о точности метода остается открытым и нуждается в специальном исследовании. По данным работы [Таусон, Лустенберг, 2008], правильность такой оценки может составлять около 20 отн. %.

**Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).** Исследования проводили на приборе LAS-3000 фирмы Riber (Франция) [Таусон и др., 2008]. Для возбуждения спектров использовали немонохроматизированное рентгеновское излучение  $AlK_{\alpha}$  (1486.6 эВ). В качестве внутреннего стандарта для учета электростатического заряжения использовали линию углерода C1s с энергией связи для углеводородов (контаминантов) 285.0 эВ. Обзорные спектры записывали с шагом 1 эВ. Для анализа тщательно отбирали кристаллы примерно одного размера, без существенных площадей скола или поверхностей прирастания к пробке или стенке вкладыша, включений других фаз ассоциации, по возможности, полнотельные формы, чтобы полученные данные характеризовали именно естественные поверхности растущих кристаллов. Таким условиям отвечали только кристаллы из опыта D15-4. Для диагностики форм основных и примесных элементов в сосуществующих минералах использовали наиболее интенсивные линии в спектрах этих элементов. Сканирование отдельных спектральных линий осуществляли с шагом 0.1 эВ, с целью более полной характеристики положения и формы пиков. Были получены спектры как исходных кристаллов, так и после их ионного травления  $Ag^+$  в течение 0.5 ч со скоростью  $\sim 6$  нм/мин [Таусон и др., 2008]. Обработку пиков осуществляли с помощью программы CasaXPS. При описании экспериментальных спектров учитывали полуширину пиков (полную ширину пика на половину максимальной высоты, параметр FWHM), соотношение интенсивностей и междублетных расстояний дублетных и мультиплетных пиков (Fe, Mn в магнетите). Использовалась база данных программного пакета CasaXPS, база данных NIST, результаты наших предыдущих работ [Таусон, 2003; Таусон и др., 2008, 2012]. Кроме того, было выполнено несколько измерений энергии связи Mn2p солей марганца с различной валентностью элемента. Полученные значения  $E_{св} 2p_{3/2}$  хорошо согласуются с литературными данными и составляют 641.2 эВ для MnS, 641.5 эВ для  $Mn_2O_3$ , 642.7 эВ для  $MnO_2$ .

**Атомно-силовая микроскопия (АСМ).** Метод АСМ реализован на сканирующем зондовом мультимикроскопе СММ-2000 (Россия). Использовали кантилеверы из нитрида кремния фирмы Veeco (Park Scientific, US) с радиусом закругления зонда 30 и 10 нм. Согласно сертификату прибора, максимальное разрешение в плоскости XY составляет 2.5 нм, по оси Z — 1.13 нм. Программное обеспечение прибора позволяет рассчитывать большое число параметров, характеризующих морфологию поверхности. Нами использовались такие параметры, как среднеквадратичная шероховатость поверхности, размеры объектов по латерали и их высоты. Для каждого минерала ассоциации выполнены измерения с разным увеличением на 3—5 участках, преимущественно на разных кристаллах мономинеральной выборки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И АНАЛИЗА

**Полученные фазы.** Магнетит образовывал черные кристаллы в форме октаэдров, реже кубооктаэдров диаметром до 1.5 мм. Такого же размера были кристаллы магнетитового пирротина, образующие более или менее изометричные гексагональные призмы, а также удлиненные гексагональные пирамидки, нередко с мелкими гранями высоких порядков. Кристаллы пирита имели кубооктаэдрический габитус и были несколько мельче, в основном до 1 мм. В обоих опытах отмечено появление редких темных кристаллов в форме усеченных гексагональных пирамидок, представляющих собой Fe- и Mn-содержащий гринокит. Для анализа методом СВАДМ, для которого форма кристаллов имеет значение, выбирали кристаллы пирита с наибольшим развитием граней куба и магнетита, в основном с гранями октаэдра. У пирротина предпочтение отдавали индивидам, напоминающим формой параллелепипед — относительно изометричные кристаллы с хорошим развитием двух противоположных граней призмы II рода {110}.

Таблица 2. Моды распределения элементов-примесей (Au, Cd, Mn) в кристаллах пирита, пирротина и магнетита, синтезированных при 450 °С и 1 кбар (опыт D15-5, величина выборок 55—60 кристаллов каждого минерала)

Минерал	Au		Cd		Mn	
	Кол-во мод	Содержание, мас. % × 10 <sup>4</sup>	Кол-во мод	Содержание, мас. % × 10 <sup>3</sup>	Кол-во мод*	Содержание, мас. % × 10 <sup>2</sup>
Пирит	3	25 ± 4	3	4.3 ± 0.8	3	16 ± 4
		55 ± 5		30 ± 13		45 ± 4
		134 ± 22		975 ± 281		86 ± 14
Пирротин	3	3.2 ± 0.7	3	1.2 ± 0.2	1	63 ± 2
		10 ± 2		2.4 ± 0.5		
		28 ± 5		60 ± 35		
Магнетит	3	4.7 ± 1.1	3	0.7 ± 0.2	1	1020 ± 20
		20 ± 3		1.8 ± 0.1		
		53 ± 9		113 ± 130		

\* В пирротине и магнетите Mn — только изоморфный, ОСКО = 10.6 и 8.4 % соответственно.

Таблица 3. Содержания микроэлементов (Au, Cd и Mn) в кристаллах пирита разного размера, синтезированных в ассоциации с магнетитом, пирротинном и гринокитом

Номер опыта	Интервал масс, мг	Число кристаллов*	$\bar{m}$ , мг	$\bar{r}$ , мм	$\bar{S}_{уд}$ , мм <sup>2</sup> /мг	$\bar{C}_{МЭ} \pm \Delta$	$C_{МЭ}(\bar{S}_{уд} \rightarrow 0)$
D15-4	Au × 10 <sup>4</sup> , мас. % ( $\bar{C}_{вал} = 158$ )						
	0.1—0.15	14-13	0.12	0.288	4.160	298 ± 114	1.0
	0.17—0.35	11-9	0.25	0.368	3.250	128 ± 65	
	0.39—0.88	9-7	0.66	0.509	2.355	24 ± 11	
	Cd × 10 <sup>3</sup> , мас. % ( $\bar{C}_{вал} = 35$ )						
	0.1—0.15	14-11	0.11	0.280	4.276	25 ± 12	0.2
	0.17—0.35	11-7	0.25	0.368	3.250	19 ± 17	
	0.39—0.88	11-10	0.64	0.504	2.381	2.7 ± 0.8	
	Mn × 10 <sup>2</sup> , мас. % ( $\bar{C}_{вал} = 15$ )						
	0.1—0.15	14-12	0.11	0.280	4.276	39.5 ± 7.2	0.8
	0.17—0.35	11-10	0.24	0.363	3.294	16.0 ± 3.4	
	0.39—0.88	9-7	0.70	0.519	2.309	6.7 ± 2.3	
D15-5	Au × 10 <sup>4</sup> , мас. % ( $\bar{C}_{вал} = 49$ )						
	0.17—0.37	14-8-7	0.29	0.387	3.099	44 ± 12	7.3
	0.43—0.58	16-9-7	0.51	0.467	2.566	42 ± 12	
	0.62—0.85	14-10-7	0.70	0.519	2.309	34 ± 10	
	1.04—5.98	11-10-8	2.58	0.802	1.496	17 ± 9	
	Cd × 10 <sup>3</sup> , мас. % ( $\bar{C}_{вал} = 187$ )						
	0.17—0.37	14-8-7	0.29	0.387	3.099	14 ± 12	3.1
	0.43—0.58	16-9-7	0.51	0.467	2.566	14 ± 9	
	0.62—0.85	14-12-11	0.74	0.529	2.269	8.7 ± 3.9	
	1.04—5.98	11-9-8	2.6	0.804	1.492	6.6 ± 3.5	
	Mn × 10 <sup>2</sup> , мас. % ( $\bar{C}_{вал} = 51$ )						
	0.17—0.37	14-10-8	0.29	0.387	3.099	27 ± 11	Не опр.
0.43—0.58	16-10-9	0.48	0.458	2.622	29 ± 8		
0.62—0.85	14-8-5	0.74	0.529	2.269	25 ± 22		
1.04—5.98	11-10-8	2.22	0.763	1.573	42 ± 11		

Примечание.  $\bar{m}$  — средняя масса кристалла,  $\bar{r}$  — средний размер кристалла,  $\bar{S}_{уд}$  — средняя удельная поверхность кристалла,  $C_{вал}$  — среднее валовое содержание по всем размерным фракциям.

\* В исходной, промежуточной и конечной выборках. Промежуточная выборка не учитывает значения, соответствующие второму уровню (самых высоких и неоднородных содержаний) [Таусон, Лустенберг, 2008], и рассматривается только для больших массивов данных.

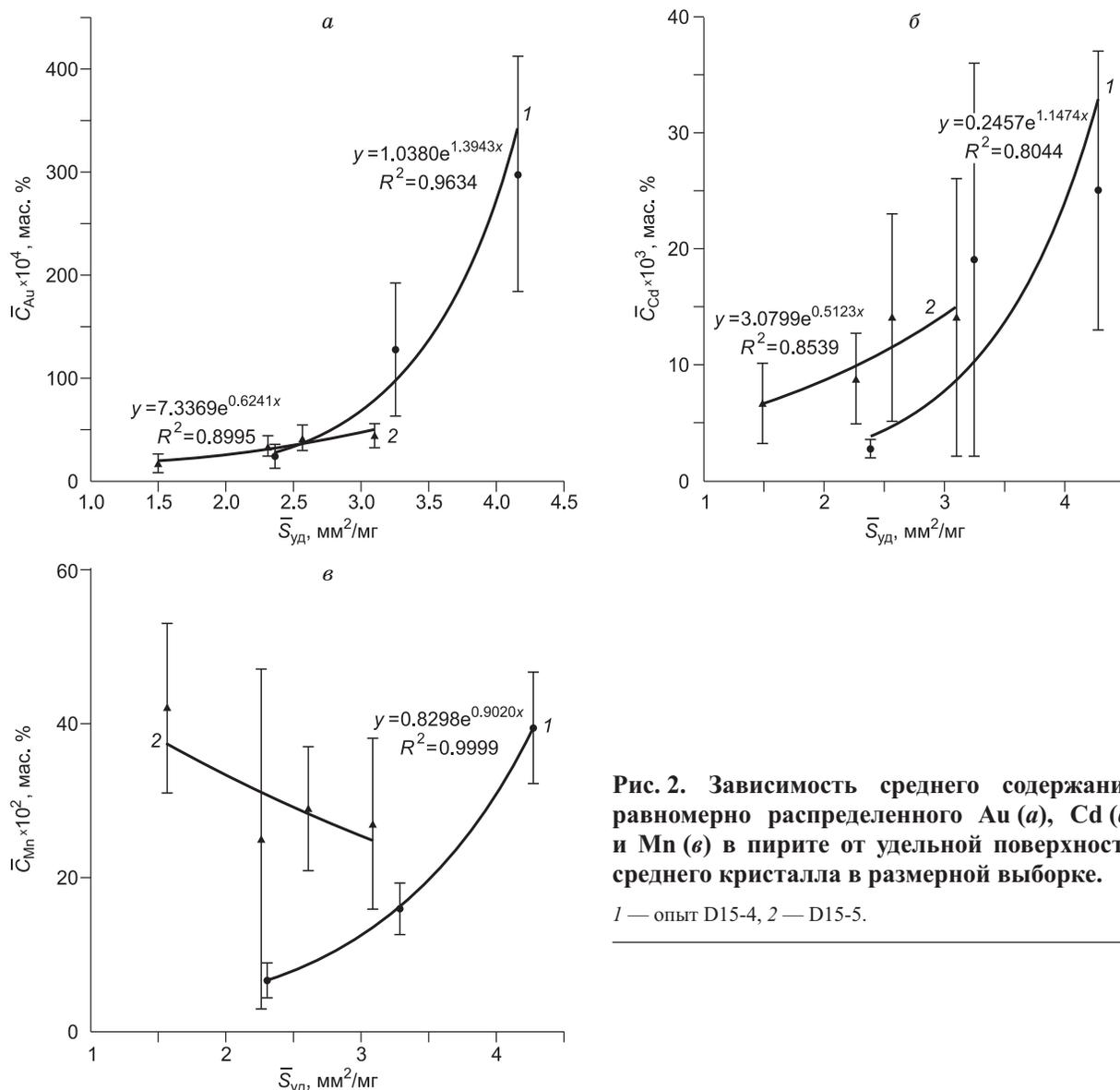


Рис. 2. Зависимость среднего содержания равномерно распределенного Au (а), Cd (б) и Mn (в) в пирите от удельной поверхности среднего кристалла в размерной выборке.

1 — опыт D15-4, 2 — D15-5.

**Составы фаз и формы нахождения элементов.** Согласно методике [Таусон, Лустенберг, 2008], сначала было установлено число мод распределения примесей в кристаллах каждого из сосуществующих минералов. Данные представлены в табл. 2 на примере опыта D15-5. В случае D15-4 получен сходный, но менее надежный результат, ввиду меньшей представительности выборок. Различия средних установленных мод статистически значимы. В большинстве случаев отмечается три моды распределения концентраций, отвечающие кристаллам с преобладанием: 1) структурной формы МЭ (низкая мода), 2) поверхностной формы — сорбционной и в составе неавтономной фазы (НФ) (средняя мода) и 3) собственной минеральной формы МЭ (высокая мода). В случае совместимых элементов (изоморфная примесь Mn в пирротине и магнетите) распределения строго одномодальные (во всяком случае, для заданных, довольно высоких уровней содержания), а относительные среднеквадратичные отклонения (ОСКО) низкие. В плане используемых нами граничных условий метода СВАДМ интересно рассмотреть данные по распределению Mn в пирротине, изоморфной примеси с содержанием  $0.63 \pm 0.02$  мас. %. Они показывают, что 30%-й критерий для неоднородности распределения изоморфных примесей (см. выше), по-видимому, является недостаточно жестким. Проанализированная выборка 58 кристаллов пирротина характеризуется ОСКО = 10.6 %; в интервал  $\bar{X}_1 + 30\% \bar{X}_1$  попадают все кристаллы. Если сузить этот интервал до 20 %, за его пределами окажутся только 10 % значений. Интерес вызывает также близость мод 1 и 2 в пирротине и магнетите, что будет обсуждаться позже.

Наиболее представительные данные получены для пирита (табл. 3, рис. 2, а). Четко выраженные размерные зависимости содержаний Au, Cd, Mn отмечаются только в первом случае (для опыта D15-4), для которого содержания Mn в фазах ниже, чем в случае D15-5. Как будет показано в дальнейшем, это

Таблица 4. Содержания микроэлементов (Au и Cd) в кристаллах магнетита и пирротина разного размера, синтезированных в ассоциации пирит-пирротин-магнетит-глинокист (опыт D15-5)

Минерал	Интервал масс, мг	Число кристаллов*	$\bar{m}$ , мг	$\bar{r}$ , мм	$\bar{S}_{уд}$ , мм <sup>2</sup> /мг	$\bar{C}_{МЭ} \pm \Delta$	$C_{МЭ} (\bar{S}_{уд} \rightarrow 0)$	
Магнетит	Au $\times 10^4$ , мас. % ( $\bar{C}_{вал} = 25$ )							
	0.38—0.9	18-6-5	0.82	0.695	2.041	19 $\pm$ 11	0.1	
	0.9—1.08	15-8-7	1.00	0.741	1.902	15 $\pm$ 6		
	1.08—1.56	13-11-8	1.27	0.803	1.759	12 $\pm$ 5		
	1.61—5.23	13-13-10	2.52	1.01	1.402	4.0 $\pm$ 1.2		
	Cd $\times 10^3$ , мас. % ( $\bar{C}_{вал} = 93$ )							
	0.38—0.9	18-11-9	0.77	0.68	2.08	1.5 $\pm$ 0.3	0.3	
	0.9—1.08	15-10-8	0.98	0.736	1.915	1.4 $\pm$ 0.3		
	1.08—1.56	13-8-7	1.27	0.803	1.759	1.4 $\pm$ 0.4		
	1.61—5.23	13-11-9	2.35	0.986	1.433	0.9 $\pm$ 0.5		
	Пирротин	Au $\times 10^4$ , мас. % ( $\bar{C}_{вал} = 12$ )						
		0.78—1.22	15-5-4	1.03	0.603	2.118	8.8 $\pm$ 4.7	0.4
1.38—1.64		15-12-10	1.53	0.688	1.856	9.7 $\pm$ 3.1		
1.77—2.64		16-12-11	1.95	0.746	1.712	5.1 $\pm$ 0.9		
2.87—6.97		14-13-11	4.36	0.975	1.308	2.9 $\pm$ 0.9		
Cd $\times 10^3$ , мас. % ( $\bar{C}_{вал} = 15$ )								
0.78—1.22		15-9-7	1.04	0.605	2.112	2.1 $\pm$ 0.9	0.7**	
1.38—1.64		15-14-12	1.53	0.688	1.856	2.0 $\pm$ 0.4		
1.77—2.64		16-11-9	2.09	0.763	1.671	2.5 $\pm$ 0.8		
2.87—6.97		14-11-9	4.01	0.948	1.345	1.3 $\pm$ 0.5		

\* См. табл. 3.

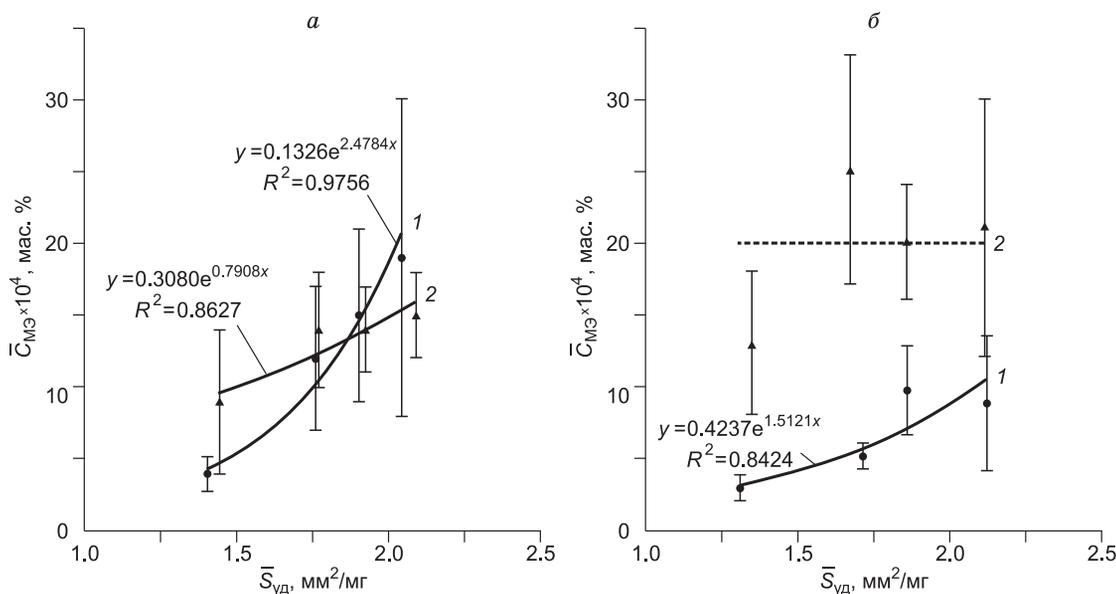
\*\* Зависимость от размера плохо детерминирована ( $R^2 = 0.42$ ).

полностью согласуется со степенью развития поверхностных нанофаз, контролируемой содержанием марганца [Таусон и др., 2012]. Как видно из рис. 2, *a*, резкая зависимость ( $I$ ) для опыта D15-4, указывающая на значительную роль поверхностной нанофазы в поглощении золота, во втором случае практически отсутствует, но содержание структурной примеси золота (экстраполяция к  $S_{уд} = 0$ ) для него, по-видимому, выше (1.0 и 7.3 г/т соответственно). Как и в случае Au, для Cd (см. рис. 2, *b*) наибольший размерный эффект концентрирования примеси отмечается для образца с более развитой поверхностной НФ. Но в нем же меньше объемная (структурная) составляющая примеси Cd. Высокодетерминированная размерная зависимость ( $I$ ) концентрации Mn (см. рис. 2, *b*) в присутствии НФ и более низком содержании Mn в сосуществующих фазах (Mt, Po) сменяется плохо определенной и, возможно, противоположной зависимостью (2) при более высоком валовом содержании Mn в пирите (см. табл. 3).

В магнетите опыта D15-5 (табл. 4, рис. 3, *a*) размерная зависимость концентрации Au хорошо детерминирована, тогда как Cd почти не улавливается поверхностью минерала. Для пирротина из этого же опыта размерная зависимость концентрации Au наблюдается, но она хуже детерминирована, чем в случаях пирита и магнетита, и находится в области более низких содержаний элемента. Об улавливании Cd поверхностью пирротина достоверно судить нельзя (см. табл. 4, рис. 3, *b*).

Число кондиционных кристаллов магнетита и пирротина в опыте D15-4 было недостаточным для изучения размерной зависимости содержаний Au и Cd, и в этом случае была применена только версия I метода СВАДМ. Установленные таким образом содержания структурных составляющих этих МЭ много меньше их валовых содержаний (табл. 5), в среднем на порядок. В то же время содержания структурной формы Mn в магнетите и пирротине практически совпадают с валовыми, подтверждая подавляющее преобладание изоморфной формы элемента в этих минералах.

Используемые в настоящей работе статистические методы разделения форм элементов не являются прямыми, поэтому важно сопоставить полученные результаты с данными метода ААСТВ. Из всех изучаемых МЭ на количественной основе это возможно только для Cd. ААСТВ подтверждает присутствие в основном трех форм кадмия в каждом из минералов ассоциации (см. табл. 2). Поскольку включе-



**Рис. 3. Зависимости среднего содержания равномерно распределенных микроэлементов Au (1) и Cd (2) в магнетите (а), в пирротине (б) от удельной поверхности среднего кристалла в размерной выборке.**

Опыт D15-5.

ния собственной фазы Cd дают слишком высокие величины абсорбции, термоспектры одновременно присутствующих трех форм записать и точно измерить сложно. При отсутствии включений минеральной формы обычно наблюдается два пика абсорбции. Первый при  $T \approx 600\text{—}700\text{ }^\circ\text{C}$  отвечает химически адсорбированной форме Cd, на которую налагается пик выхода элемента из состава поверхностной НФ с температурой максимума  $\sim 650\text{—}740\text{ }^\circ\text{C}$ . Поэтому нередко термопик поверхностных форм лучше описывается суммой пиков (рис. 4). В количественном отношении речь может идти только о сопоставлении данных по структурной примеси Cd. По данным ААСТВ, она имеет температуру выхода  $\sim 770\text{—}940\text{ }^\circ\text{C}$ . Сопоставление данных СВАДМ и ААСТВ выполнено в табл. 6. Как видно, результаты в целом согласуются между собой в пределах погрешностей методов. Версия III СВАДМ в ряде случаев дает заниженный результат. Возможно, это связано с ненадежностью экстраполяции зависимости  $\bar{C}_{\text{Cd}} - \bar{S}_{\text{уд}}$  при малом числе точек на кривой (опыт D15-4, пирит) или низкого коэффициента ее детерминации (опыт D15-5, пирротин). Но следует также учитывать, что из-за перекрытия термопиков погрешность определения структурной формы Cd методом ААСТВ составляет  $\sim \pm 30$  отн. %.

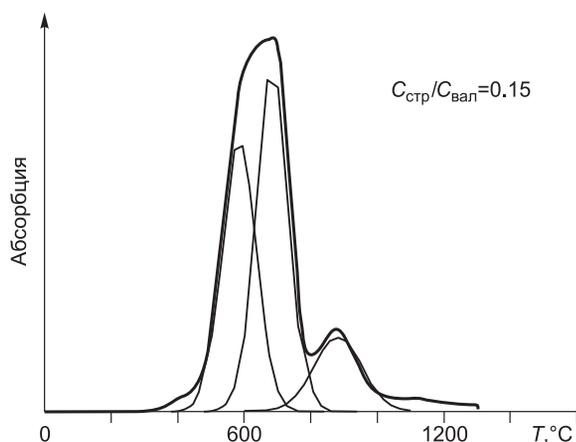
**Данные РФЭС.** Как указывалось выше, кондиционные кристаллы для этих исследований получены только в опыте D15-4. Обзорные спектры РФЭС показывают, что поверхность кристаллов содержит много углерода и кислорода, и травление в течение 0.5 ч не вызывает существенного снижения их концентраций. Поскольку кислород входит в состав поверхностных соединений, количественный анализ в

**Таблица 5. Содержания микроэлементов (Au, Cd) и Mn в кристаллах магнетита и пирротина, синтезированных в ассоциации с пиритом и гринокитом (опыт D15-4)**

Минерал	Au $\times 10^4$ , мас. %		Cd $\times 10^3$ , мас. %		Mn, мас. %	
	$\bar{C}_{\text{вал}}$	$\bar{C}_{\text{стр}} \pm \Delta$	$\bar{C}_{\text{вал}}$	$\bar{C}_{\text{стр}} \pm \Delta$	$\bar{C}_{\text{вал}}$	$\bar{C}_{\text{стр}} \pm \Delta$
Магнетит	23	$2.4 \pm 0.7$	22	$0.8 \pm 0.3$	6.4	$5.6 \pm 0.4$
	19 — 5*		19 — 5*		19 — 16*	
Пирротин	17	$4.0 \pm 1.3$	14	$1.6 \pm 0.3$	0.4	$0.32 \pm 0.04$
	20 — 6*		20 — 9*		20 — 10*	

Примечание. Для Mn размерная зависимость концентрации не наблюдается, для Au и Cd такая зависимость, возможно, есть, но объем выборки слишком мал для статистики размерных фракций.  $\bar{C}_{\text{стр}}$  — среднее содержание элемента в структуре.

\* Число кристаллов — начальная и конечная выборки по СВАДМ.



**Рис. 4. Кривая термовыхода Cd из магнетита (опыт D15-4).**

Структурная форма (последний пик) разрешается достаточно хорошо и составляет лишь небольшую долю валового содержания элемента. Первый пик аппроксимируется дублетом, отвечающим двум поверхностным формам — сорбционной и элементу в составе НФ. Указана массовая доля структурной формы.

таких условиях затруднителен. К тому же кристаллы могут испытывать взаимное заражение, т.е. содержать на поверхности включения сосуществующих фаз. Все это заставляет нас ограничиться анализом форм нахождения элементов и обсуждать в количественном аспекте только их соотношения. При рассмотрении данных табл. 7 будем также иметь в виду, что вблизи пика  $Cd3d_{5/2}$  находятся пики N1s соединений азота. Положение пика Cd было предметом специального исследования [Таусон, 2003]. Некоторый вклад в него пиков N в форме таких соединений, как  $CN^-$ ,  $NH_4Cl$ , возможно, механической примеси TiN, не исключен, поскольку Cd является примесным компонентом и интенсивность его пика невелика. В отношении примеси органики на пирротине, которая устанавливается по появлению пиков O1s и  $S2p_{3/2}$  при более высоких энергиях связи по сравнению с другими формами этих элементов, следует принять во внимание разъяснения, сделанные в работе [Таусон и др., 2012]. Они сводятся к возможности заражения поверхности кристаллов органикой после разгерметизации вкладыша. С учетом данных обстоятельств проведем краткий анализ состояний элементов, т.е. их валентных форм, а также химических частиц и соединений, в которых они присутствуют на поверхности, по результатам обработки спектров РФЭС (см. табл. 7, заряды анионных форм для упрощения записи опущены).

Поверхность магнетита содержит довольно много оксидных соединений Mn (II), (III), (IV), о чем говорит высокое атомное отношение Mn/Fe = 1.8, которое понижается после травления в 2 раза. По-видимому, этот внешний поверхностный слой содержит и повышенное количество Cd (связанного как с кислородом, так и с серой), так как отношение Cd/Fe заметно уменьшается после травления. Кислород присутствует в трех формах —  $O^{2-}$ ,  $OH^-$  и адсорбированной  $H_2O$ . Эти же формы O наблюдаются и в других минералах ассоциации. В случае пирротина дополнительно появляется форма с более высокой  $E_{св}$  (см. выше). Интересен факт присутствия на поверхности магнетита полисульфидной серы и пиритового железа с энергией связи  $Fe2p_{3/2}$  707.3 эВ. Механическое загрязнение поверхности магнетита мелкими кристалликами пирита вполне реально, несмотря на то, что кристаллы отбирали очень тщательно. Но существует альтернатива такому объяснению, состоящая в явлении соответствия форм нахождения химических компонентов на поверхности сосуществующих минералов [Таусон, 2009]. Наиболее четко оно выражено в случае пирита и пирротина. Первый содержит пирритоподобную неавтономную фазу [Таусон и др., 2008] и пики ~ 710 эВ ( $Fe2p_{3/2}$ ) и ~ 160 эВ ( $S2p_{3/2}$ ), характерные для пирротина, а второй, соответственно, пики ~ 707 эВ и ~ 162 эВ, отвечающие пириту. Это не может быть объяснено взаимным загрязнением фаз, поскольку при травлении отношение S/S<sub>2</sub> изменяется мало, а в пирротине даже понижается (см. табл. 7). Последнее, вероятно, объясняется недостаточным временем травления и неодно-

**Таблица 6. Сопоставление результатов определения структурной формы кадмия методами СВАДМ и ААСТВ**

Номер опыта	Минерал	Содержание структурной примеси Cd, мас. % × 10 <sup>3</sup>			
		СВАДМ			ААСТВ*
		I	II	III	
D15-4	Пирит	2.7 ± 0.8	—	0.2	1.3
	Пирротин	1.6 ± 0.3	—	—	2.4
	Магнетит	0.8 ± 0.3	—	—	0.7
D15-5	Пирит	4.3 ± 0.8	6.6 ± 3.5	3.1	5.0
	Пирротин	1.2 ± 0.2	1.3 ± 0.5	0.7	1.9
	Магнетит	0.7 ± 0.2	0.9 ± 0.5	0.3	1.2

Примечание. I—III — три версии СВАДМ см. в тексте. Прочерк — элемент не определялся данным вариантом метода.

\* Среднее по двум параллельным определениям, воспроизводимость ±30 отн. %.

Таблица 7.

**Данные РФЭС сосуществующих минералов опыта D15-4 до  
и после травления ионами Ar<sup>+</sup> в течение 0.5 ч**

Минерал	Фотоэлектронный пик	$E_{св.}$ , эВ	Полуширина, эВ	Отнесение пика
Магнетит	Fe2p <sub>3/2</sub>	708.3	2.3	Fe(II) — O
		710.8	2.5	Fe(III) — O
		711.3	4.0	Fe(II) — SO <sub>3</sub>
	Mn2p <sub>3/2</sub>	639.1	3.5	Mn(II) — O <sub>нов</sub> *
		640.8	2.7	Mn(II) — O, S
		642.8	3.8	Mn(IV) — O
	Cd3d <sub>5/2</sub>	403.4	3.3	Cd(II) — O <sub>нов</sub> *
		405.3	4.0	Cd(II) — S
	S2p <sub>3/2</sub>	163.8	2.6	S <sub>n</sub>
		167.5	3.0	SO <sub>3</sub>
170.6		3.0	H <sub>2</sub> S <sub>адс</sub>	
O1s	529.0	3.6	O	
	531.9	4.0	OH	
	533.9	3.9	H <sub>2</sub> O <sub>адс</sub>	
Mn/Fe = 1.8, Cd/Fe = 0.1				
Магнетит (травл.)	Fe2p <sub>3/2</sub>	707.3	2.5	Fe(II) — O, Fe(II) — S <sub>2</sub>
		710.4	2.5	Fe(III) — O, Fe(II) — S
		712.1	4.0	Fe(II) — SO <sub>3</sub>
	Mn2p <sub>3/2</sub>	638.3	3.5	Mn(II) — O <sub>нов</sub> *
		640.1	2.9	Mn(II) — O, S; MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
		641.9	2.5	Mn(III) — O
	Cd3d <sub>5/2</sub>	403.8	2.1	Cd(II) — O <sub>нов</sub> *
		405.3	2.3	Cd(II) — S
	S2p <sub>3/2</sub>	163.3	3.0	S <sub>2</sub>
		166.8	2.6	SO <sub>3</sub>
O1s		528.4	3.4	O
	531.3	4.0	OH	
	533.7	4.0	H <sub>2</sub> O <sub>адс</sub>	
Mn/Fe = 0.9, Cd/Fe = 0.02				
Пирит	Fe2p <sub>3/2</sub>	706.7	3.1	Fe(II) — S <sub>2</sub>
		710.2	4.0	Fe(II) — S, Fe(II,III) — O
		712.9	2.7	Fe(III) — SO <sub>4</sub>
	Mn2p <sub>3/2</sub>	640.3	3.0	Mn(II) — S, O
		642.2	2.9	Mn(III) — O
		644.1	3.9	Mn(IV) — O
	Cd3d <sub>5/2</sub>	404.0	3.9	Cd(II) — O
	S2p <sub>3/2</sub>	160.4	3.0	S
		162.5	3.0	S <sub>2</sub>
		165.6	3.0	SO <sub>3</sub>
168.4		3.0	SO <sub>4</sub>	
O1s	529.7	3.5	O	
	531.9	4.0	OH	
	535.1	4.0	H <sub>2</sub> O <sub>адс</sub>	
Mn/Fe = 2.3, Cd/Fe = 0.1, S/S <sub>2</sub> = 1.3				
Пирит (травл.)	Fe2p <sub>3/2</sub>	707.5	3.8	Fe(II) — S <sub>2</sub>
		708.1	3.9	Fe(II) — S, O
		711.0	3.3	Fe(II) — SO <sub>3</sub>
	Mn2p <sub>3/2</sub>	640.0	3.4	Mn(II) — S, O
		642.1	2.6	Mn(III) — O
		644.1	2.3	Mn(IV) — O
	Cd3d <sub>5/2</sub>	403.8	4.0	Cd(II) — O
		407.8	3.9	CdCl <sub>2</sub> (?)
	S2p <sub>3/2</sub>	160.1	3.0	S
		162.3	3.0	S <sub>2</sub>
165.1		3.0	SO <sub>3</sub>	

Минерал	Фотоэлектронный пик	$E_{св.}$ , эВ	Полуширина, эВ	Отнесение пика
Пирит (травл.)	O1s	528.5	3.7	O
		531.2	4.0	OH
		533.8	3.9	H <sub>2</sub> O <sub>адс</sub>
Mn/Fe = 0.5, Cd/Fe = 0.1, S/S <sub>2</sub> = 1.6				
Пирротин	Fe2p <sub>3/2</sub>	706.9	2.9	Fe(II) — S <sub>2</sub>
		709.3	3.2	Fe(II) — S
		711.6	4.0	Fe(II) — SO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub>
	Mn2p <sub>3/2</sub>	640.0	3.4	Mn(II) — S, O
		641.6	3.5	Mn(III) — O
		642.2	4.0	Mn(IV) — O
	Cd3d <sub>5/2</sub>	404.3	2.4	Cd(II) — S, O
	S2p <sub>3/2</sub>	160.0	2.7	S
		162.9	3.0	S <sub>2</sub>
		165.8	3.0	SO <sub>3</sub>
		168.6	3.0	SO <sub>4</sub>
		172.5	3.0	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO (?)
	O1s	530.0	3.3	O
		532.0	3.9	OH
		534.2	3.4	H <sub>2</sub> O <sub>адс</sub>
536.3		2.4	O — C <sub>орг</sub> **	
Mn/Fe = 0.9, Cd/Fe = 0.2, S/S <sub>2</sub> = 1.7				
Пирротин (травл.)	Fe2p <sub>3/2</sub>	707.3	4.0	Fe(II) — S <sub>2</sub>
		710.0	2.9	Fe(II) — S
		711.6	2.3	Fe(II) — SO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub>
	Mn2p <sub>3/2</sub>	638.3	2.0	Mn(II) — O <sub>нов</sub> * (?)
		639.9	2.9	Mn(II) — S, O
		641.8	2.4	Mn(III) — O
	Cd3d <sub>5/2</sub>	404.6	2.7	Cd(II) — S, O
	S2p <sub>3/2</sub>	159.1	3.0	S
		161.4	3.0	S <sub>2</sub>
		164.7	3.0	SO <sub>3</sub>
		168.1	3.0	SO <sub>4</sub>
		173.7	3.0	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO (?)
	O1s	528.9	2.3	O
		530.9	3.2	OH
		533.1	4.0	H <sub>2</sub> O <sub>адс</sub>
535.7		3.0	O — C <sub>орг</sub> **	
Mn/Fe = 1.1, Cd/Fe = 0.5, S/S <sub>2</sub> = 0.8				

\* В поверхностном (мономолекулярном) слое, где энергии связи понижены.

\*\* Кислород в составе органических соединений.

родностью рельефа протравливаемой поверхности, состоящей из граней кристаллов неодинакового (хотя и близкого) размера.

На поверхности кристаллов пирита соединения Mn присутствуют в трех валентных формах, по-видимому, связанных с кислородом. Точнее определить трудно, поскольку энергии связи Mn2p<sub>3/2</sub> для оксида, сульфида Mn и марганцевых шпинелей очень близки. Марганца на поверхности примерно в 2 раза больше, чем железа; после травления это соотношение меняется на обратное. Таким образом, Mn сильно концентрируется на поверхности пирита, что объясняет высокодетерминированную зависимость (I) (см. рис. 2, в). Отношение Cd/Fe на поверхности многократно превосходит таковое в объеме, что также согласуется с фактом поверхностного концентрирования Cd пиритом (см. рис. 2, б; табл. 3). Характерно, что кадмий на пирите, судя по энергии связи Cd3d<sub>5/2</sub>, ближе к оксидной форме, чем к сульфидной. Это наводит на мысль о том, что в присутствии магнетита НФ на пирите имеет более сложный химический состав по сравнению с базовым составом Fe [S, S<sub>2</sub>, S<sub>n</sub>] [Таусон и др., 2008] и включает суль-

Таблица 8. Характеристики морфологии поверхности кристаллов сосуществующих пирротина, пирита и магнетита по данным АСМ

Минерал	Номер опыта	Число промер. сканов	Параметры поверхности, нм*		
			Среднеквадр. шероховатость	Размеры по латерали (XY)	Высота (Z)
Пирротин	D15-4	4	$\frac{40-100}{60}$	$\frac{400-1100}{650}$	$\frac{60-300}{140}$
	D15-5	3	$\frac{6-10}{8}$	$\frac{100-600}{320}$	$\frac{7-90}{30}$
Пирит	D15-4	4	$\frac{130-360}{250}$	$\frac{400-2000}{850}$	$\frac{100-900}{420}$
	D15-5	3	$\frac{100-170}{130}$	$\frac{200-700}{430}$	$\frac{20-100}{50}$
Магнетит	D15-4	5	$\frac{5-17}{10}$	$\frac{50-500}{220}$	$\frac{3-50}{20}$
	D15-5	4	$\frac{5-10}{7}$	$\frac{200-600}{370}$	$\frac{20-100}{50}$

\* Над чертой — значение от – до, под чертой — среднее.

Таблица 9. Сопоставление результатов различных вариантов обработки данных по методу СВАДМ для выделения структурной составляющей МЭ (опыт D15-5, представительность выборок — 55—60 кристаллов)

Минерал	Содержания микроэлементов, мас. %								
	Au × 10 <sup>4</sup>			Cd × 10 <sup>3</sup>			Mn × 10 <sup>2</sup>		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Пирит	25 ± 4	17 ± 9	7.3	4.3 ± 0.8	6.6 ± 3.5	3.1	16 ± 4	42 ± 11	*
Магнетит	4.7 ± 1.1	4.0 ± 1.2	0.1	0.7 ± 0.2	0.9 ± 0.5	0.3	Макрокомпонент**		
Пирротин	3.2 ± 0.7	2.9 ± 0.9	0.4	1.2 ± 0.2	1.3 ± 0.5	0.7	63 ± 2*		

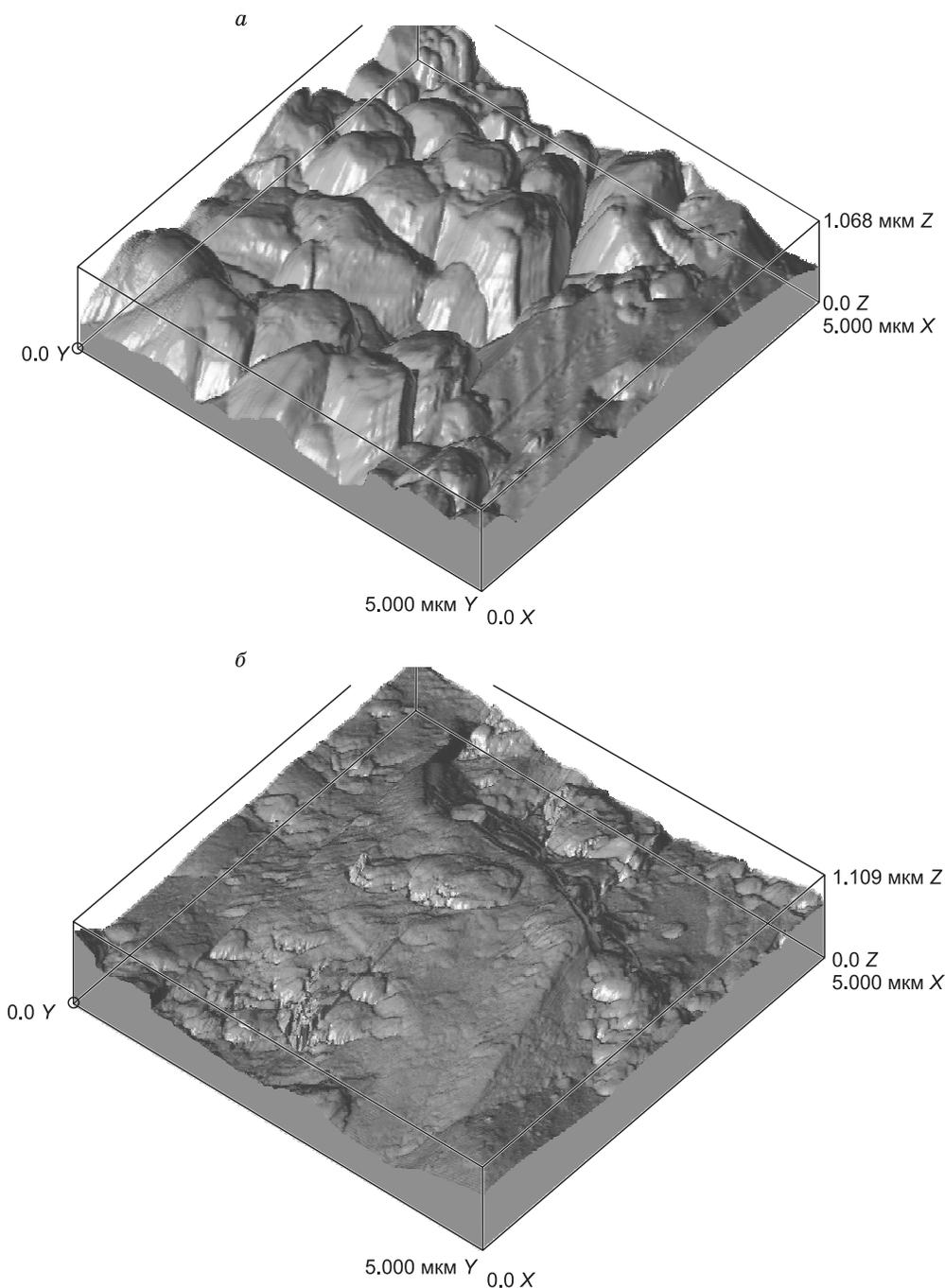
Примечание. I — стандартная процедура СВАДМ: обработка ~1/3 наименьших значений по 30%-му критерию; II — по данным для наиболее крупной фракции (критерий +1σ); III — экстраполяция к  $\bar{S}_{уд} = 0$ .

\* Размерная зависимость концентрации МЭ не обнаружена.

\*\* 10.2 ± 0.2 мас. %, по данным анализа 58 кристаллов ОСКО = 10.6 %.

фокси-анионы  $SO_3^{2-}$  и  $SO_4^{2-}$ , что также типично для поверхности пирротина (см. табл. 7). Марганец на пирротине находится в тех же валентных формах, что и на пирите, отношение Mn/Fe близко к единице. В пирротине Mn является совместимым элементом, поэтому, несмотря на явное поверхностное обогащение, по данным РФЭС, метод СВАДМ не выявляет размерной зависимости его концентрации, как и для магнетита ( $\bar{C}_{вал} \cong C_{стр}$ , см. табл. 5). При достаточно высокой и равномерно распределенной концентрации примеси в объеме вклад поверхностной составляющей при анализе всего кристалла пренебрежимо мал. Что касается Cd, то его аккумуляция в поверхности всех трех минералов подтверждается обоими методами ( $\bar{C}_{вал} \gg C_{стр}$ , см. табл. 3, 5). То же можно сказать и о золоте, но только по данным статистики анализа монокристаллов (см. табл. 3, 5). Пики Au в спектрах РФЭС надежно не зафиксированы, отмечалось лишь повышение фона в области пиков Au4f. Следует учитывать, что линия 3s обильного Mn (83 эВ) очень близка к Au 4f<sub>7/2</sub> (84.0 эВ), самой интенсивной диагностической линии в РФЭС-спектре золота.

**Данные АСМ.** В табл. 8 сравниваются характеристики поверхности кристаллов из опытов D15-4 и D15-5. Они отличаются друг от друга в основном содержаниями Mn, которые составляют соответственно 5.6 и 10.2 (магнетит, структурная примесь), 0.32 и 0.63 (пирротин, структурная примесь) и 0.15 и 0.51 мас. % (пирит, валовое содержание). Наибольшее развитие поверхностные нанофазы получают в случае пирита опыта D15-4, для которого среднеквадратичная шероховатость поверхности в среднем составляет 250 нм, а высота объектов 420 нм. Это значительно больше, чем для более марганцовистого обр. D15-5. Типичные сканы сравниваются на рис. 5. Несколько меньшее развитие поверхностные нано-

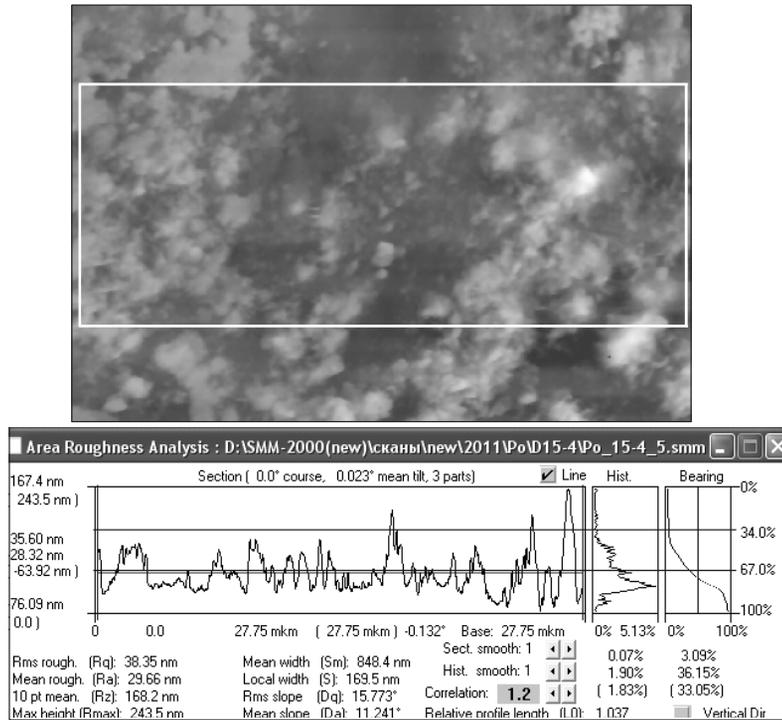


**Рис. 5. 3D-изображения в АСМ поверхности кристаллов пирита из опытов D15-4 (а) и D15-5 (б).**

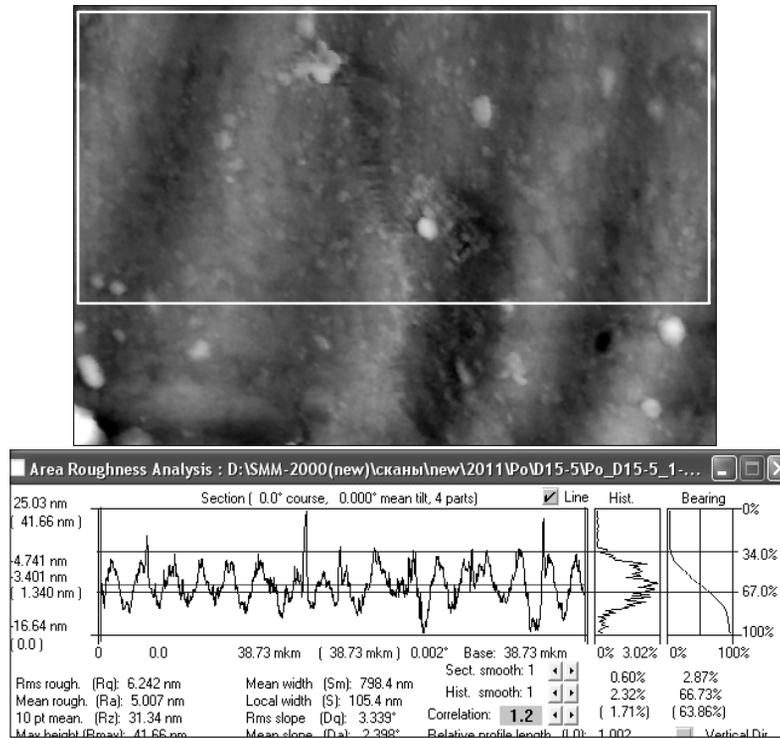
Размеры сканов по  $XY$   $5 \times 5$  мкм, по  $Z \cong 1.1$  мкм.

фазы получают на пирротине. В этом случае характеристики более и менее марганцевистой пробы различаются еще сильнее: в среднем шероховатость уменьшается от 60 до 8 нм, высота объектов со 140 до 30 нм (см. табл. 8). Типичный пример разной степени развития НФ представлен на рис. 6, где сравниваются 2D-изображения поверхностей кристаллов пирротина в АСМ. Шероховатость поверхности на выделенных участках различается примерно в 6 раз. Явно прослеживаемая закономерность снижения размерных характеристик НФ для минералов с более высоким содержанием Mn полностью согласуется с сопутствующим уменьшением поверхностного концентрирования микропримесей Au и Cd (см. рис. 2, 3, табл. 3—5). Однако из этой закономерности, судя по данным АСМ (см. табл. 8), выпадает магнетит, для которого ранее было продемонстрировано отсутствие каких-либо поверхностных фазовых образова-

*a*

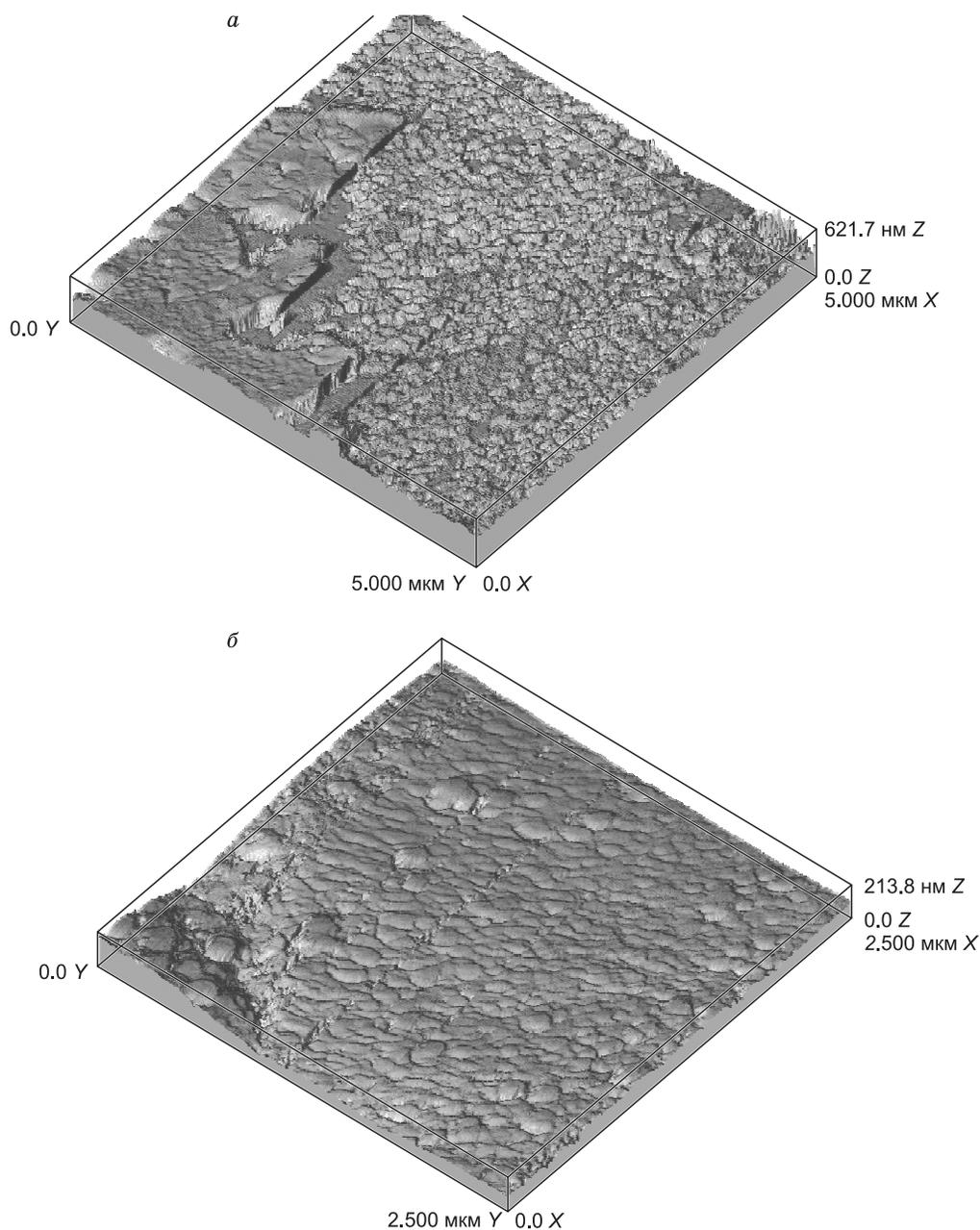


*б*



**Рис. 6. 2D-изображения поверхности кристаллов пирротина из опытов D15-4 (а) и D15-5 (б).**

Размеры сканов:  $10 \times 10 \times 0.39$  мкм (а) и  $10.4 \times 10.4 \times 0.15$  мкм (б). Крупная «барханная» структура на нижнем скане — фрагмент спирали роста.



**Рис. 7. 3D-изображения в АСМ поверхности кристаллов магнетита из опытов D15-4 (а) и D15-5 (б).**

Размеры сканов  $5 \times 5 \times 0.62$  мкм (а),  $2.5 \times 2.5 \times 0.21$  мкм (б).

ний при приближении к составу якобсита ( $MnFe_2O_4$ ) [Таусон и др., 2012]. Здесь следует учесть три обстоятельства. Во-первых, хотя поверхностные структуры на более марганцовистом магнетите несколько крупнее, размещены они менее плотно, чем на магнетите из опыта D15-4. Во-вторых, меняется тип наноструктуры (рис. 7). Если в менее марганцовистом D15-4 поверхностная наноструктура имеет зернистый характер и состоит из частиц различной формы (см. рис. 7, а), то в более марганцовистом D15-5 выявляется однородная доменная структура типа холм-долина (см. рис. 7, б). Возможно, именно с этим связано то обстоятельство, что поверхность магнетита продолжает улавливать золото, хотя уже практически не концентрирует кадмий (см. рис. 3, а). Наконец, в-третьих, содержание Mn в магнетите все же заметно ниже, чем оно было в цитированной выше работе, а система гораздо сложнее, что способствует образованию НФ [Таусон и др., 2008].

Таблица 10. Коэффициенты распределения элементов-примесей (Au, Cd, Mn) между сосуществующими минералами (пирит, пирротин, магнетит) и гидротермальным раствором 10%-го хлорида аммония при 450 °С и давлении 1 кбар

Коэффициент распределения	Номер опыта	Пирит			Пирротин			Магнетит		
		Au	Cd	Mn	Au	Cd	Mn	Au	Cd	Mn
$D_{\text{вал}}$	D15-4	188	1	0.04	20	0.4	0.1	27	0.6	1.6
	D15-5	48	12	0.13	11.6	0.97	0.16	24	6	2.6
$D_{\text{стр I}}$	D15-4	29	0.08	0.016	4.8	0.04	0.08	2.9	0.02	1.5
	D15-5	24	0.28	0.042	3.1	0.077	0.16	4.5	0.04	2.6
$D_{\text{стр III}}$	D15-4	1.2	0.013	0.002	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
	D15-5	7.1	0.2	Не опр.	0.39	0.045	»	0.1	0.02	»
$D_{\text{вал}} / D_{\text{стр I}}$	D15-4	6.5	12	2.5	4.2	10	1.2	9.3	30	1.1
	D15-5	2	43	3.1	3.7	12.6	1	6.0	150	1
$D_{\text{вал}} / D_{\text{стр III}}$	D15-4	157	77	20	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
	D15-5	6.8	60	Не опр.	30	21.6	»	240	300	»

Примечание. Здесь и в табл. 11 — при расчетах  $D$  концентрации выражались в мас. %;  $D_{\text{вал}}$  — валовой коэффициент.  $D_{\text{стр I}}$  — оценка по стандартной процедуре СВАДМ версии I,  $D_{\text{стр III}}$  — в версии III с использованием экстраполяции к  $\bar{S}_{\text{уд}} = 0$ . Не опр. — не определено из-за отсутствия размерной зависимости или недостаточной представительности данных.

Таблица 11. Коэффициенты распределения Au, Cd и Mn между сосуществующими твердыми фазами — пиритом, пирротинном и магнетитом при 450 °С и 1 кбар

Минеральная пара	Номер опыта	Au			Cd			Mn	
		$D_{\text{вал}}$	$D_{\text{стр I}}$	$D_{\text{стр III}}$	$D_{\text{вал}}$	$D_{\text{стр I}}$	$D_{\text{стр III}}$	$D_{\text{вал}}$	$D_{\text{стр I}}$
Пирит/пирротин	D15-4	9.3	6	Не опр.	2.5	1.7	Не опр.	0.38	0.21
	D15-5	4.1	7.8	18	12	3.6	4.4	0.81	0.25
Пирит/магнетит	D15-4	6.9	10	Не опр.	1.6	3.4	Не опр.	0.023	0.012
	D15-5	2	5.3	73	2	6.1	10	0.05	0.016
Магнетит/пирротин	D15-4	1.3	0.6	Не опр.	1.6	0.5	Не опр.	16.5	17.5
	D15-5	2.1	1.5	0.2	6	0.6	0.4	16.2	15.6

**Коэффициенты распределения элементов-примесей.** Сопоставление результатов анализа по различным вариантам метода СВАДМ на больших выборках (опыт D15-5) проведено в табл. 9. Удовлетворительное согласие данных отмечается для Cd, хотя результат версии III в случае магнетита и пирротина выглядит заниженным, если сравнивать с прямым методом ААСТВ (см. табл. 6). Впрочем, как уже говорилось выше, для пирротина размерная зависимость плохо детерминирована и, возможно, вообще отсутствует (см. рис. 3, б). В случае Au, мало входящего в минералы ассоциации, результаты вариантов I (II) и III для магнетита и пирротина различаются примерно на порядок. При вычислении коэффициентов распределения мы ориентировались на версии I и III. Хотя II, в принципе, должна быть точнее, чем I, но в нашем случае выборки относительно крупных кристаллов были недостаточно представительны. Впрочем, результаты этих вариантов в большинстве случаев отличаются мало. Рассчитанные значения коэффициента распределения ( $D$ ) между кристаллами фаз и гидротермальным раствором представлены в табл. 10. Как видно из этой таблицы, во всех случаях, кроме Mn в пирротине и магнетите,  $D_{\text{вал}}$  превышает  $D_{\text{стр}}$  по меньшей мере в несколько раз, а иногда и на 1—2 порядка величины (особенно  $D_{\text{III}}$ ). Коэффициенты распределения элементов между минералами ассоциации приведены в табл. 11. Только в случае Mn в паре магнетит—пирротин могут быть приняты валовые коэффициенты распределения (например, при калибровке геотермометра). Однако это как раз тот случай, когда примеси не являются микроэлементами в обычном понимании этого термина (< 0.1 % в структуре минерала).

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Широкое применение в последнее время высокочувствительных аналитических методов (ICP-MS, ICP-AES, SIMS и др.) требует четкого понимания того, где именно находится данный примесный элемент и в результате каких процессов он там оказался. Это тем более важно при анализе коэффициентов распределения, на которых основываются заключения о величинах физико-химических параметров и

содержаний элементов в минералообразующих средах. В самом общем виде коэффициент распределения можно представить двумя слагаемыми:  $D = f^V D^V + f^S D^S$ , где  $D^V$  — объемный,  $D^S$  — поверхностный коэффициент распределения,  $f^V$  и  $f^S$  — соответственно массовые доли вещества кристалла в объеме и в поверхностном слое, где находятся наноразмерные (в том числе неавтономные) фазы. Последние не определяются стандартными методами рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии, поскольку располагаются в поверхностном слое толщиной менее 500 нм. Таким образом, коэффициент распределения имеет двойственную природу. При очень низких концентрациях МЭ поверхностную форму приходится учитывать и для относительно крупных кристаллов фаз, поскольку их поверхности, как правило, обладают шероховатостью. Реальная площадь поверхности может на порядок превосходить видимую, т.е. геометрическую [Торхов и др., 2009]. При изучении распределения Au между минералами (пирит, магнетит) и гидротермальным раствором было показано, что  $D^S_{Au} = 0.05—0.14$  (пирит) и  $0.3—1.0$  (магнетит), тогда как  $D^S_{Au} = 170—310$  (пирит) и  $1930—4290$  (магнетит) [Таусон и др., 2011, 2012]. Это приводит к увеличению валового коэффициента распределения Au примерно на порядок величины. Упомянутые данные получены в системах с одной минеральной фазой и находят полное подтверждение в настоящей работе на примере многофазной системы. Причина этого явления состоит главным образом в поглощении МЭ поверхностными неавтономными фазами. В подтверждение такого объяснения данные РФЭС (см. табл. 7) показывают, что имеет место индуцирование соответственных состояний химических форм компонентов в сосуществующих неавтономных фазах как следствие выполнения принципа непрерывности фазообразования на минеральных поверхностях [Таусон, 2009]. Это не может быть следствием адсорбции одних и тех же частиц, поскольку тогда такое соответствие не сохранялось бы после травления поверхности. По той же причине данное явление нельзя считать обязанным взаимной контаминации поверхностей сосуществующих фаз.

В совместно образовавшихся пирите, пирротине и магнетите каждый из примесных элементов (Au, Cd, Mn) формирует три моды распределения концентраций, соответствующие трем основным формам нахождения в минерале (см. табл. 2) — структурной, поверхностной и фазовой (включения собственных фаз МЭ). Исключение представляет Mn в пирротине и магнетите, где этот элемент обладает широким изоморфизмом. НФ максимально развита на пирите, и для него наиболее отчетливо проявляются зависимости концентрации элементов (Au, Cd, Mn) от размера кристалла или удельной поверхности среднего кристалла в выборке. Степень развития НФ зависит от химической обстановки в системе: при более высоком содержании Mn количество вещества в НФ уменьшается за счет снижения их размерных характеристик (пирит, пирротин) либо по причине изменения морфологии и степени покрытия ими поверхности (магнетит). Это приводит к значительному снижению эффекта улавливания МЭ поверхностью кристаллов и обосновывает возможность получения истинных коэффициентов распределения без привлечения трудоемкого и не всегда применимого метода экстраполяции к нулевой удельной поверхности. Такая ситуация выражалась в появлении двух близких по средним содержаниям элемента низких мод распределения Cd в пирротине и магнетите (см. табл. 2), по-видимому, связанных со структурной примесью и со слабо развитой НФ-формой.

Результаты по содержаниям примесных элементов позволяют сделать вывод, что вариант II метода СВАДМ, использующий данные для наиболее крупной фракции, является перспективным, но выборки для него должны быть представительными (не менее 15—20 кристаллов). Версия III СВАДМ, использующая экстраполяцию к нулевой удельной поверхности среднего кристалла, несколько занижает результаты (в сравнении с прямым методом определения структурной формы) и, по-видимому, требует для своего применения более широкого интервала размеров и большего числа точек на кривых, что сопряжено со значительными затратами времени и не всегда возможно в принципе. Имея в виду сказанное, следует относиться к полученным данным по содержаниям элементов в различных формах с определенной осторожностью. Тем не менее можно сделать следующие оценки предела вхождения Cd в минералы ассоциации при 450 °C и давлении 1 кбар (г/т): пирит —  $40 \pm 10$ , магнетит —  $10 \pm 3$ , пирротин состава  $Fe_{0.88}S$  —  $15 \pm 4$ . Что касается Au, то здесь интерес вызывает повышение содержания его структурной формы в пирите при более высокой концентрации марганца, с 1 (опыт D15-4) до 7.3 г/т (опыт D15-5), при установленном предельном содержании Au в чистом пирите 3 г/т [Таусон, 1999]. Возможно, здесь имеет место гетеровалентный изоморфизм  $2Fe^{2+} = Mn^{3+} + Au^+$ . Согласно табл. 7, Mn(III) обнаруживается в спектре РФЭС пирита. Не исключено, что некоторое его количество может находиться не только на поверхности, но и объеме кристаллов. Полученные результаты могут также иметь отношение к образованию в природных условиях микроминералов сульфидов золота и серебра. Гипергенные сульфиды Au и Ag могут формироваться в относительно сухих системах под воздействием низкоплотной газовой фазы сольфатар [Савва и др., 2012], что имеет экспериментальное подтверждение [Пальянова и др., 2012]. Но для гипогенных сульфидов такой механизм едва ли приемлем, и в этом случае может быть рассмотрен сброс Au и Ag, входящих в состав сульфидных НФ, на дефекты поверхности ее

сопряжения с матричным кристаллом при изменении физико-химических условий. Таким же образом могут образовываться микро- и наночастицы самородных золота и серебра.

В отношении коэффициентов распределения кристалл—флюид интересно заметить, что несовместимость некоторых элементов проявляется только в отношении их структурных форм, а не для валовых содержаний (см. табл. 10). Наиболее четко это видно по поведению Cd в пирите и магнетите, отчасти в пирротине. Следует еще раз подчеркнуть условность понятий совместимых и несовместимых элементов, на что мы ранее уже обращали внимание [Таусон, 2005]. В целом для изученных микроэлементов (т.е. за исключением Mn в магнетите и пирротине) валовые коэффициенты распределения значительно превышают таковые для структурных форм и поэтому не могут использоваться для оценки содержаний элементов во флюидной фазе. Подобный вывод, но уже в отношении коэффициентов твердофазного распределения, может быть сделан и на основании данных табл. 11. Однако в этом случае может возникнуть иллюзия близости  $D_{\text{вал}}$  и  $D_{\text{стр}}$ , как иногда видно из данных этой таблицы. Причина в том, что  $D_{\text{вал}}$  может быть сильно завышен по сравнению с  $D_{\text{стр}}$  для обеих минералов пары, но примерно в равной степени. Судя по данным (см. табл. 11), система магнетит—пирротин является перспективной для разработки геохимических индикаторов, основанных на коэффициентах межфазного распределения Mn, Cd и Au.

## ВЫВОДЫ

1. Выполнены эксперименты по синтезу ассоциации пирит—пирротин—магнетит—гринокит в присутствии Au и Mn в гидротермальных условиях при температуре 450 °С и давлении 1 кбар с использованием внутреннего пробоотбора. Полученные кристаллы изучены методами статистических выборок аналитических данных для монокристаллов, атомно-абсорбционной спектроскопии термовыхода элемента, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, атомно-силовой микроскопии.

2. Сопоставление трех версий метода СВАДМ и прямого метода определения структурной формы кадмия (ААСТВ) показало удовлетворительную сходимость результатов. Получены следующие оценки пределов вхождения Cd в минералы ассоциации: пирит —  $40 \pm 10$ , магнетит —  $10 \pm 3$ , пирротин состава  $\text{Fe}_{0.88}\text{S}$  —  $15 \pm 4$  г/т.

3. Версия II метода СВАДМ, использующая данные для наиболее крупной фракции, является перспективной, но выборки для нее должны быть представлены не менее чем 15—20 кристаллами. Версия III СВАДМ, включающая экстраполяцию к нулевой удельной поверхности среднего кристалла, требует для своего применения широкого интервала размеров кристаллов и большого числа размерных фракций.

4. Зависимость содержания микроэлементов (Au, Cd) от размера кристалла в пробе или удельной поверхности среднего кристалла в размерной выборке обусловлена присутствием на поверхности неавтономных фаз, поглощающих МЭ. Наличие таких фаз подтверждается методами РФЭС и АСМ.

5. Степень развития НФ зависит от химической обстановки в системе: при более высоком содержании Mn количество вещества в НФ уменьшается за счет снижения их размерных характеристик (пирит, пирротин) либо изменения морфологии и степени покрытия ими поверхности (магнетит). Это приводит к значительному снижению эффекта улавливания МЭ поверхностью кристаллов и обосновывает возможность получения истинных коэффициентов распределения.

6. Валовые коэффициенты распределения микроэлементов (Au, Cd) между кристаллами и флюидной фазой значительно превышают таковые для структурных форм и поэтому не могут использоваться для определения содержаний элементов во флюидной фазе. Несовместимость некоторых элементов проявляется только в отношении их структурных форм, а не для валовых содержаний. Это указывает на условность понятий совместимых и несовместимых элементов.

7. Предел вхождения Au в пирит существенно возрастает в присутствии повышенного содержания Mn (более чем в 2 раза по сравнению с чистым пиритом), по-видимому, вследствие проявления изоморфного замещения  $2\text{Fe}^{2+} = \text{Mn}^{3+} + \text{Au}^+$ .

8. Система магнетит—пирротин перспективна для разработки геохимических индикаторов, основанных на коэффициентах межфазного распределения Mn, Cd и Au.

Авторы признательны Ю.В. Щеголькову за съемку спектров РФЭС, Т.М. Пастушковой и Е.В. Савенковой за участие в аналитической части работы, О.Т. Сопиной и В.Г. Юрьевой за тщательный отбор монофракций.

Работа поддерживается РФФИ (гранты 12-05-00144, 10-05-00473) и СО РАН (интеграционный проект ОНЗ-5.1).

## ЛИТЕРАТУРА

- Акимов В.В., Таусон В.Л.** Концентрирование микроэлементов блочными и мелкозернистыми кристаллами минералов: экспериментальные наблюдения // *Геохимия*, 2003, № 11, с. 1201—1210.
- Александров И.В.** К геохимии редких и рудных элементов в гранитоидах. М., Наука, 1980, 200 с.
- Икорникова Н.Ю., Егоров В.М., Васенин А.Р.** Экспериментальные РТРС-диаграммы водных растворов хлорида аммония // *Докл. АН СССР*, 1970, т. 192, № 2, с. 407—409.
- Пальянова Г.А., Кох К.А., Сереткин Ю.В.** Сульфидные и самородные формы золота и серебра в системе Fe—Au—Ag—S // *Геология и геофизика*, 2012, т. 53 (4), с. 450—460.
- Савва Н.Е., Пальянова Г.А., Бянкин М.А.** К проблеме генезиса сульфидов и селенидов золота и серебра на месторождении Купол (Чукотка, Россия) // *Геология и геофизика*, 2012, т. 53 (5), с. 597—609.
- Таусон В.Л.** Проблема фазового соответствия реальных кристаллов в минеральных системах // *Минералогия. Доклады советских геологов на 28-й сессии МГК*. М., Наука, 1989, с. 77—84.
- Таусон В.Л.** Спектроскопическое исследование поверхности кристаллов стехиометрического пиритина, полученного в присутствии примеси кадмия в гидротермальных условиях // *Геология и геофизика*, 2003, т. 44 (9), с. 867—871.
- Таусон В.Л.** Систематика процессов поглощения рассеянных элементов реальными кристаллами минералов // *Геохимия*, 2005, № 2, с. 213—219.
- Таусон В.Л.** Принцип непрерывности фазообразования на минеральных поверхностях // *ДАН*, 2009, т. 425, № 5, с. 668—673.
- Таусон В.Л., Лустенберг Э.Е.** Количественное определение форм нахождения золота в минералах методом анализа статистических выборок аналитических данных // *Геохимия*, 2008, № 4, с. 459—464.
- Таусон В.Л., Пархоменко И.Ю., Меньшиков В.И.** Диагностика форм нахождения кадмия в минеральном веществе // *Геология и геофизика*, 1998, т. 39 (4), с. 469—474.
- 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., Лустенберг Э.Е., Липко С.В., Пархоменко И.Ю.** Типохимизм поверхности гидротермального пирита по данным электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. I. Синтетический пирит // *Геохимия*, 2008, № 6, с. 615—628.
- Таусон В.Л., Пастушкова Т.М., Бабкин Д.Н., Краснощекова Т.С., Лустенберг Э.Е.** Зависимость концентрации микроэлемента от размера кристалла в пробе // *Геология и геофизика*, 2010, т. 51 (7), с. 981—992.
- 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.
- Торхов Н.А., Божков В.Г., Ивонин И.В., Новиков В.А.** Определение фрактальной размерности поверхности эпитаксиального *n*-GaAs в локальном пределе // *Физика и техника полупроводников*, 2009, т. 43, № 1, с. 38—46.
- Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В.** Геохимия твердого тела. М., ГЕОС, 1997, 500 с.
- Romer R.L., Rötzer J.** The role of element distribution for dating of metamorphic minerals // *Eur. J. Miner.*, 2011, v. 23, p. 17—33.
- Tauson V.L.** Gold solubility in the common gold-bearing minerals: experimental evaluation and application to pyrite // *Eur. J. Miner.*, 1999, v. 11, № 6, p. 937—947.
- Tauson V.L., Parkhomenko I.Yu., Babkin D.N., Men'shikov V.I., Lustenberg E.E.** Cadmium and mercury uptake by galena crystals under hydrothermal growth: a spectroscopic and element thermo-release atomic absorption study // *Eur. J. Miner.*, 2005, v. 17, № 4, p. 599—610.
- Thomas J.B., Watson E.B., Spear F.S., Shemella P.T., Nayak S.K., Lanziritti A.** Titanite under pressure: the effect of pressure and temperature on the solubility of Ti in quartz // *Contr. Miner. Petrol.*, 2010, v. 160, p. 743—759.