

## ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ СУЛЬФИДА И АРСЕНИДА ПЛАТИНЫ

Плюснина Л. П., Лихойдов Г. Г., Щека Ж. А.  
 Дальневосточный геологический институт ДВО РАН  
[glikh@hotmail.com](mailto:glikh@hotmail.com)

**Ключевые слова:** куперит, сперрилит, концентрация Pt, 300-500°C, 1 кбар, граничные условия

Большое внимание привлекает в последнее время проблема вторичного обогащения пород платиной. Особый интерес представляет поведение Pt в сложных, близких к природным, гидротермальных системах. В этой связи мы изучили растворимость  $Pt_{мет}$  в хлоридных растворах при 300-500°C и  $P_{общ} = 1$  кбар. Источником Pt при растворении служила внутренняя поверхность ампулы. В ампулу помещали смесь минералов (200 мг) и хлоридный раствор (2-3 мл.), в соответствии с коэффициентом заполнения для данных PT-условий. Первоначально, в ходе опытов с пирит-пирротин-магнетитовой исходной ассоциацией, наблюдали спонтанную кристаллизацию куперита PtS (Coop), в виде налета черного цвета по стенкам ампул [1]. Валовая концентрация платины ( $Pt_{aq}$ ) в сосуществующих растворах измерялась, после их закалки и предварительной обработки, методом ICP AES в аналитическом центре ДВГИ (табл.).

### Концентрация платины (lgmPt) в закаленных растворах 0,1M HCl, $P_{общ} = 1$ кбар

Исходная ассоциация	300°C	400°C	Новообразования
Pu-Po-Mgt	-5,81	-5,47	PtS
APy*-Py-Mgt-As <sub>мет</sub>	-6,28	-6,15	PtAs <sub>2</sub>
APy-Ni-NiO-As <sub>мет</sub>	-6,78	-6,30	Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> , Ni <sub>11</sub> As <sub>8</sub> , Ni <sub>5</sub> As <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Ni-NiO-As <sub>мет</sub>	-7,08	-7,49	Ni <sub>5</sub> As <sub>2</sub>

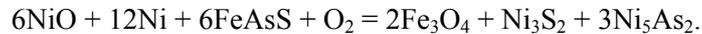
\* - арсениопирит

В связи с обычным присутствием на некоторых месторождениях благородных металлов арсениопирита и сперрилита в изученную систему был добавлен мышьяк. В этом случае использовалась ассоциация арсениопирит-пирротин-магнетит-металлический мышьяк, которая контролировала в ходе опытов активность мышьяка, летучесть кислорода и серы, pH среды. При 300 и 400°C наблюдали самопроизвольную кристаллизацию сперрилита PtAs<sub>2</sub> (Sper), так же в виде налета, но уже серого цвета. В этом случае Coop не фиксировался. Диагностика Sper выполнена с помощью рентгена методом Дебая и сканирующего электронного микроскопа. Среди короткопризматических и таблитчатых кристаллов Sper (длиной ~10 μm) спорадически фиксировался арсениопирит с примесью Pt (до 5% вес). Этому арсениопириту свойственно более высокое, в сравнении с исходным, отношение Fe/As. В сравнении с системой без As, концентрация  $Pt_{aq}$  в закаленных растворах оказалась ниже (табл.). Сведения о валовой концентрации Pt при гидротермальном синтезе в бессульфидной среде Sper [2] или в составе сложной системы с графитом [3] не приводились. Следует заметить, что состав синтезированного нами Sper характеризует примесь Fe до 1,61 и серы до 2,14 вес.%. Ранее, при экспериментальном исследовании системы Fe-Pt-Pd-As-S в диапазоне 470-800°C, было отмечено вхождение в Sper до 2,5 вес.% серы [4]. Наши результаты подтвердили вывод авторов этой работы о том, что содержание серы в Sper практически не зависит от температуры.

Кинетические кривые растворения Pt при кристаллизации Coop и Sper характеризует присутствие экстремального максимума [1]. Это обстоятельство позволяет описать механизм образования Coop и Sper в рамках теории активированного комплекса или переходного состояния. Сложный состав системы способствует в подобных случаях формированию промежуточных метастабильных комплексных соединений, координационная сфера которых включает несколько лигандов одновременно [5]. Последние диспропорционируют с течением времени, осаждавая твердые фазы по схеме:  $A + BC \rightarrow ABC \rightarrow AC + C\downarrow$ , где в нашем случае «C» - Coop или Sper. Максимум на кинетических кривых является следствием того, что скорость образования промежуточных метастабильных соединений со временем уменьшается, тогда, как ско-

рость распада растет. С увеличением температуры интенсивность процесса и выход  $Coop$  или  $Speg$  возрастают.

В присутствии ассоциации  $Ni-NiO-As_{мет}-APy$  ни  $Coop$ , ни  $Speg$  не появлялись. В продуктах опытов фиксировалось новообразование магнетита, хизлевудита ( $Ni_3S_2$ ), никельарсенида ( $Ni_5As_2$ ), маухерита ( $Ni_{11}As_8$ ) и налет металлического никеля на стенках платиновых ампул. При этом концентрация  $Pt_{aq}$  в закаленных растворах продолжала снижаться (табл.). Превращения в составе твердых фаз можно описать реакцией:



Систему без серы ( $Pt-Ni-As_{мет}-Cl-H_2O$ ) характеризуют минимальная концентрация  $Pt_{aq}$  в сосуществующих растворах (табл.). При этом  $Speg$  в продуктах опытов полностью отсутствует, отмечается новообразование арсенида никеля по реакции:  $4Ni + NiO + 2As = Ni_5As_2 + 0,5O_2$  и переотложение металлического  $Ni$  на стенки ампул. Это обстоятельство объясняется, скорее всего, крайне низкой, ниже порога формирования  $Speg$ , концентрацией  $Pt_{aq}$  в сосуществующих растворах.

Таким образом, показано, что в сложных гидротермальных системах, включающих  $As$  и  $Ni$ , растворимость платины крайне низка. Отсюда следует, что в изученных условиях при 300-500°C роль хлоридных комплексов платины ничтожна, что объясняет ее низкую валовую концентрацию, даже в растворах 0,1M  $HCl$ . Наибольшая концентрация  $Pt_{aq}$  отмечена в среде, сосуществующей с ассоциациями  $Pu-Po-Mgt$  или  $APu-Po-Mgt$ . В подобной обстановке и происходит спонтанная кристаллизация сульфида или арсенида платины из растворов. Измеренные в этих условиях величины  $Pt_{aq}$  можно считать пороговыми для появления  $Speg$  или  $Coop$  в гидротермальных условиях. Кроме того, в сульфидной среде с  $As$ , появление сперрилита из раствора возможно и при более низкой по сравнению с куперитом концентрации  $Pt_{aq}$ . В ходе опытов получил подтверждение факт вхождения заметных количеств  $Pt$  в арсениопирит.

*Работа выполнена в рамках совместного проекта СО и ДВО РАН 03-0-00-005*

#### Литература

1. Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г., Некрасов И.Я. Поведение платины в водной сульфидно-хлоридной среде при 300-500°C и 1 кбар // Докл. РАН. 2000. Т.370. №1. С.99-101.
2. Тихомирова В.И., Чичагов А.В. Гидротермальный синтез и кристаллография аурустибита ( $AuSb_2$ ), сперрилита ( $PtAs_2$ ) и геверсита ( $PtSb_2$ ) // Докл. РАН. 2000. Т.373. №3. С.382-384.
3. Evstigneeva T., Tarkian M. Synthesis of platinum group minerals under hydrothermal conditions // Europ. Journ. Mineral. 1996. V.8. N 3. PP. 549-564.
4. Makovicky E., Karup-Mullet S., Makovicky M., Rose-Hansen J. Experimental studies on the phase system Fe-Ni-Pd-S and Fe-Pt-Pd-As-S applied to PGE deposits // Miner. and Petrol. 1990. V.42. PP. 307-319.
5. Стромберг А. Г., Семченко Д.П. Физическая химия // М.: Высшая школа. 1988. 496 с.

---

*Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22) 2004*

*Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2004)*

*URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2004/informbul-1/hydroterm-16.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/hydroterm-16.pdf)*

*Опубликовано 1 июля 2004 г*

© *Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004*

*При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна*