

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИРИДИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНО СИНТЕЗИРОВАННЫХ СУЛЬФИДАХ Fe, Cu, Zn, Pb С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАДИОНУКЛИДА ^{192}Ir

Жмодик С.М., Шведенков Г.Ю. *, Верховцева Н.В.

Институт геологии СО РАН, г. Новосибирск

zhmodik@uiggm.nsc.ru; *nathalie@ggd.nsu.ru*

факс (3832) 33-27-92, тел.: (3832) 33-24-32

*Институт минералогии и петрографии СО РАН, г. Новосибирск

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 00-05-65332)

Вестник Отделения наук о Земле РАН, № 1(20)2002

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#hydroterm-8

Проведены эксперименты по гидротермальному синтезу иридийсодержащих сульфидов железа, меди, свинца и цинка с использованием метода радиоактивных индикаторов [1]. В качестве радиоактивной «метки» использовался изотоп ^{192}Ir , методом регистрации которого в синтезированных минералах являлась автордиография. Эксперименты проведены в автоклавах из стали с титановыми вкладышами $V=55\text{ см}^3$, при $P=500\text{ бар}$, которое задавалось по РТХ диаграмме для водных растворов NH_4Cl . Температура гидротермальной кристаллизации задавалась с помощью ВРТ-3 с точностью $\pm 3^\circ\text{C}$ и равнялась 400°C и 500°C (две серии экспериментов). Градиент температуры между верхней зоной и нижней 14°C . Время экспериментов от 100 до 1000 часов. Было создано три экспериментальные системы с целью синтеза пар сульфидов: Fe-Pb; Fe-Cu; Fe-Zn. Шихта готовилась из элементов марки ОСЧ в стехиометрических пропорциях, характерных для пирита, галенита, халькопирита и сфалерита. Рабочим раствором служил 2,06 М раствор хлорида аммония. Количество вводимого иридия варьировалось от 11 г/т до 74 г/т относительно исходной навески шихты ($P=10\text{ г}$) и добавлялось в шихту в виде солянокислого раствора $\text{Na}_2^2[\text{IrCl}_6]^2$ с $\text{pH}=3,5$. Водорастворимое соединение иридия получали методом хлорирования металлического Ir, предварительно «меченного» радиоизотопом ^{192}Ir по реакции $^{190}\text{Ir}(n,\gamma) \rightarrow ^{192}\text{Ir}$, с этой целью пластинку иридия облучали в канале ядерного реактора резонансными нейтронами (НИИ ЯФ при ТПУ). Радиоизотоп ^{192}Ir является также бета-излучателем с периодом полураспада 74.4 дня, что позволило использовать метод бета-автордиографии для установления пространственного распределения и форм нахождения иридия в синтезированных минералах. Регистрация бета-излучения проводилась с использованием эмульсии для ядерных исследований типа МР и пленки для автордиографии типа АФ. В результате экспериментов были получены кристаллы и поликристаллические агрегаты пирита, пирротина и галенита (для Fe-Pb системы); пирита, халькопирита, борнита, халькозина и пирротина (для Fe-Cu системы); пирита, пирротина, железистого сфалерита и клейофана (для Fe-Zn системы). Установлено, что все количество иридия, введенного в экспериментальные системы, концентрируется в синтезированных сульфидах. Растворы и титановые вкладыши не содержали иридия. Характерной особенностью пространственного распределения иридия в синтезированных сульфидах является обогащение иридием внешней поверхности отдельных крупных кристаллов или поликристаллических агрегатов. Внутренние части кристаллов и агрегатов сульфидов не содержат иридия. Причем такой тип распределения отмечается фактически для всех сульфидных минералов: пирита, халькопирита, борнита, пирротина, галенита, сфалерита. Собственных минералов иридия в синтезированных сульфидах не выявлено, как по данным автордиографии (точки максимального почернения на ядерных эмульсиях отсутствуют), так и при изучении на сканирующем электронном микроскопе. В редких случаях отмечаются ультрадисперсные включения-концентраторы иридия, состав которых не удалось установить.

В результате проведенных экспериментов установлено, что иридий не входит в структуру ни одного из синтезированных минералов, а концентрируется на поверхности растущих кристаллов и поликристаллических агрегатов, то есть на границе кристалл-раствор. Подобный характер пространственного распределения иридия между сульфидами и раствором соответствует адсорбционному равновесию. Для доказательства этого предположения проанализирован тип распределения иридия в слое на границе сульфид - раствор со стороны раствора и со стороны кристалла. Установлено, что кривые распределения иридия на границе сульфид - раствор имеют асимметрию: более пологое постепенное повышение концентрации

иридия от раствора к поверхности сульфида, по сравнению с участком поверхность сульфида – приповерхностная часть кристалла. Методом аппроксимации были построены кривые, описывающие концентрацию иридия на участках поверхность кристалла – раствор и поверхность кристалла - приповерхностная область кристалла. Установлено, что на участке поверхность кристалла – раствор изменение концентрации иридия описывается уравнением с квадратом взаимной корреляции 0.966: $y = y_0 + A_1 e^{-x/t_1} + A_2 e^{-x/t_2}$. Согласно теории Холла [2-4], эффективное значение коэффициента распределения зависит от скорости роста и описывается выражением, которое в полной мере характеризует распределение примеси в растущем кристалле в случае адсорбционного равновесия: $k_{eff} = k + (k_{ads} - k)e^{-v_{sl}/v}$, где v – скорость роста, v_{sl} – скорость переноса примесных атомов между кристаллом и прилегающим к нему расплавом, k_{ads} – коэффициент адсорбции, k – коэффициент распределения ($k_{eff}=k$, когда $v_{sl} > v$, и $k_{eff}=k_{ads}$, когда $v > v_{sl}$). Очевидно, что вышеперечисленные уравнения имеют одинаковую экспоненциальную зависимость. Следовательно, согласно теории Ф. Холла [2-3], атомы примеси, в данном случае – иридия, сначала адсорбируются на поверхности раздела и, лишь затем, входят в решетку кристалла. При малых скоростях роста адсорбционный слой движется перед поверхностью раздела и поддерживается за счет быстрого выхода на поверхность твердой фазы тех атомов, которые первоначально были адсорбированы и захвачены растущим кристаллом. Это подтверждается анализом кривой на участке поверхность кристалла - приповерхностная область кристалла, которая показывает малое по протяженности распределение иридия на этом участке. Здесь изменение концентрации иридия описывается сигмоидальной кривой, что также соответствует теории Холла и распределению концентрации примеси в твердофазных реакциях [5]. Таким образом, в результате проведенных экспериментов по гидротермальному синтезу иридийсодержащих сульфидов установлено, что иридий не входит в структуру сульфидов Fe, Cu, Pb, Zn. Распределение иридия между раствором и сульфидом соответствует адсорбционному равновесию, а не равновесию между объемом кристалла и объемом раствора. Скорость роста кристаллов в наших экспериментах была достаточно низкой – $3 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-9}$ см/сек. В случае очень высоких скоростей роста кристаллов концентрации иридия в сульфидных минералах могут распределяться достаточно равномерно в объеме минералов в дефектах кристаллической структуры, за счет быстрого перекрытия возникающего адсорбционного слоя минералообразующими элементами растущего кристалла, а в случае закрытой системы – формировать зональность. Очевидно, что коэффициент распределения (C_s/C_l) иридия в экспериментальной системе сульфиды Fe, Cu, Pb, Zn – гидротермальный раствор меньше 1, но в связи с адсорбционным равновесием в данном случае следует использовать не коэффициент распределения, а эффективный коэффициент распределения, зависящий от коэффициента адсорбционного равновесия [2-3].

Полученные данные также свидетельствуют о том, что выводы о формах нахождения и коэффициентах распределения иридия, полученные на основании валового, а не локального анализа сосуществующих фаз, могут не соответствовать действительности.

Литература

1. Экспериментальные исследования геохимии золота с помощью метода радиоизотопных индикаторов // Новосибирск: Наука. 1989. 281 с.
2. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов // М.: Мир. 1969. 655 с.
3. Hall R.N. // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. № 8. P. 836.
4. Чернов А.А. // ДАН, 1960, Т. 132. № 4. С. 818-821.
5. Третьяков В.А. Твердофазные реакции. М.: Химия. 1978. 360 с.
6. Лаверов Н.П., Лишневский Э.Н., Дистлер В.В., Чернов А.А. // ДАН. 2000. Т. 375. № 5. С. 652-656.
7. Kucha H., Przybylowich W. // Econ. Geol. 1999. V. 94. P. 1137-1162.
8. Аникеева Л.И., Андреев С.И., Александров П.А. и др. Платина России. Проблемы развития минерально-сырьевой базы платиновых металлов в XXI в. // М.: АОЗТ «Геоинформарк». 1996. С. 338-345.
9. Батурин Г.Н. Руды океана // М.: Наука. 1993. 303 с.