

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ОЛОВА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ПЛАТИНО-ПАЛЛАДИЕВЫХ ФАЗ В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕДНО-ЖЕЛЕЗИСТОГО СУЛЬФИДНОГО РАСПЛАВА

Кравченко Т.А.

Институт минералогии и петрографии СО РАН, г. Новосибирск

tanyuk@uiggm.nsc.ru

Факс:(3832) 33-27-92; тел:(3832) 33-30-26

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

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#term-10

Интерес к вопросу о роли олова при кристаллизации сульфидного расплава, содержащего платину и палладий, связан с широким распространением в сульфидных рудах Норильских месторождений минералов олова с платиной и палладием – аналогов соответствующих железистых минералов. Несмотря на многочисленные исследования, выводы об их кристаллизации при высоких температурах непосредственно из магматического расплава не однозначны [1,2].

В качестве модельной выбрана система Cu-Fe-S, центральная часть которой по составу соответствует наиболее распространенным природным ассоциациям медно-колчеданных руд. Методической особенностью данного исследования является то, что олово, как и платина с палладием, вводилось в образцы исследуемой системы в качестве микрокомпонента (не более 1 вес. %). Это позволило синтезировать оловосодержащие фазы в рамках трехкомпонентной системы Cu-Fe-S и сравнить их с результатами кристаллизации Pt-Pd-содержащего расплава такого же состава, но без олова.

Предварительно была проведена оценка поведения платины в зависимости от изменения содержания железа и олова в кристаллизующемся сульфидном расплаве бинарной системы FeS-SnS, содержащем 1 вес. % Pt. Во всех синтезированных образцах не установлено платино-железистых фаз. Вся платина связывается с оловом, образуя фазы состава PtSn или PtSn₂, являющиеся синтетическими аналогами природных нигглиита и паоловита.

Таблица 1.

Фазовая ассоциация исх. состав, ат. %			Pt-Pd фазы	Pt-Pd-Sn Фазы	Состав Pt-Pd-Sn фаз, ат. %					
Cu	Fe	S			Cu	Fe	Pt	Pd	S	Sn
15,2	35,5	9,3	(Pt, Pd) ₃ Fe	(Pt,Pd) ₃ Sn	2,7	2,9	50,8	19,3	0,3	24,0
I _{ss} +Po										
32,5	22,5	5,0	Pt ₃ Fe	Pt ₃ Sn	2,1	2,7	72,8	0,0	0,4	22,0
I _{ss} +Bn _{ss}										
30,0	25,0	5,0	Pt ₃ Fe Pd (Cu,Fe)	(Pt, Pd, Cu) ₃ (Sn, Fe)	6,2	6,3	51,4	9,8	0,3	20,0
I _{ss} +Bn _{ss}										
25,0	30,0	5,0	Pt ₃ Fe Pd (Cu, Fe)	(Pt,Pd,Cu) ₃ (Sn,Fe)	4,8	6,9	62,2	6,1	0,3	19,7
I _{ss} +Bn _{ss} + Po										
22,5	32,5	45,0	(Pt,Pd)(Fe,Cu)	Pt (Sn,Fe) (Pt,Pd)(Sn,Cu)	2,0	6,8	44,6	3,2	0,5	42,8
Bn _{ss} + Po+ Cu							20,7	4,8	38,6	13,8

Кристаллизацией из расплава синтезированы образцы системы Cu-Fe-S по сечениям 45 и 50 ат. % S, содержащие 1 вес. % Pt или Pt с Pd, в которых изучены формы выделения платиноидов в зависимости от состава фазовых ассоциаций системы. Установлены области кристаллизации Pt-Pd сульфидов и интерметаллидов [3]. Для исследования влияния олова на образование Pt-Pd фаз в качестве исходных выбраны те образцы, в которых были синтезированы интерметаллиды платины и палладия. Синтез проводился по режиму охлаждения расплава до 600°C и 400°C с

последующей выдержкой при 600°C в течение двух недель, а при 400°C – в течение трех месяцев. Состав синтезированных фаз определялся микрорентгеноспектральным анализом. Полученные результаты представлены в табл.1.

I_{ss} – промежуточный твердый раствор $(Cu,Fe)S_2$ (отличается от халькопирита кубической структурой [5], в представляемой работе структура не определялась); Po – пирротин FeS ; Bn_{ss} – борнитовый твердый раствор (более богат железом и серой по сравнению со стехиометрическим борнитом Cu_5FeS_4). В формулах Pt-Pd-Sn фаз не указаны те элементы, содержание которых меньше 5 ат. %.

Фазовые соотношения в синтезированных образцах согласуются с данными экспериментального исследования системы Cu-Fe-S [4]. Олово в сульфидах макросистемы не установлено. Во всех фазовых ассоциациях образуются Pt-Pd-Sn сплавы. В области кристаллизации синтетического аналога изоферроплатины Pt_3Fe синтезированы фазы состава $(Pt,Pd)_3Sn$, соответствующие рустенбургит-атокитовой области [6], но содержащие железо и медь. В ассоциации борнитового твердого раствора с пирротинном и медью с увеличением содержания железа в присутствии только платины происходит смена форм кристаллизации: Pt_3Fe — Pt_2Fe — $PtFe$, а платина вместе с палладием образует сплавы $(Pt, Pd)(Fe,Cu)$. Если же в этой ассоциации вместе с платиной и палладием присутствует олово, то кристаллизуются сплавы $(Pt,Pd)(Sn,Cu)$ и $Pt(Sn,Fe)$. Последний можно рассматривать как железосодержащий аналог нигглиита $PtSn$ и как аналог тетраферроплатины $PtFe$, в котором железо почти полностью замещено оловом. Присутствие железа в синтезированных Pt-Pd-Sn сплавах связано с малым количеством олова в исходном расплаве. Это подтверждается результатами кристаллизации из расплава Pt-содержащих образцов системы $FeS-SnS$, в которых образуются только Pt-Sn сплавы, не содержащие железа.

При кристаллизации расплавов без палладия во всех образцах, характерных для образования изоферроплатины, синтезирован аналог рустенбургита Pt_3Sn , содержащий до 8,5 ат. % железа.

Отличительной особенностью Pt-Pd фаз, синтезированных охлаждением из расплава, является образование сложных зерен. Их состав различен, в зависимости от множества возможных вариантов режима синтеза. Характерны зональные образования, центральная часть которых выполнена платиновой фазой (всегда с Pd), а периферическая – палладиевой (с Pt и без Pt) [3]. В процессе отжига происходит перераспределение состава вплоть до полной гомогенизации. Такие зерна формируются в образцах, с одинаковой формой кристаллизации платиновой и палладиевой фазы (Pt_3Fe и Pd_3Fe). Также характерны зерна, однородные визуалью, но неоднородные по содержанию элементов платиновой группы. Их состав может изменяться в процессе отжига, но неравномерное распределение платины и палладия, как правило, сохраняется. Такие зерна характерны для области кристаллизации Pt_3Fe и $Pd(Cu,Fe)$.

Кроме того, часто наблюдаются зерна одинакового состава, но разной формы, подобные описанным в [2] для природных минералов платиновой группы. Это метакристаллические зерна и выделения этих же фаз неправильной формы в пределах одного образца. Их образование, по-видимому, связано со ступенчатым характером кристаллизации расплава. Сравнение результатов кристаллизации расплавов, содержащих и не содержащих олово, показывает, что характер фазовых взаимоотношений, морфология синтезированных фаз и особенности распределения платины и палладия в совместных соединениях не зависят от присутствия олова.

Таким образом, присутствие олова совместно с платиной и палладием в медно-железистом сульфидном расплаве центральной части системы Cu-Fe-S определяет кристаллизацию Pt-Pd-Sn фаз - аналогов Pt-Pd-Fe сплавов, в которых железо частично или полностью замещено оловом.

Литература

1. Дистлер В.В., Лапутина И.П. // М.: Наука. 1980. С.138-143.
2. Дистлер В.В., Гроховская Т.Л., Евстигнеева Т.Л. и др. // М.: Наука. 1988. 323 с.
3. Kravchenko T.A., Kolonin G.R. // Experiment in Geosciences. 1997.
4. Cabri L.J. // Econ.Geol. 1973. V.68. P.443-454.
5. Barton P.B. // Econ. Geol. 1973. V.68. P.455-463.
6. Mihalik P., Hiemstra S.A., De Villieps J.P.R. // Canadian Mineralogist. 1975. V.13. P.146-150.