

СХЕМА ФАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ Fe-FeS-NiS-Ni

В.И.Косяков, Е.Ф.Синякова*

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

*Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № N 98-05-65314)

Вестник ОГТГН РАН № 5 (15) 2000 т.1

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dggms/5-2000/magm13

В настоящее время предложено два варианта фазовой диаграммы Fe-Ni-S, соответствующих двум версиям механизма образования пентландита. Согласно первому варианту пентландит образуется по перитектической реакции с участием расплава [1 - 4]. По второму варианту он появляется в результате твердофазной реакции [5-7]. Поэтому имеется задача выбора единственного варианта, который лучше всего согласуется со всем набором доступных экспериментальных данных по изучению фазовых соотношений в системе Fe-FeS-NiS-Ni. Мы провели критический анализ литературной информации и собственных неопубликованных экспериментальных данных, относящихся к интервалу температур от ~ 1200 до ~ 430°C. Установлено, что причина появления двух версий связана с разной интерпретацией данных микроскопического исследования структуры закаленных образцов, включающих фазы, богатые никелем: хизлевудит, пентландит, годлевскит, Ni-моносulfидный твердый раствор. Эти фазы возникают в результате реакций распада хизлевудитового и годлевскитового твердых растворов, которые не сохраняются при закалке. Это обстоятельство затрудняет реконструкцию фазового состава исходных высокотемпературных образцов. Поэтому необходимо учитывать результаты микроскопических исследований образцов в сочетании с данными ДТА и высокотемпературной рентгенографии. Кроме того, для повышения надежности результатов анализа целесообразно провести системный анализ всего набора экспериментальных данных и выстроить температурную последовательность фазовых реакций в системе Fe-FeS-NiS-Ni.

Показано, что первая версия механизма образования пентландита основана на интерпретации небольшого объема экспериментальной информации, относящейся к ограниченному полю составов исходных образцов. Результаты, полученные авторами этой версии, допускают, на наш взгляд, неоднозначную интерпретацию и не наблюдается резко выраженного противоречия между ними и допущением о твердофазном механизме образования пентландита. С другой стороны, большинство опубликованных данных по изотермическим сечениям и политермическим разрезам фазовой диаграммы, а также по физико-химическому исследованию от-

дельных образцов согласуются со второй версией механизма образования пентландита.

С использованием данных Куллера [5] по 9 изотермическим сечениям фазовой диаграммы, собственных ранее опубликованных результатов, а также отдельных данных из работ [1, 3], составлена схема фазовых реакций в системе Fe-FeS-NiS-Ni. Для упрощения схемы на ней не показаны реакции с участием аварунита, который существует ниже 530°C. Необходимо отметить, что существует две версии фазовой диаграммы системы Ni - S. Согласно Рау [8] область существования высокотемпературного твердого раствора $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{3\pm y}\text{S}_2$ на диаграмме предполагается однофазной. По Лину [9] наблюдается два твердых раствора на основе Ni_3S_2 и Ni_4S_3 . В данной работе использована более простая версия Рау фазовой диаграммы системы Ni -S. Используя полученные результаты, несложно получить схему фазовых реакций, учитывающую наличие двух хизлевудитовых твердых растворов в этой системе. Схема фазовых реакций показана на рис. 1. При записи реакций использованы следующие обозначения фаз: расплав (L), моносulfидный твердый раствор $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})\text{S}_{1+y}$ (mss), Fe-Ni твердый раствор со структурой γ -FeNi - тенит (tn), FeNi - твердый раствор со структурой α -Fe (α), тройной хизлевудитовый твердый раствор $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{3\pm y}\text{S}_2$ (hzss), хизлевудит Ni_3S_2 (hz), пентландитовый твердый раствор $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{9+y}\text{S}_8$ (pnss), годлевскитовый твердый раствор $\text{Ni}_{7+z}\text{S}_6$ (gdss), годлевскит Ni_9S_8 (gd). В прямоугольных полях схемы записаны уравнения фазовых реакций в рассматриваемой системе. В круглых скобках указаны температуры этих реакций (°C). В результате реакции на фазовой диаграмме исчезают или возникают фазовые ассоциации. Ассоциации, возникающие или исчезающие в бинарных ограничивающих системах, указаны в шестиугольных полях. Аналогичные ассоциации, возникающие или исчезающие в тройной системе, обрамлены овалами. Линии показывают связи между фазовыми реакциями. Если представленную схему дополнить схемами фазовых реакций в бинарных системах, получится полный топологический образ фазовой диаграммы системы Fe-FeS-NiS-Ni. Такие схемы широко используются в справочниках и банках данных по фазовым диаграммам систем, образованных из трех химических элементов.

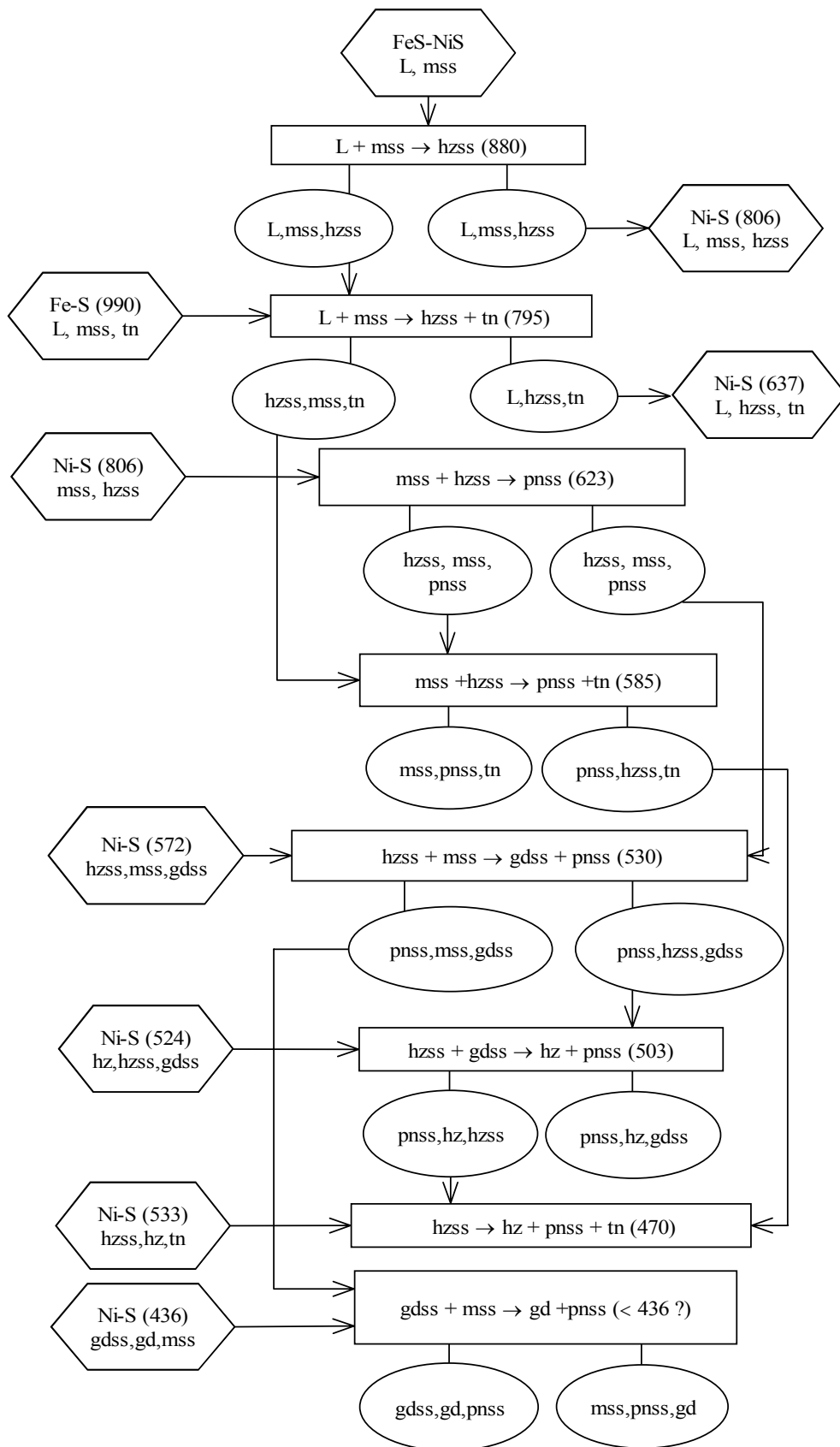


Рис. 1. Схема фазовых реакций в системе Fe-FeS-NiS-Ni

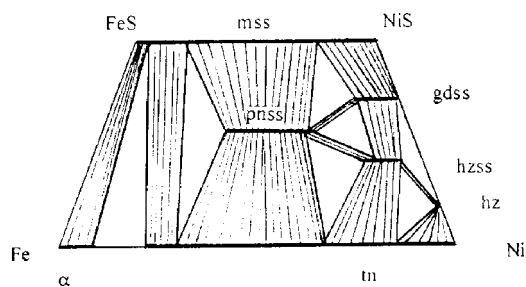


Рис. 2. Схема фазовых соотношений в изотермическом сечении при 520°C

Представленная версия фазовой диаграммы системы Fe-FeS-NiS-Ni согласуется со всеми изотермическими сечениями, построенным Куллерудом [5], кроме сечения при температуре немного ниже 500°C. По нашим данным в этом сечении присутствует фазовая ассоциация pnss + mss + gdss, отсутствующая у Куллеруда. Кроме того, мы использовали данные по уточнению фазовой диаграммы Ni-S в области перехода gdss в gd [10], согласно которым при 500°C стабильны обе эти фазы, в то время как на диаграмме Куллеруда указана единственная фаза – gd. И, наконец, по Куллеруду при

$T > 500^\circ\text{C}$ mss распадается на две фазы. Так как двухфазная область $mss_1 + mss_2$ невелика, мы не принимали во внимание это явление.

Схему (рис. 1) с учетом фазовых диаграмм бинарных ограничивающих систем можно применять для определения фазовых соотношений в исследо-

ванном интервале. Для примера на рис. 2 показана топологическая схема изотермического сечения диаграммы при температуре 520°C.

Проведенный анализ фазовых соотношений в системе Fe-FeS-NiS-Ni свидетельствует о твердофазном механизме образования пентландита. Этот вывод имеет важное значение для интерпретации результатов исследования природных образцов зернистого пентландита и описания его образования в наиболее бедных медью пирротиновых рудах.

1. Misra K.C., Fleet M.E. (1973) // *Econ. Geol.* V.68, pp. 518-539.
2. Дистлер В.В., Малевский А.Ю., Лапутина И.П. (1977) // *Геохимия*, N 11, с. 1646-1658.
3. Barker W.W., Parks T.C. (1983) // *C.S.I.R.O. Res. Review*, pp. 58-59.
4. Sugaki A., Kitakaze A. (1998) // *Amer. Mineralogist*, V. 83, pp. 133-140.
5. Куллеруд Дж. В кн.: *Экспериментальная петрология и минералогия. Труды Геофизической лаборатории Института Карнеги. Вып. 62 (1962-1963). Пер. с англ. Недра, 1969. С.138-155.*
6. Федорова Ж.Н., Сняжкова Е.Ф. (1993) // *Геология и геофизика*, Т. 34, N 2, с.84-92.
7. Karup-Moller S., Makovicky E. (1995) // *N. Jb. Miner. Mh.* H. 1. pp.1-10.
8. Rau H.J. (1976) // *J. Phys. Chem. Solids*. V.37, pp.929-930.
9. Lin R.Y., Hu D.C., Chang Y.A. (1978) // *Met. Trans.* V. 9B, N 4, pp. 531-538.
10. Stolen S., Fjellvag H., Gronvold F. et al. (1994) // *J. Chem. Thermodynamics*. V.26, pp. 987-1000.