

Экспериментальное исследование фазовых равновесий в области кристаллизации халькопиритового твердого раствора

Т. А. Кравченко

Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск

tanyuk@igm.nsc.ru, факс: 8 (383) 333 2792, тел.: 8 (383) 333 3026

Ключевые слова: система Cu–Fe–S, халькопиритовый твердый раствор, кристаллизация расплава.

Ссылка: Кравченко, Т.А. (2011), Экспериментальное исследование фазовых равновесий в области кристаллизации халькопиритового твердого раствора, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6056, doi:10.2205/2011NZ000186.

Халькопиритовый (или промежуточный) твердый раствор установлен экспериментально в центральной части системы Cu–Fe–S при 300–800 °С [Merwin and Lombard, 1937; Yund and Kullerud, 1966; Cabri, 1973; Barton, 1973; Лухачев, 1973; Sugaki et al., 1975; Воган и Крейг, 1981; Vaughan and Craig, 1997; Tsujimura and Kitakaze, 2004]. Представления о фазовых равновесиях продуктов его кристаллизации при низких температурах не ясны и противоречивы, так как основаны на результатах исследования природных фазовых ассоциаций и результатах экстраполяции разрозненных экспериментальных данных в область низких температур [Воган и Крейг, 1981; Vaughan and Craig, 1997].

Для определения фазовых равновесий в области кристаллизации халькопиритового твердого раствора синтезированы фазовые ассоциации центральной части системы Cu–Fe–S: 50 ат.% S, Cu/Fe = 1.22–0.25; 47 ат.% S, Cu/Fe = 1.12–0.63 и 45 ат.% S, Cu/Fe = 1.44–0.69. В качестве основы для выбора исходных составов синтезированных образцов была использована схема (штриховые линии на рисунке), построенная по результатам наиболее полного экспериментального исследования фаз из области халькопиритового твердого раствора [Cabri, 1973]. Синтез проводился в вакуумированных кварцевых ампулах методом охлаждения расплава от 1150–1100 °С до комнатной температуры и последующего отжига при 600 и 800 °С. Синтезированные образцы исследованы методами оптической микроскопии и рентгенографии. Химический состав фаз определен микронзондовым анализом. Результаты представлены на рисунке и в таблице.

Талнахит $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ синтезирован образцах 1 и 8: 50 ат.% S, Cu/Fe = 1.22 и 8: 47 ат.% S, Cu/Fe = 1.12 в ассоциации с халькопиритом и борнитом, а в образце 5: 50 ат.% S, Cu/Fe = 0.54 — в ассоциации с кубанитом.

Кубанит CuFe_2S_3 (кубический fcc) синтезирован в образцах 3–7, исходные составы которых расположены на линии халькопирит-кубанит-пирротин (рис.). В образцах 3–5а: 50 ат.% S, Cu/Fe = 0.82–0.54 в ассоциации с кубанитом синтезирован тетрагональный халькопирит, в образце 6: 50 ат.% S, Cu/Fe = 0.43 — пирротин и хейкокит, а в образце 7: 50 ат.% S, Cu/Fe = 0.25 — пирротин. Установлено, что кубанит CuFe_2S_3 , обогащенный железом (Cu/Fe ≤ 0.5), кристаллизуется в ассоциациях с хейкокитом и пирротинном, а обогащенный медью (Cu/Fe ≥ 0.5) — в ассоциациях с талнахитом или халькопиритом (образцы 5 и 5а) в зависимости от режима охлаждения.

Моихукит $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ синтезирован в образцах 9 и 12: 47 ат.% S, Cu/Fe = 0.93 и 45 ат.% S, Cu/Fe = 1.44 в ассоциации с борнитом, независимо от режима синтеза. В отличие от кубанита и талнахита, которые кристаллизуются в виде структуры распада с халькопиритом, моихукит является гомогенной фазой и легко диагностируется.

Хейкокит $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ (фаза хейкокитового состава с кубической pc структурой) синтезирован в образцах 10: 47 ат.% S, Cu/Fe = 0.77 и 13: 45 ат.% S, Cu/Fe = 1.20 в ассоциации с борнитом, в образцах 11: 47 ат.% S Cu/Fe = 0.63 и 14–15: 45 ат.% S, Cu/Fe = 1–0.83 в ассоциации с борнитом и пирротинном, а также в описанном выше образце 6 в ассоциации с обогащенным железом кубанитом и пирротинном. Так же, как и моихукит, хейкокит легко диагностируется.

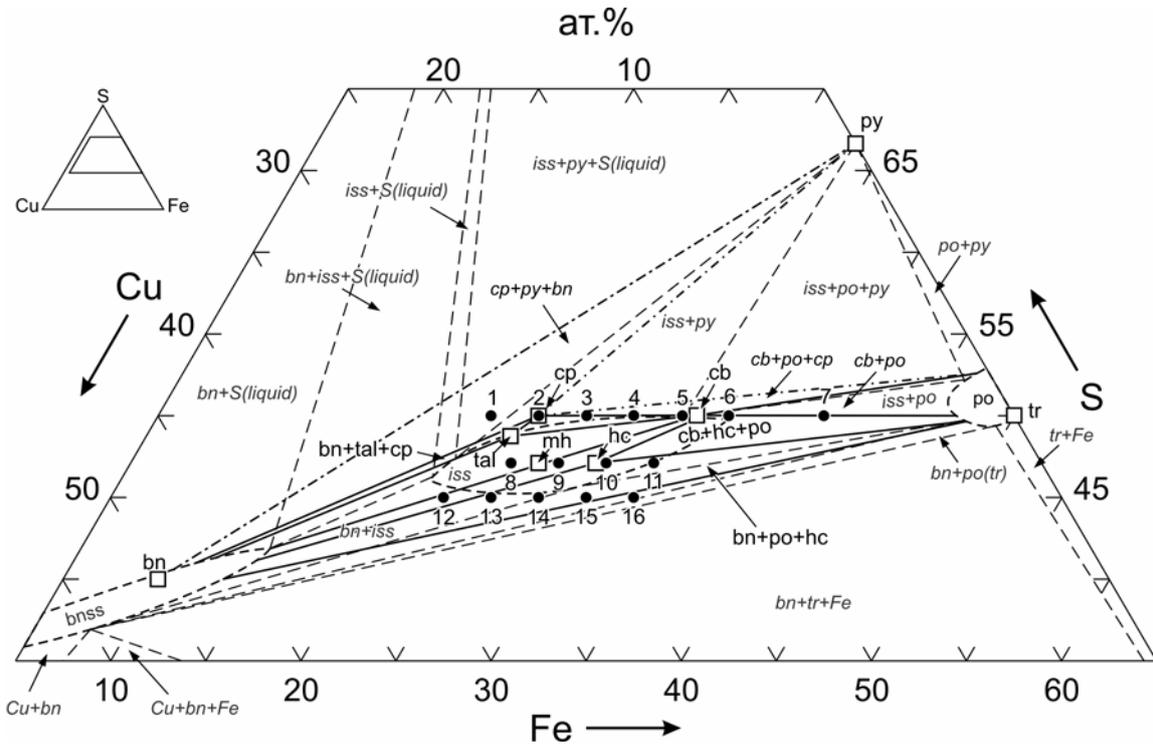


Рис. Схема соотношений синтезированных в данной работе фаз (сплошные линии) на схеме фазовых соотношений центральной части системы Cu–Fe–S при 600 °С (штриховые линии, [Cabri, 1973]). 1–16 — Исходные составы синтезированных образцов. iss, bnss и po — области халькопиритового, борнитового и пирротинового твердых растворов. □ — Стехиометрические составы минералов: тетрагонального халькопирита CuFeS₂ (cp), борнита Cu₅FeS₄ (bn), пирита FeS₂ (py), троилита FeS и продуктов кристаллизации халькопиритового твердого раствора (iss): талнахита Cu₉Fe₈S₁₆ (tal), кубанита CuFe₂S₃ (cb), моихукита Cu₉Fe₉S₁₆ (mh) и хейкокита Cu₄Fe₅S₈ (hc). Штрих-пунктирными линиями обозначены равновесия с участием фаз, присутствующих в незначительном, количестве (обозначены звездочкой в таблице), которые по данным Юнда и Куллеруда [Yund and Kullerud, 1966] образуются после кристаллизации iss

№	Исходный состав, ат. %			Фазовая ассоциация
	S	Cu	Fe	
1	50.0	27.5	22.5	Tal + bnss + cp (py*)
5		17.5	32.5	Cb + tal
8	47.0	28.0	25.0	tal + bnss + cp
2		25.0	25.0	cp (bn*, py*),
3		22.5	27.5	cp + cb (py*)
4	50.0	20.0	30.0	cp + cb (py*, po*, bn*)
5a		17.5	32.5	
6		15.0	35.0	cb + hc + po
7		10.0	40.0	cb + po
9	47.0	25.5	27.5	mh + bnss
12	45.0	32.5	22.5	
10	47.0	23.0	30.0	hc + bnss
13	45.0	30.5	25.0	
11	47.0	20.5	32.5	hc + bnss + po
14		27.5	27.5	
15	45.0	25.0	30.0	bnss + po
16		22.5	32.5	

По составу и характеру кристаллизации, синтезированные фазовые ассоциации делятся на две группы. Первая группа — ассоциации талнахита с халькопиритом и борнитом (образцы 1, 5, 8), а также обогащенного медью кубанита с халькопиритом и талнахитом (образцы 3–5а) характеризуется сложными структурами распада и чувствительностью к режиму охлаждения. Вторая группа характеризуется равновесиями хейкокита с обогащенным железом кубанитом, пирротином и борнитом (образцы 6, 10, 11, 13–15). Как видно на рисунке, выделенные группы фазовых ассоциаций разделяет линия равновесия борнит-моихукит-кубанит. Выше этой линии расположена область кристаллизации фазовых ассоциаций первой группы, а ниже — второй. В соответствии с экспериментальными данными [Yund and Kullerud, 1966; Cabri, 1973] фазовым ассоциациям первой группы соответствуют обогащенные серой области iss и iss + bn, а второй группы — области iss с пирротином и борнитом. Таким образом, после кристаллизации iss охлаждение фазовых ассоциаций первой группы происходит в присутствии свободной серы, что обуславливает зависимость их фазового состава от режима охлаждения. Кристаллизация и охлаждение iss во второй группе фазовых ассоциаций происходит в условиях инвариантного равновесия, и это, возможно, является основной причиной кристаллизации хейкокита в кубической (pc), а не в ромбической [Hall, 1975] форме. Разные условия охлаждения после кристаллизации iss разного состава подтверждаются различным поведением золота, серебра, платины и палладия в процессе кристаллизации расплавов выделенных групп фазовых ассоциаций [Кравченко и Нигматулина, 2009; Кравченко, 2009].

Таким образом, фазовые ассоциации: талнахит + халькопирит + борнит, халькопирит + кубанит, кубанит + талнахит, кубанит + пирротин, кубанит + пирротин + хейкоцит, моихукит + борнит, хейкоцит + борнит, хейкоцит + борнит + пирротин, борнит + пирротин являются устойчивыми при комнатной температуре продуктами кристаллизации расплавов центральной части системы Cu-Fe-S: 50 ат.% S, Cu/Fe = 1.22–0.25; 47 ат.% S, Cu/Fe = 1.12–0.63 и 45 ат.% S, Cu/Fe = 1.44–0.69. При этом в ассоциациях с халькопиритом или талнахитом кристаллизуется кубический fcc кубанит CuFe_2S_3 , обогащенный медью ($\text{Cu/Fe} \geq 0.5$), а в ассоциациях с хейкоцитом и пирротинном — обогащенный железом ($\text{Cu/Fe} \leq 0.5$).

Как видно на рисунке, построенная схема взаимоотношений синтезированных фаз согласуется с экспериментальным исследованием системы Cu-Fe-S при 600 °C [Cabri, 1973]. Результаты исследования фазового состава образцов, отожженных при 800 °C, не согласуются с данными о неустойчивости равновесий bn-iss, bn-po и существовании расплава в исследованной части системы при 800 °C [Tsumura and Kitakaze, 2004]. По результатам термического анализа исходных образцов кристаллизация расплава в исследованной области системы завершается при температуре ≈ 854 °C, и это согласуется с данными наиболее полного экспериментального исследования системы Cu-Fe-S [Yund and Kullerud, 1966].

Составы синтезированных продуктов кристаллизации халькопиритового твердого раствора соответствуют данным литературы [Будько и Кулагов, 1963; Cabri, 1967; Cabri and Hall, 1972; Филимонова и др., 1974; Дистлер и др., 1996] об их природных аналогах в магматических Cu-Ni рудах. Установленные в данной работе фазовые равновесия: борнит-талнахит-халькопирит, талнахит-халькопирит-кубанит и моихукит-кубанит были ранее предсказаны Кабри и Холлом по результатам исследования природных ассоциаций и системы Cu-Fe-S [Cabri, 1967, 1973; Cabri and Hall, 1972]. Эти же авторы предположили существование равновесий: моихукит-талнахит, моихукит-хейкоцит-троилит и моихукит-хейкоцит-медь. Однако установленное в настоящей работе равновесие кубанит-хейкоцит противоречит равновесию моихукит-хейкоцит-троилит, а равновесие борнит-хейкоцит-пирротин — равновесию моихукит-хейкоцит-медь. Для понимания причин существующих противоречий необходимо дальнейшее более детальное исследование синтезированных и соответствующих природных минеральных равновесий.

Литература

Будько, И.А., Э. А.Кулагов (1963), Природный кубический халькопирит, *Доклады АН СССР*, том 152, № 2.

Воган, Д., Дж. Крейг (1981), *Химия сульфидных минералов*, М.: Наука, сс. 351–356.

Дистлер, В. В., Э. А. Кулагов, С. Ф. Служеникин, И. П. Лапутина (1996), Закаленные сульфидные твердые растворы в рудах Норильского месторождения, *Геология рудных месторождений*, том 38, № 1, сс. 41–53.

Кравченко, Т. А., Е. Н. Нигматулина (2009). Экспериментальное исследование поведения золота и серебра в процессе кристаллизации Cu-Fe сульфидного расплава, *Новые данные о минералах*. М.: ЭКОСТ, выпуск 44, сс. 56–65.

КРАВЧЕНКО: КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ХАЛЬКОПИРИТОВОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА

Кравченко, Т. А. (2009), Образование Pt–Pd–Sn металлидов в процессе кристаллизации Cu–Fe сульфидного расплава, *Новые данные о минералах*, М.: ЭКОСТ, выпуск 44, сс. 66–73.

Лихачев, А. П. (1973), Экспериментальное исследование парагенезисов системы Cu–Fe–S, *Минералы и парагенезисы минералов рудных месторождений*, Л.: Наука, сс. 3–19.

Филимонова, А. А., И. В. Муравьева, Т. Л. Евстигнеева (1974), Минералы группы халькопирита в медно-никелевых рудах норильских месторождений, *Геология рудных месторождений*, № 5, сс. 36–46.

Barton, P. B. (1973), Solid solutions in the system Cu–Fe–S, Part I: The Cu–S and Cu–Fe–S joins, *Economic Geology*, v. 68, pp. 455–465.

Cabri, L. J. (1967), A new copper-iron sulfide, *Economic Geology*, v. 62, pp. 910–925.

Cabri, L. J., S. Hall (1972), Mooihoekite and haycockite, two new copper–iron sulfides, and their relationship to chalcopyrite and talnakhite, *Amer. Mineralogist*, v. 57, pp. 5–6.

Cabri, L. J. (1973), New data on phase relations in the Cu–Fe–S System, *Economic Geology*, v. 68, pp. 443–454.

Hall, S. R. (1975), Crystal structures of chalcopyrite series, *Canadian Mineralogist*, v. 13, pp. 168–172.

Merwin, H. E., R. H. Lombard (1937), The System Cu–Fe–S, *Economic Geology*, v. 32, pp. 203–204.

Sugaki, A., H. Shima, A. Kitakaze, H. Harada (1975), Isothermal phase relations in the system Cu–Fe–S under hydrothermal conditions at 350 °C and 300 °C, *Economic Geology*, v. 70, pp. 806–823.

Tsujimura, T., A. Kitakaze (2004), New phase relations in the Cu–Fe–S system at 800°C; constraint of fractional crystallization of sulfide liquid, *N. Jb. Miner. Mh.*, No 10, pp. 433–444.

Vaughan, D. J., J. R. Craig (1997), Sulfide ore mineral stabilities, morphologies, and intergrowth textures, *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, Barnes H.L. (Ed.) Wiley, John & Sons, third Edition, pp. 367–434.

Yund, R. A., G. Kullerud (1966), Thermal stability of assemblages in the Cu–Fe–S system, *Jour. Petrology*, v. 7, pp. 454–488.