

Влияние мышьяка на поведение примесей благородных металлов при фракционной кристаллизации Cu–Fe–Ni-сульфидных расплавов

Е. Ф. Сиянова¹, В. И. Косяков², К. А. Кох¹, Н. С. Карманов¹
efsin@igm.nsc.ru, факс: (383) 333 2790, тел.: (383) 333 3026
kosyakov@niic.nsc.ru, факс: (383) 330 9489, тел.: (383) 330 9259
k.a.kokh@gmail.com, факс: (383) 333 3947, тел.: 8 (913) 921 8792
krm@igm.nsc.ru, факс: (383) 333 2790, тел.: 8 (913) 946 8018

¹Институт геологии и минералогии СО РАН

²Институт неорганической химии СО РАН

Ключевые слова: система Cu–Fe–Ni–S, фракционирование, направленная кристаллизация, зональность, платиноиды, мышьяк.

Ссылка: Сиянова Е. Ф., В. И. Косяков, К. А. Кох, Н. С. Карманов (2011), Влияние мышьяка на поведение примесей благородных металлов при фракционной кристаллизации Cu–Fe–Ni-сульфидных расплавов, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6087, doi:10.2205/2011NZ000217.

Введение

В природных сульфидных магматических расплавах медно-никелевых месторождений типа Норильска, Бушвельда, Седбери помимо основных элементов Fe, Cu, Ni присутствуют микропримеси всех элементов платиновой группы (ЭПГ), Ag и Au, а также в небольших количествах примеси других элементов, в первую очередь As, Se, Te, Sb, Bi и Sn. Они могут входить в виде изоморфных примесей в основные рудообразующие минералы, либо находиться в виде собственных минеральных фаз: сплавов, интерметаллидов, сульфидов, арсенидов, сульфоарсенидов, теллуридов и т.д. [Дистлер и др., 1988; Cabri, 2002]. Опубликованная информация о результатах минералогических исследований свидетельствует о специфическом влиянии мышьяка на поведение благородных металлов в сульфидных рудах этих месторождений, а в образцах сульфидных руд, богатых мышьяком, были обнаружены арсенидные глобулы [Dare, et al., 2010; Gervilla, et al., 1996]. Кроме того, экспериментально была установлена несмесимость между сульфидным и арсенидным расплавами [Makovicky, 2002]. Эти данные свидетельствуют о том, что примеси Pt, Pd, Au, Bi, Te, Sb, Pb, Zn, Ag и Sn предпочитают арсенидный расплав сульфидному и силикатному расплавам. Важно, что мышьяк концентрируется в расплаве при кристаллизации пирротинового твердого раствора [Helmy, et al., 2010]. В настоящее время широко распространена гипотеза об образовании сульфидных медно-никелевых руд в результате фракционной кристаллизации сульфидных расплавов [Naldrett, 2010], которая приводит к формированию первичной, вторичной и примесной зональности рудных тел [Косяков и Сиянова, 2010]. Для изучения влияния мышьяка на поведение примесей благородных металлов в процессе фракционной кристаллизации многокомпонентного расплава, имитирующего средние по содержанию меди составы массивных руд Норильских месторождений [Naldrett, 2010], была проведена направленная кристаллизация образца состава: Fe 35.5, Ni 4.9, Cu 10.4, S 48.3 с добавкой по 0.1 ат. % Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au, Ag, As и Co.

Методика эксперимента

Направленную кристаллизацию осуществляли методом Бриджмена, опуская ампулу с гомогенным расплавом из горячей зоны в холодную со скоростью $2.3 \cdot 10^{-8}$ м/с. Эти условия обеспечивали протекание процесса в квазиравновесном режиме [Косяков и Сиянова, 2005]. Полученный слиток длиной ~ 75 мм и диаметром 7 мм (рис. 1) разрезали на 20 частей перпендикулярно продольной оси. Из них готовили аншлифы, которые были изучены методами микроскопического, рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов.

Результаты

Микроскопическое описание образца. На рис. 1 показан направленно закристаллизованный образец и характерные микроструктуры различных его участков. Образец состоит из трех первичных зон, отделенных друг от друга резкими границами. По данным химического анализа в начальной зоне ($0 \leq g \leq \sim 0.5$) присутствовал железистый моносульфидный твердый раствор Fe-mss, во второй зоне ($\sim 0.5 \leq g \leq \sim 0.7$) выделялась смесь Fe-mss и промежуточного iss твердого раствора, третья зона ($\sim 0.7 \leq g \leq 1$) состояла из iss. При охлаждении закристаллизованного образца первичные фазы

разлагались с образованием низкотемпературных фаз. Такой распад приводил к появлению подзон с отличающимся фазовым составом. Подзона Ia ($0 \leq g \leq \sim 0.4$) состоит из гексагонального mss^h (пр. гр. $R 6_3/mmc$) с ламелями тетрагонального халькопирита, в подзоне Ib ($\sim 0.4 \leq g \leq \sim 0.5$) дополнительно присутствуют включения пентландита. В подзоне IIa ($\sim 0.5 \leq g \leq \sim 0.6$) присутствуют Fe- mss , pc -фаза хейкоцитового состава с примитивной кубической решеткой [Cabri, 1973] и пентландит. В подзоне IIb ($\sim 0.6 \leq g \leq \sim 0.7$) к этой ассоциации присоединяется богатый медью борнит. Третья зона слитка ($\sim 0.7 \leq g \leq 1$) образована из продуктов распада iss на pc -фазу, борнит и пентландит.

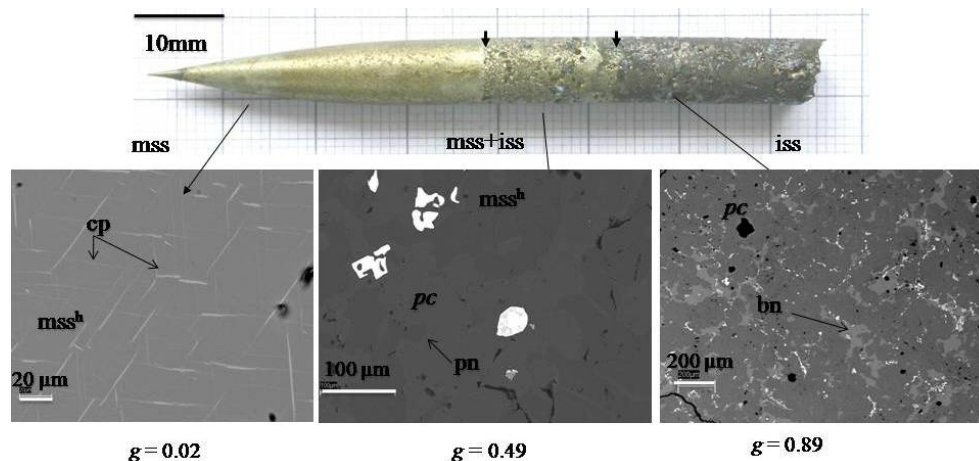


Рис. 1. Образец и его характерная микроструктура после направленной кристаллизации и последующего охлаждения. g – массовая доля закристаллизованного образца

Распределение макрокомпонентов при направленной кристаллизации на начальном участке. По результатам измерения состава первичного mss в начальной части кристалла (до $g \sim 0.5$) с использованием уравнения материального баланса были определены составы равновесного расплава и рассчитаны коэффициенты распределения макрокомпонентов между mss и расплавом. Кривые распределения Fe и Cu показаны на рис. 2. Согласно полученным данным Fe и S концентрируются в mss с $k > 1$, а Cu и Ni с $k < 1$ оттесняются в сульфидный расплав.

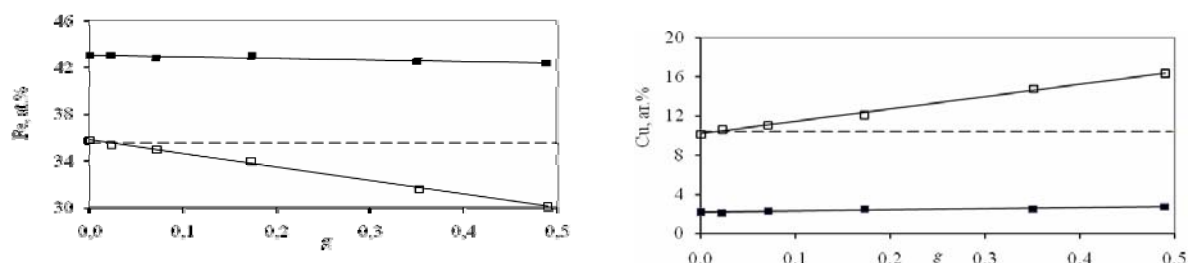


Рис. 2. Кривые распределения Fe и Cu в образце после направленной кристаллизации. Открытыми квадратами показана концентрация элементов в расплаве, закрытыми – в Fe- mss . Штриховой горизонталью показана концентрация компонента в исходном расплаве

Микрокомпоненты в виде твердых растворов в первичном mss .

Микрорентгеноспектральный анализ начального участка слитка показал, что при кристаллизации mss часть примесей Co (~ 0.12 ат.%), Rh (до 0.14%), Ru (до 0.38%) и Ir (до 0.1%) переходит в матрицу mss . Изменение содержания примеси Ru в матрице mss при кристаллизации до $g \sim 0.5$ показано на рис. 3.

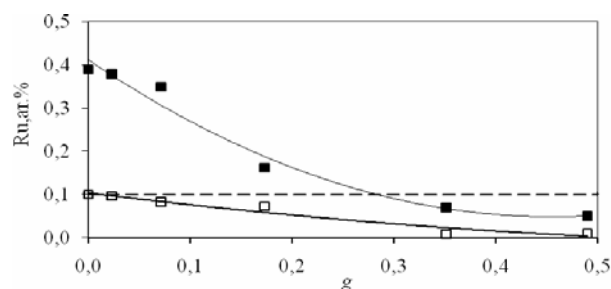


Рис. 3. Распределение Ru в Fe-mss после направленной кристаллизации (закрытые квадраты) и в расплаве (открытые квадраты). Штриховой горизонтальной показана концентрация Ru в исходном расплаве

Примем за коэффициент распределения (k) отношение концентраций примеси в матрице mss и расплаве. Вычисленные таким образом k увеличиваются в процессе кристаллизации в пределах 1.2 ч 1.4 для Co, 4 ч 8 для Ru, 1.2 ч 1.7 для Rh. Содержание в mss остальных примесей находится либо на границе чувствительности метода, либо ниже предела их обнаружения: Pd \leq 0.03, Pt \leq 0.06, Ag, Au, As $<$ 0.01 ат. %.

Примеси, растворенные в основных минералах, образованных в результате твердофазных превращений. В первой и второй зонах присутствуют зерна mss, в которых растворены следующие примеси (в ат. %): Co (до 0.13), Ru (до 0.38), Rh (до 0.13), Ir (до 0.07) и Pd (до 0.02). Халькопирит в зоне I содержит примеси Ru (до 0.47), Ir (до 0.09) и Rh до (0.12). Пентландит в виде зерен, кайм и ламелей наблюдается во второй и третьей зонах слитка. Его состав слабо изменяется вдоль образца – от $\text{Fe}_{29.73}\text{Co}_{0.28}\text{Ni}_{20.17}\text{Cu}_{2.42}\text{Rh}_{0.10}\text{Pd}_{0.07}\text{Ag}_{0.04}\text{S}_{47.19}$ в начале второй зоны до $\text{Fe}_{28.78}\text{Co}_{0.24}\text{Ni}_{22.36}\text{Cu}_{1.57}\text{Rh}_{0.14}\text{Pd}_{0.52}\text{S}_{46.39}$ в конце слитка. Межфазные коэффициенты распределения k (mss/сп) для Ru $<$ 1 (0.3–0.9), для Ir и Rh изменяются в пределах от: (0.5ч1.2) и (0.9 ч1.6) соответственно. Коэффициенты распределения примесей между mss и рп для Co, Rh \sim 0.4–0.5, Pd 0.05–0.1.

Микрофазы без As. Избыток примесей благородных металлов выделяется в виде самостоятельных фаз в сульфидной матрице. В начале слитка образуются сплавы Ag,Pd; Au,Cu; Au,Pt; PtFe, затем к ним присоединяются сплавы на основе Au_3Cu , изоферроплатина Pt_3Fe , Ag-содержащий (\sim 15 ат.%) твердый раствор усредненного состава $(\text{Fe,Ni,Ag})_3\text{S}_{2-x}$ и Ag. Отметим, что эти минералы благородных металлов могут присутствовать как в виде изолированных включений (рис. 4а), так и в виде колоний из включений или сростков микрофаз (рис. 4б)

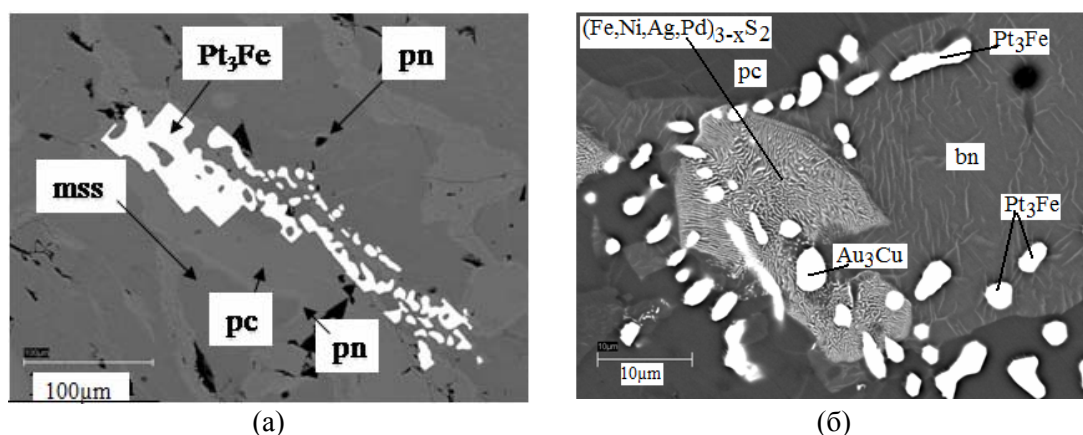


Рис. 4. (а) Ограниченные кристаллы изоферроплатины в матрице сульфидов в подзоне IIб ($g \sim$ 0.49). (б) Колонии Pt_3Fe и сростания Pt_3Fe , Au_3Cu и $(\text{Fe,Ni,Ag})_3\text{S}_{2-x}$ (зона III, $g \sim$ 0.89)

Микрофазы с As. Примеси благородных металлов присутствуют также в виде сульфоарсенидов ирарсит-холлингвортитового ряда (RhAsS), (IrAsS), (IrRhAsS). Так как родий преимущественно переходит в mss в виде твердого раствора, эти минералы в среднем более богаты иридием. Они могут содержать примесь Ru. Отметим, что сульфоарсениды выделяются в начальный период кристаллизации расплава и ассоциированы с mss (рис. 5а).

Каплевидные включения на основе арсенидов благородных металлов. Эти включения

появляются во второй период кристаллизации расплава с образованием *mss* и *iss*. Присутствие таких включений может свидетельствовать об образовании капель арсенидного расплава внутри сульфидной жидкости и последующего их захвата фронтом кристаллизации. Полученные результаты указывают, что эти включения концентрируют в себе Pt, Pd, Au. Фактически эти капли представляют собой расплав арсенидов благородных металлов, причем Pt_2As или Pd_3As являются основными составляющими этого расплава (табл.). При затвердевании каплеобразных включений образуется смесь мелкодисперсных минералов в матрице As_2Pt или Pd_3As (рис. 5б).

Таблица. Средний состав (ат.%) двух металл-арсенидных включений в образце при $g \sim 1$

Fe	Co	Ni	Cu	As	S	Ru	Rh	Pd	Ag	Au	Pt	Ir
23.60	0.10	2.70	3.23	2.73	0.08	0.00	0.05	17.71	0.00	1.78	47.82	0.19
19.95	0.11	2.73	2.89	6.46	0.10	0.00	0.09	28.88	0.00	1.36	37.10	0.33

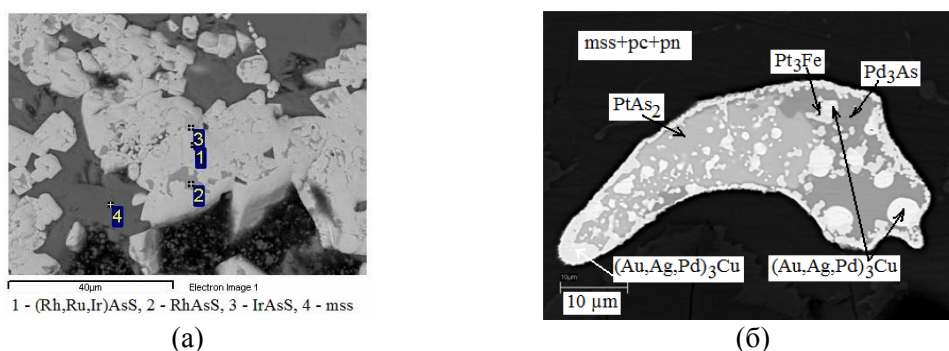


Рис. 5. (а) Срастания сульфоарсенидов в матрице *mss* в подзоне Ia ($g \sim 0.02$). (б) Каплевидное выделение, состоящее из двух частей. В левой светлой части в матрице As_2Pt расположены неограниченные частицы $(Au,Ag,Pd)_3Cu$. В правой темной части в матрице Pd_3As находятся кристаллы Pt_3Fe и сферические включения $(Au,Ag,Pd)_3Cu$

Последовательность выделения As-содержащих фаз при кристаллизации

В самом начале процесса кристаллизации ($g \sim 0$) наблюдается массовое выделение тугоплавких минералов ирарсит-холлингвортитового ряда $(Ir, Rh)AsS$. Далее эти фазы встречаются в виде редких одиночных микрокристаллов в матрице *mss*. Выделение сульфоарсенидов приводит к обеднению расплава мышьяком. С другой стороны, коэффициент распределения As между *mss* и расплавом $\ll 1$, т.е. при кристаллизации *mss* мышьяк оттесняется в расплав. Кроме того, *mss* концентрирует Rh, Ru, Ir, а Ag, Au, Pt, Pd преимущественно переходят в расплав. Во второй зоне происходит выделение каплевидных включений на основе легкоплавкой эвтектики Pt– $PtAs_2$ ($T_{nl} = 597^\circ C$) с добавками Fe, Pd и других примесей. Избыток металлических примесей выделяется внутри этих включений в виде сперрилита и интерметаллидных фаз. Аналогичные фазы наблюдались в природных образцах медно-никелевых руд и их синтетических аналогов [Gervilla, et al., 1996; Helmy, et al., 2010].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-05-00357 и гранта Отделения наук о Земле № ОНЗ-2.1.

Литература

- Дистлер, В. В., Т. Л. Гроховская, Т. Л. Евстигнеева и др. (1988), *Петрология сульфидного магматического рудообразования*, М., Наука, 230 с.
- Косяков, В. И., Е. Ф. Синякова (2005), Направленная кристаллизация железо-никелевых сульфидных расплавов в области образования моносульфидного твердого раствора, *Геохимия*, №4, сс. 415–428.
- Косяков, В. И., Е. Ф. Синякова (2010), Первичная, вторичная и примесная зональность медно-никелевых руд при фракционной кристаллизации сульфидных расплавов, *ДАН*, том 432, № 6, сс. 805–810.
- Cabri, L. I. (1973), New data on phase relations in the Cu-Fe-S system, *Econ. Geol.*, vol. 68, pp. 443–454.

Cabri, L. J. (2002), The Platinum-Group Minerals, *The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Marc Veilleux Imprimeur Inc.*, vol. 54, pp. 13–129.

Dare, S. A. S., S.-J. Barnes, et al. (2010), The timing and formation of platinum-group minerals from the Creighton Ni-Cu-Platinum-group elements sulfide deposit, Sudbury, Canada: early crystallization of PGE-rich sulfoarsenides, *Economic Geology*, vol. 105, pp. 1071–1096.

Gervilla, F., M. Leblanc, J. Torres-Ruiz, P. F. Hach-Ali (1996), Immiscibility between arsenide and sulfide melts: a mechanism for the concentration of noble metals, *J. Mineralogical Association of Canada*, vol. 34, № 3, pp. 485–502.

Helmy, H. M., C. Ballhaus, et al. (2010), Partitioning of Se, As, Sb, and Bi between monosulfide solid solution and sulfide melt – application to magmatic sulfide deposits, *Geochem. Cosmochem. Acta*, vol. 74, pp. 6174–6179.

Makovicky, E. (2002), Ternary and quaternary phase systems with PGE, *The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Marc Veilleux Imprimeur Inc.*, vol. 54, pp. 131- 175.

Naldrett, A. J. (2010), From the mantle to the bank: the life of a Ni-Cu-(PGE) sulfide deposit, *South African Journal of Geology*, vol. 113, 1, pp. 1–32.