

Pt-Pd-Sn МЕТАЛЛИДЫ В ОБЛАСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ Pt-Pd СУЛЬФИДОВ В СИСТЕМЕ Cu-Fe-S

Т.А. Кравченко

Институт геологии и минералогии, СО РАН, Новосибирск, tanyuk@igm.nsc.ru

Для понимания условий образования уникальной оловоносной Cu-Fe формации Норильских Cu-Ni месторождений изучены продукты кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S с примесями платины, палладия и олова (1 мас.%). В фазовых ассоциациях с халькопиритом, изокубанитом и моихукитом, соответствующих области устойчивости Pt-Pd сульфидов – аналогов природных минералов маланита (Pt,Cu,Fe)S₄, куперита PtS, высойкита PdS и брэггита (Pt,Pd)S, синтезированы Pt-Pd-Sn металлиды – аналоги рустенбургита Pt₃Sn, атокита Pd₃Fe и палладиевого рустенбургита (Pt,Pd)₃Sn. Полученные результаты свидетельствуют о том, что присутствие олова совместно с платиной и палладием в расплавах центральной части системы Cu-Fe-S, соответствующих составам магматических Cu-Fe сульфидных руд Норильских Cu-Ni месторождений, определяет преимущественную кристаллизацию Pt-Pd-Sn металлидов.

В статье 2 таблицы, 1 рисунок, список литературы из 8 названий.

Ключевые слова: Pt-Pd сульфиды, система Cu-Fe-S, кристаллизация расплава.

Основная масса минералов платины и палладия с оловом впервые обнаружена в Cu-Fe сульфидных рудах Норильских медно-никелевых месторождений (Генкин и др., 1968) и позднее выделена как уникальная оловоносная Cu-Fe формация (Некрасов, 1984). В соответствии с первыми сообщениями и последующими экспериментальными исследованиями при температурах, соответствующих постмагматической кристаллизации, большинство исследователей до настоящего времени связывают образование Pt-Pd-Sn минералов с платиноносными флюидами после формирования рудообразующих Cu-Fe сульфидов. Экспериментальные исследования особенностей кристаллизации расплавов центральной части системы Cu-Fe-S, соответствующих составам норильских магматических Cu-Fe сульфидных руд: 50 ат.% S, Cu/Fe = 1.22–0.25 и 45 ат.% S, Cu/Fe = 1.44–0.69 с примесями платины и палладия, а также платины и палладия с оловом (Кравченко, 2009), позволили сделать выводы о возможности магматической кристаллизации Pt-Pd минералов до рудообразующих сульфидов и преимущественной кристаллизации Pt-Pd-Sn металлидов в области устойчивости Pt-Pd-Fe сплавов. В настоящей работе показана преимущественная кристаллизация Pt-Pd-Sn металлидов также и в области устойчивости Pt-Pd сульфидов.

Методика

В качестве исходных материалов были использованы: железо карбонильное А-2, медь ВЗ, сера ОСЧ, дополнительно обезвоженная плавлением в вакууме, металлические плати-

на, палладий и олово. Платину, палладий и олово: (Pt,Pd)/Sn = 3/1, ∑ 1 мас.%, добавляли к синтезированным предварительно фазовым ассоциациям системы Cu-Fe-S, соответствующим области кристаллизации Pt-Pd сульфидов, а также к изученным раньше образцам, содержащим Pt-Pd сульфиды (Pt + Pd = 1 мас.%, Кравченко, 2013). В таблицах в этих образцах соотношение Cu/Fe (0.25, 0.43, 0.54, 0.69, 1.20, 1.44) показано без индекса при цифрах. Таким образом, суммарное содержание примесей в образцах, синтезированных в данной работе, равнялось 1 мас.%, либо было > 1 мас.% – за счет содержания Pt-Pd сульфидов в исходных образцах. Синтез проводили в вакуумированных кварцевых ампулах методом охлаждения расплава от 1200°C до комнатной температуры. Как и при синтезе Pt-Pd-Sn металлидов в области кристаллизации Pt-Pd-Fe-Cu сплавов в системе Cu-Fe-S (Кравченко, 2009), в процессе охлаждения все образцы были выдержаны в течение двух недель при 600°C и (после исследования и повторного плавления) – в течение трех месяцев при 400°C. Кроме этого, в связи с особенностями кристаллизации исследуемых Cu-Fe-S фаз (Кравченко, 2011), некоторые образцы были также выдержаны в процессе охлаждения при 850°C в течение 1–10 суток и (или) охлаждены с разной скоростью в интервале 1200–850°C. Охлаждение от 600 и 400°C до комнатной температуры проводили в холодной воде. После синтеза продукты кристаллизации были изучены методами оптической микроскопии и рентгенографии. Полированные шлифы готовились из половины каждого образца (сечение по центру сверху вниз). Химический состав фаз и рас-

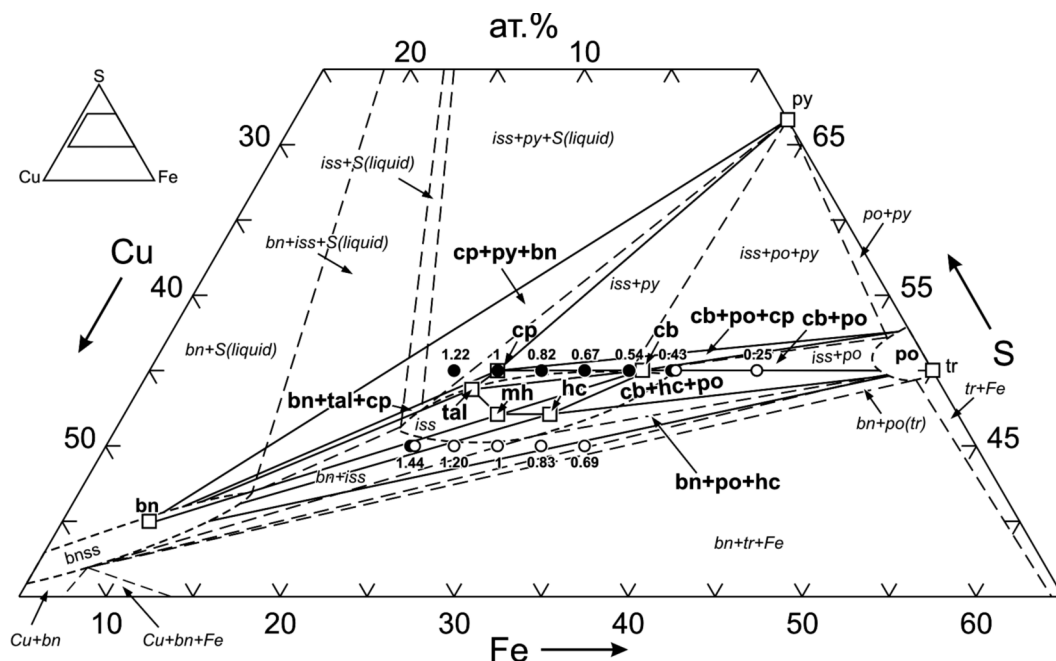


Рис. 1. Схема соотношений синтезированных фаз (сплошные линии, Кравченко, 2011, 2012) на схеме центральной части системы Cu-Fe-S при 600°C (штриховые линии, Cabri, 1973). □ — Стехиометрические составы: халькопирита CuFeS_2 (cp), борнита Cu_5FeS_4 (bn), пирита FeS_2 (py), троилита FeS (tr), таллахита $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ (tal), изокубанита CuFe_2S_3 (cb), моухукита $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ (mh) и хейкокита $\text{Cu}_2\text{Fe}_3\text{S}_8$ (hc). iss, bnss и po — области халькопиритового, борнитового и пиритового твердых растворов. Исходные составы синтезированных образцов: 50 ат. % S, Cu/Fe = 1.22–0.25; 45 ат. % S, Cu/Fe = 1.44–0.69. ● — Pt-Pd сульфиды; ○ — Pt-Pd-Fe-сплавы.

пределение примесей по всему объему образцов определяли микрозондовым анализом на микроанализаторе «Camebax-Micro» по универсальной программе PMA 96 (Лаврентьев, Усова, 1991). Анализ проводился по рентгеновским линиям: $\text{FeK}_{\alpha 1}$, $\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\text{SK}_{\alpha 1}$, $\text{PtM}_{\alpha 1}$, $\text{PdL}_{\alpha 1}$, $\text{SnL}_{\alpha 1}$. В данном наборе наложения рентгеновских линий отсутствуют. Стандартами служили FeS, SnS, CuFeS_2 , Pt и Pd. Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов 40 нА, угол отбора 40°, время счета 10 сек на каждой аналитической линии, диаметр зонда 2–3 мкм. Погрешность определения всех компонентов находится в пределах 2 отн.%. Предел обнаружения элементов C_{\min} рассчитан по 2 σ -критерию при уровне значимости 99%. C_{\min} , мас. %: Cu — 0.05; Fe — 0.03; S — 0.02; Pt — 0.06; Pd — 0.05; Sn — 0.05. Для обозначения синтезированных фаз использованы обобщенные химические формулы, учитывающие те элементы, содержание которых не меньше 5 ат.%, и общепринятые названия минеральных аналогов с соответствующей структурой. Исключением являются синтезированные фазы хейкокитового состава $\text{Cu}_2\text{Fe}_3\text{S}_8$, которые характеризуются кубической *pc* структурой, в отличие от природно-

го ромбического хейкокита. При изложении результатов исходные составы синтезированных образцов системы Cu-Fe-S и составы синтезированных Cu-Fe сульфидов выражены отношением Cu/Fe, ат.%. Это связано с тем, что все сульфиды центральной части системы Cu-Fe-S характеризуются переменным содержанием меди и железа (Кравченко и др., 2012).

Результаты и их обсуждение

Обобщенные результаты синтеза Pt-Pd и Pt-Pd-Sn фаз в фазовых ассоциациях центральной части системы Cu-Fe-S представлены на рисунке и в таблице. Синтезированные раньше Pt-Pd и Pt-Pd-Sn фазы при раздельном (Pt или Pd) и совместном (Pt + Pd) нахождении платины и палладия в Cu-Fe-S расплаве показаны в таблицах обычным шрифтом, а отношение Cu/Fe исходных составов синтезированных в данной работе образцов и содержащиеся в них Pt-Pd фазы — жирным шрифтом. Образцы, в которых соотношение Cu/Fe указано с индексом 1 (например, 0.43₁, 0.54₁ и т.д.) охлаждены в интервале температур 1200–850°C с большей

Таблица 1. Фазовый состав синтезированных продуктов кристаллизации Cu-Fe-S расплавов с примесями платины, палладия и олова

S	Исходный состав, ат.%, Cu/Fe			Синтезированные фазы		
	Cu	Fe	Cu/Fe	Cu-Fe-S, Cu/Fe*	Pt, Pd Pt(Pd)+Sn	Pt + Pd Pt+Pd+Sn
50	27.5 – 25	22.5 – 25	1.22 – 1	cp + bn + py	Cu(Pt,Fe) ₂ S ₄ , PdS Pt₃Sn	Cu(Pt,Fe) ₂ S ₄ , (Pt,Pd)S (Pt,Pd)₃Sn+PdS
	25 – 17.5	25 – 32.5	1 – 0.54	cp + cb, 0.61 – 0.52*	PtS, PdS Pt₃Sn	(Pt,Pd)S (Pt,Pd)₃Sn+PdS
	15	35	0.43 ₁	cb + cp 0.52 – 0.48*		
	15	35	0.43 ₂	mh(hc) + bn	PtS или Pt ₃ Fe, (Pd,Cu) ₁₆ S ₇ Pt₃Sn, Pd₃Sn	(Pt,Pd) ₃ Fe, (Pd,Cu) ₁₆ S ₇ (Pt,Pd)₃Sn+PdS
15	35	0.43 ₂	cb + po, 0.49 – 0.43* mh(hc) + bn			
45	32.5 – 30	22.5 – 25	1.44-1.20	mh(hc) + bn		
50	10	40	0.25-0.43	cb + po 0.43	Pt ₃ Fe, Pd ₃ Fe Pt ₃ Sn, Pd ₃ Sn	(Pt,Pd) ₃ Fe (Pt,Pd) ₃ Sn
45	30 – 25	25 – 30	1.20 – 0.69	hc + bn hc + bn + po bn + po	Pt ₃ Fe, PtFe Pd(Cu,Fe) Pt ₃ Sn, PtSn, Pt(Sn,Fe)	(Pt,Pd) ₃ Fe, Pd(Cu,Fe), (Pt,Pd)(Cu,Fe) (Pt,Pd) ₃ (Sn,Fe) (Pt,Pd,Cu) ₃ (Sn,Fe)

Примечание: * – Cu/Fe изокубанита, cp – халькопирит CuFeS₂ (Cu/Fe = 0.99–0.67), bn – борнит Cu₅FeS₄, py – пирит FeS₂, cb – изокубанит CuFe₂S₃ (Cu/Fe = 0.61–0.43), mh – моихукит Cu₉Fe₉S₁₆ (Cu/Fe = 1.04–0.93), hc – кубический (pc) хейкокит Cu₄Fe₃S₈ (Cu/Fe = 0.92–0.68), po – пирротин Fe_{1-x}S.

скоростью, чем образцы, в которых это соотношение показано с индексом 2 (0.43₂, 0.54₂ и т.д.) Синтезированные сульфиды системы Cu-Fe-S не содержат примесей Pt, Pd и Sn. Их составы и фазовые соотношения соответствуют экспериментальным данным (Кравченко, 2011; Кравченко и др., 2012; рис. 1). На рисунке показаны стехиометрические составы халькопирита CuFeS₂, изокубанита CuFe₂S₃, моихукита Cu₉Fe₉S₁₆ и хейкокита Cu₄Fe₃S₈. Пределы изменения Cu/Fe для этих фаз указаны в примечании к таблице 1. Черными кружками на рисунке обозначены исходные составы образцов с Pt-Pd сульфидами, а белыми – с Pt-Pd-Fe сплавами (Кравченко, 2013). Как видно на рисунке и в таблице 1, области кристаллизации Pt-Pd сульфидов: 50 ат.% S, Cu/Fe = 1.22–0.43, и 45 ат.% S, Cu/Fe = 1.44, и Pt-Pd-Fe сплавов: 50 ат.% S, Cu/Fe = 0.43–0.25 и 45 ат.% S, Cu/Fe = 1.20–0.69, разделяет линия равновесия борнит Cu₅FeS₄ (bn) – моихукит Cu₉Fe₉S₁₆ (mh) – изокубанит CuFe₂S₃ (cb). При этом область фазовых ассоциаций с изокубанитом и пирротин Fe_{1-x}S: cb + po, 50 ат.% S, Cu/Fe = 0.49–0.43, и моихукитом (или хейкокитом) и борнитом Cu₅FeS₄: mh(hc) + bn, 45 ат.% S, Cu/Fe = 1.44–1.20, является промежуточной между областями кристаллизации Pt-Pd сульфидов и Pt-Pd-Fe сплавов. В промежуточной области совместно с сульфидом палладия (Pd,Cu)₁₆S₇ были синтезированы PtS или Pt₃Fe, а при совместном нахождении платины

и палладия в расплаве – (Pt,Pd)₃Fe. Как видно в таблице 1, металлиды: Pt₃Sn, Pd₃Sn и (Pt,Pd)₃Sn синтезированы как в области кристаллизации Pt-Pd сульфидов, так и в указанной выше промежуточной области. В образцах с совместным содержанием платины и палладия совместно с (Pt,Pd)₃Sn синтезирован сульфид палладия PdS. Составы Pt₃Sn и Pd₃Sn близки составам соответствующих фаз, синтезированных раньше в области кристаллизации Pt-Pd-Fe-Cu сплавов, а составы (Pt,Pd)₃Sn в ассоциации с PdS отличаются меньшим содержанием палладия. Как и в области кристаллизации Pt-Pd-Fe сплавов, составы всех синтезированных Pt-Pd-Sn металлидов не изменяются при выдержке образцов при 600 и 400 °C в процессе охлаждения.

В таблице 2 представлены составы некоторых образцов с (Pt,Pd)₃Sn в ассоциации с PdS и образцов с Pt-Pd сульфидами с соотношением Cu/Fe (0.54, 0.43, и 1.44), которые были использованы в качестве исходных для их синтеза. Как и в таблице 1, отношения Cu/Fe исходных составов синтезированных в данной работе образцов и находящихся в них Pt-Pd фазы показаны в таблице 2 жирным шрифтом. Как видно в таблице 2, во всех оловосодержащих образцах синтезированы (Pt,Pd)₃Sn с близкими соотношениями платины и палладия (Pt: 56.37–65.49 ат.%, Pd: 13.48–6.36 ат.%). Меньшим содержанием палладия (6.36 ат.%) отличается состав

Таблица 2. Химический состав синтезированных продуктов кристаллизации Cu-Fe-S расплавов с примесями платины, палладия и олова

№ обр.	Cu/Fe, ат.%, Cu-Fe-S ассоциация, примеси, мас.%	Pt-Pd фазы	Состав Pt-Pd фаз, ат.%/мас.%						Σ, мас.%
			Cu	Fe	Pt	Pd	S	Sn	
1	0.54, cb + cp, Pt + Pd, Σ = 1	(Pt,Pd)S	1.93	3.06	44.11	6.50	44.40	0.00	99.60
			1.11	1.54	77.62	6.22	12.84	0.00	
		PdS	0.42	0.68	0.06	49.62	49.21	0.00	99.33
			0.38	0.54	0.18	75.84	22.66	0.00	
2	0.54 ₁ , cb + cp, (Pt,Pd)/Sn > 3/1, Σ > 1	(Pt,Pd) ₃ Sn	3.25	0.56	65.49	6.36	0.24	24.10	100.87
			1.26	0.19	77.83	4.12	0.04	17.43	
		PdS	1.96	0.34	0.00	48.42	49.28	0.00	99.92
			1.80	0.28	0.00	74.88	22.96	0.00	
3	0.54 ₂ , cb + cp, Pt,Pd/Sn > 3/1, Σ > 1	(Pt,Pd) ₃ Sn	3.06	2.13	56.37	13.48	1.45	23.51	99.93
			1.25	0.76	70.53	9.20	0.30	17.90	
		PdS	2.33	0.05	0.00	49.98	47.64	0.00	99.79
			2.11	0.04	0.00	75.85	21.79	0.00	
4	0.43, cb + po, Pt + Pd, Σ = 1	(Pt,Pd)S	1.22	1.92	45.88	5.33	45.65	0.00	99.75
			0.70	0.96	79.94	5.07	13.08	0.00	
		PdS	0.29	0.52	0.04	50.32	48.83	0.00	99.73
			0.26	0.42	0.11	76.56	22.38	0.00	
5	0.43 ₁ , cb + po, Pt,Pd/Sn > 3/1, Σ > 1	(Pt,Pd) ₃ Sn	3.71	1.55	62.12	10.23	0.03	22.36	99.65
			1.46	0.53	74.60	6.71	0.01	16.34	
		PdS	3.57	0.50	0.00	47.28	48.65	0.00	100.68
			3.36	0.41	0.00	73.99	22.92	0.00	
6	0.43 ₂ , mh + bn, (Pt,Pd)/Sn > 3/1, Σ > 1	(Pt,Pd) ₃ Sn	3.82	1.64	62.68	9.35	0.17	22.34	99.73
			1.50	0.56	75.20	6.13	0.04	16.30	
		PdS	2.42	0.12	0.00	49.58	47.88	0.00	100.52
			2.21	0.14	0.00	76.08	22.14	0.00	
7	1.44, mh + bn, Pt + Pd, Σ = 1	PtS	8.30	0.98	45.45	2.84	42.43	0.00	99.23
			4.71	0.49	79.18	2.70	12.15	0.00	
		(Pd,Cu) ₁₆ S ₇	17.02	0.97	0.00	52.67	29.34	0.00	99.91
			14.07	0.70	0.00	72.90	12.24	0.00	
8	1.44 ₁ , mh + bn (Pt,Pd)/Sn > 3/1, Σ > 1	(Pt,Pd) ₃ Sn	4.43	3.16	57.52	12.46	0.81	21.62	99.28
			1.80	1.13	71.75	8.43	0.16	16.36	
		PdS	2.14	0.27	0.00	48.26	49.33	0.00	100.48
			1.99	0.22	0.00	75.14	23.13	0.00	

Примечание: cb – изокубанит, CuFe₂S₉, cp – халькопирит CuFeS₉, po – пирротин Fe_{1-x}S, mh – моихукит Cu₉Fe₉S₁₆, hc – кубический (pc) хейкоцит Cu₄Fe₃S₈, bn – борнит Cu₃FeS₄.

(Pt,Pd)₃Sn образца № 2 (Cu/Fe 0.54₁), который был охлажден с большей скоростью в интервале 1200 – 850°C, чем образец № 3 (Cu/Fe 0.54₂) и другие оловосодержащие образцы. В образцах: № 3 (соотношение Cu/Fe 0.54₂), № 6 (соотношение Cu/Fe 0.43₂) и № 8 (Cu/Fe 1.44₁), охлажденных с одинаковой скоростью в интервале 1200 – 850°C, содержания палладия в (Pt,Pd)₃Sn колеблются в пределах 9.35 – 13.48 ат.%. Из этого следует, что содержания платины и палладия в (Pt,Pd)₃Sn не зависят от исходного Cu-Fe-S состава образцов. Как показано в таблице 2, в образцах с одинаковым исходным составом: 50 ат.% S, Cu/Fe = 0.43, (Cu/Fe = 0.52 – 0.48*; табл. 1), синтезированы ассоциации Cu-Fe сульфидов разного состава: в образце № 5 (Cu/Fe = 0.43₁) – изокубанит + халькопирит, а в образце № 6 (Cu/Fe = 0.43₂) – моихукит + борнит. Близкие составы (Pt,Pd)₃Sn в этих образцах свиде-

тельствуют о том, что составы синтезированных Pt-Pd-Sn фаз не изменяются при изменении состава ассоциаций Cu-Fe сульфидов в процессе охлаждения.

Согласно полученным результатам, при совместной кристаллизации платины, палладия и олова вся платина и часть палладия образуют (Pt,Pd)₃Sn, а оставшийся палладий кристаллизуется в сульфидной форме PdS. Содержания платины и палладия в (Pt,Pd)₃Sn не зависят от исходного Cu-Fe-S состава образцов и не изменяются ни при изменении состава ассоциаций Cu-Fe сульфидов при температурах кристаллизации исследуемых Cu-Fe-S расплавов (1070 – 854°C; Кравченко, 2011), ни при выдержке при 600 и 400°C в процессе охлаждения. Это свидетельствует о кристаллизации синтезированных Pt-Pd-Sn фаз до кристаллизации Cu-Fe сульфидов.

Для всех синтезированных Pt-Pd-Sn металлидов, как и для всех Pt-Pd фаз, синтезированных из расплавов такого же состава, но без олова (табл. 1), характерны такие же морфологические особенности и фазовые взаимоотношения в продуктах кристаллизации Cu-Fe-S расплавов, как и для соответствующих природных минералов в Cu-Fe сульфидных рудах Норильских Cu-Ni месторождений.

Заключение

В фазовых ассоциациях с халькопиритом, изокубанитом и моихукитом, соответствующих области устойчивости Pt-Pd сульфидов – аналогов природных минералов: маланита $\text{Cu}(\text{Pt},\text{Fe})_2\text{S}_4$, куперита PtS, высокоцита PdS, брэггита $(\text{Pt},\text{Pd})\text{S}$ и неназванного соединения $(\text{Pd},\text{Cu})_{16}\text{S}_7$, синтезированы Pt-Pd-Sn металлиды – аналоги рустенбургита Pt_3Sn , атокита Pd_3Sn и палладиевого рустенбургита $(\text{Pt},\text{Pd})_3\text{Sn}$. Полученные результаты и результаты синтеза в области кристаллизации Pt-Pd-Fe-Cu сплавов – аналогов изоферроплатины Pt_3Fe , палладиевого аналога изоферроплатины Pd_3Fe , тетраферроплатины PtFe и неназванного соединения $\text{Pd}(\text{Cu},\text{Fe})$ – свидетельствуют о преимущественной кристаллизации Pt-Pd-Sn металлидов при кристаллизации расплавов центральной части системы Cu-Fe-S: 50 ат.% S, $\text{Cu}/\text{Fe} = 1.22-0.25$ и 45 ат.% S, $\text{Cu}/\text{Fe} = 1.44-0.69$ с примесями платины, палладия и олова. Сходство состава, морфологических особенностей и фазовых взаимоотношений Pt-Pd-Sn металлидов в продуктах кристаллизации Cu-Fe-S расплавов и соответствующих природных минералов в

Cu-Fe сульфидных рудах Норильских Cu-Ni месторождений может свидетельствовать о близости условий их образования.

Литература

- Генкин А.Д. Минералы платиновых металлов и их ассоциации в медно-никелевых рудах Норильского месторождения. М.: Наука. **1968**. 106 с.
- Кравченко Т.А. Образование Pt-Pd-Sn металлидов в процессе кристаллизации Cu-Fe сульфидного расплава // Новые данные о минералах. **2009**. Вып. 44. С. 66 – 73.
- Кравченко Т.А. Экспериментальное исследование продуктов кристаллизации халькопиритового твердого раствора // Новые данные о минералах. **2011**. Вып. 46. С. 86 – 92.
- Кравченко Т.А. Сульфиды платины и палладия в продуктах кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S // Новые данные о минералах. **2013**. Вып. 48. С. 82 – 87.
- Кравченко Т.А., Ненашева С.Н., Нигматулина Е.Н. Новые данные о составе фаз в центральной части системы Cu-Fe-S // Новые данные о минералах. **2012**. Вып. 47. С. 83 – 89.
- Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В. Программный комплекс РМА-89 для количественного рентгеноспектрального микроанализа на микрозонде Camebax Микро // Журн. аналит. химии. **1991**. Т. 46. Вып. 1. С. 67 – 75.
- Некрасов И.Я. Олово в магматических и постмагматических процессах. М.: Наука. **1984**. 235 с.
- Cabri L.J. New data on phase relations in the Cu-Fe-S System // Econ. Geol. **1973**. V. 68. P. 443 – 454.