

УДК 550.42+542.65

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИРИДИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СУЛЬФИДАХ Fe, Cu, Zn, Pb С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАДИОНУКЛИДА $^{192}\text{Ir}$ ( $T = 400^\circ\text{C}$ , $500^\circ\text{C}$ ; $P = 500$ бар)

© 2002 г. С. М. Жмодик, Г. Ю. Шведенков, Н. В. Верховцева

Представлено академиком В.В. Ревердатто 05.03.2002 г.

Поступило 21.03.2002 г.

В последние годы появилось значительное количество данных о высоких концентрациях элементов платиновой группы (ЭПГ) в низкотемпературных образованиях, формирование которых происходило в результате гидротермальных и седиментационных процессов. Рудные концентрации платиноидов обнаружены в породах и рудах черносланцевой формации, гидротермальных месторождениях золота, океанических гидротермальных рудах и железо-марганцевых конкрециях. Высокая подвижность ЭПГ установлена также в процессе формирования кор выветривания [1–10]. При этом во многих случаях указывается на то, что концентраторами ЭПГ в рудах и породах являются сульфидные минералы, но форма их нахождения чаще всего не установлена. Иридий всегда присутствует в составе платиноидов в рудах перечисленных типов месторождений и поэтому может быть выбран в качестве индикатора геохимического поведения ЭПГ.

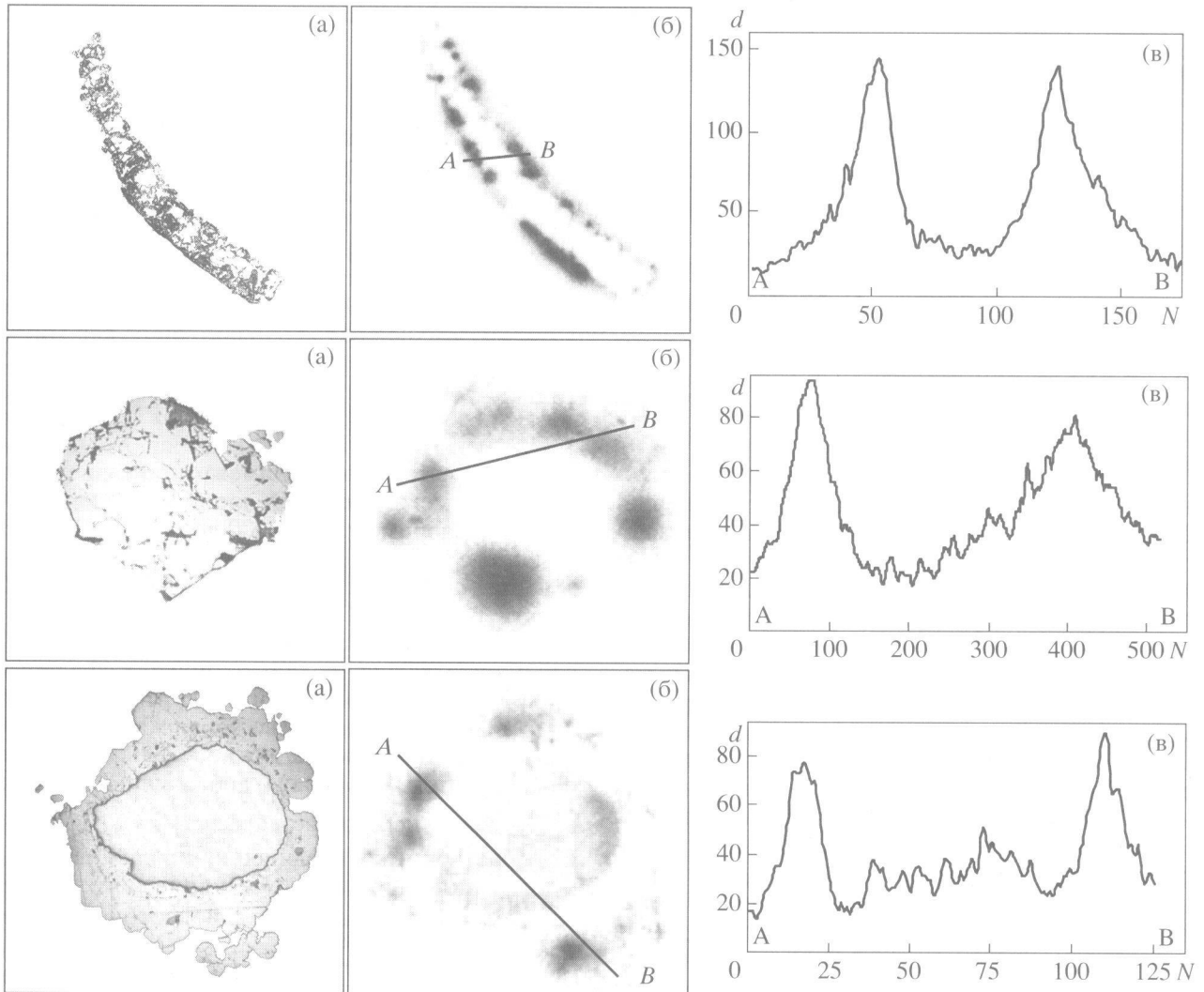
Нами проведены эксперименты по гидротермальному синтезу иридийсодержащих сульфидов железа, меди, свинца и цинка с использованием метода радиоактивных индикаторов [11]. В качестве радиоактивной “метки” использовался изотоп  $^{192}\text{Ir}$ , методом регистрации которого в синтезированных минералах являлась автордиография. Эксперименты проведены в автоклавах из стали с титановыми вкладышами  $V = 55 \text{ см}^3$ , при  $P = 500$  бар, которое задавалось по РТХ-диаграмме для водных растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Температура гидротермальной кристаллизации задавалась с помощью ВРТ-3 с точностью  $\pm 3^\circ\text{C}$  и равнялась 400

и  $500^\circ\text{C}$  (две серии экспериментов). Градиент температуры между верхней зоной и нижней  $14^\circ\text{C}$ . Время экспериментов от 100 до 1000 ч. Было создано три экспериментальные системы с целью синтеза пар сульфидов: Fe–Pb; Fe–Cu; Fe–Zn. Шихта готовилась из элементов марки ОСЧ в стехиометрических пропорциях, характерных для пирита, галенита, халькопирита и сфалерита. Рабочим раствором служил 2.06 M раствор хлорида аммония. Количество вводимого иридия варьировало от 11 до 74 г/г относительно исходной навески шихты ( $P = 10$  г) и добавлялось в шихту в виде солянокислого раствора  $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]^{2-}$  с pH 3.5. Водорастворимое соединение иридия получали методом хлорирования металлического Ir, предварительно “меченного” радиоизотопом  $^{192}\text{Ir}$  по реакции  $^{190}\text{Ir}(n, \gamma)^{192}\text{Ir}$ , с этой целью пластинку иридия облучали в канале ядерного реактора резонансными нейтронами (НИИЯФ при ТПУ). Радиоизотоп  $^{192}\text{Ir}$  является также  $\beta$ -излучателем с периодом полураспада 74.4 дня, что позволило использовать метод  $\beta$ -автордиографии для установления пространственного распределения и форм нахождения иридия в синтезированных минералах. Регистрация  $\beta$ -излучения проводилась с использованием эмульсии для ядерных исследований типа МР и пленки для автордиографии типа АФ.

В результате экспериментов получены кристаллы и поликристаллические агрегаты пирита, пирротина и галенита (для Fe–Pb-системы); пирита, халькопирита, борнита, халькозина и пирротина (для Fe–Cu-системы); пирита, пирротина, железистого сфалерита и клейофана (для Fe–Zn-системы). Фрагменты минеральных агрегатов и кристаллы заливались эпоксидной смолой, и готовились цементированные препараты, которые затем вскрывались шлифованием и полировались на алмазных пастах для автордиографического и минераграфического изучения. После экспериментов проводились замеры  $\gamma$ -активности

*Институт геологии  
Сибирского отделения Российской Академии наук,  
Новосибирск*

*Институт минералогии и петрографии  
Сибирского отделения Российской Академии наук,  
Новосибирск*

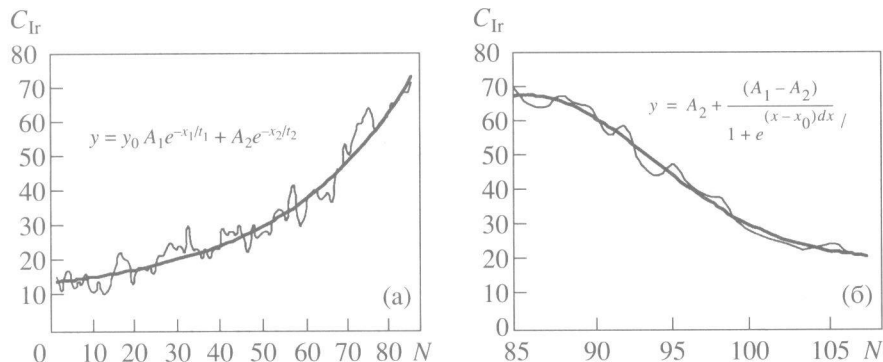


**Рис. 1.** Фотографии сульфидов (а),  $\beta$ -автордиограммы (б), фиксирующие пространственное распределение иридия (по  $^{192}\text{Ir}$ ), и относительные концентрации иридия в профилях (в), выраженные в плотности почернения  $d$ . Максимальная плотность почернения автордиограмм соответствует максимальной концентрации иридия. Верхний ряд – халькопирит; средний ряд – сфалерит; нижний ряд – пирит. Экспозиция 10 ч. Ядерная эмульсия АФ. По оси абсцисс – число точек в профиле (размер точки 10,6 мкм).

раствора (с использованием эталонов), синтезированных сульфидов и титановых вкладышей на установке для активационного анализа “Intertech-nique”.

Установлено, что все количество иридия, введенного в экспериментальные системы, концентрируется в синтезированных сульфидах. Растворы и титановые вкладыши не содержали иридия. На рис. 1 представлены полированные препараты с фрагментами синтезированных минеральных сульфидных агрегатов и кристаллов,  $\beta$ -автордиограммы, фиксирующие распределение иридия в них, и профили, отражающие изменения концентраций иридия в сульфидных агрегатах. Характерной особенностью пространственного распределения иридия в синтезированных сульфидах является

обогащение иридием внешней поверхности отдельных крупных кристаллов или поликристаллических агрегатов. Внутренние части кристаллов и агрегатов сульфидов не содержат иридия. Причем такой тип распределения отмечается фактически для всех сульфидных минералов: пирита, халькопирита, борнита, пирротина, галенита, сфалерита. Собственных минералов иридия в синтезированных сульфидах не выявлено, как по данным автордиографии (точки максимального почернения на ядерных эмульсиях отсутствуют), так и при изучении на сканирующем электронном микроскопе. В редких случаях отмечаются ультрадисперсные включения-концентраторы иридия, состав которых не удалось установить.



**Рис. 2.** Результаты аппроксимации данных изменения концентрации иридия ( $C_{Ir} = d$  – плотность почернения) в синтезированных сульфидах. а – внешняя поверхность сульфидов (со стороны раствора) – граничная зона; б – граничная зона–приповерхностная часть сульфидов.  $N$  – число точек (длина профиля).

Определенно выявляется снижение концентраций иридия в сульфидах к конечным стадиям эксперимента, по мере извлечения иридия сульфидами в начальные стадии и уменьшения его концентраций в растворе. Во многих случаях кристаллы сульфидов, образовавшиеся в конце эксперимента, практически не содержали иридия.

В результате проведенных экспериментов установлено, что иридий не входит в структуру ни одного из синтезированных минералов, а концентрируется на поверхности растущих кристаллов и поликристаллических агрегатов, т.е. на границе кристалл–раствор. Подобный характер пространственного распределения иридия между сульфидами и раствором соответствует адсорбционному равновесию. Для доказательства этого предположения проанализирован тип распределения иридия в слое на границе сульфид–раствор со стороны раствора и со стороны кристалла. Установлено, что кривые распределения иридия на границе сульфид–раствор (участок 1) имеют асимметрию: более пологое постепенное повышение концентрации иридия от раствора к поверхности сульфида по сравнению с участком 2 – поверхность сульфида–приповерхностная часть кристалла. Методом аппроксимации были построены кривые, описывающие концентрацию иридия на участках поверхность кристалла–раствор (рис. 2а) и поверхность кристалла–приповерхностная область кристалла (рис. 2б). Установлено, что на участке 1 изменение концентрации иридия описывается уравнением с квадратом взаимной корреляции ( $R^2$ ) 0.966:

$$y = y_0 + A_1 e^{-x/t_1} + A_2 e^{-x/t_2}. \quad (1)$$

Согласно теории Холла [12–14], эффективное значение коэффициента распределения зависит от скорости роста и описывается выражением, которое в полной мере характеризует распреде-

ление примеси в растущем кристалле в случае адсорбционного равновесия:

$$k_{eff} = k + (k_{ads} - k) e^{-v_{sl}/v}, \quad (2)$$

где  $v$  – скорость роста,  $v_{sl}$  – скорость переноса примесных атомов между кристаллом и прилегающим к нему расплавом,  $k_{ads}$  – коэффициент адсорбции,  $k$  – коэффициент распределения ( $k_{eff} = k$ , когда  $v_{sl} > v$ , и  $k_{eff} = k_{ads}$ , когда  $v > v_{sl}$ ). Зависимость  $k_{eff}$  от скорости роста объясняется образованием адсорбционного слоя на границе раздела фаз.

Очевидно, что уравнения (1) и (2) коррелируют между собой. Следовательно, согласно теории Ф. Холла [12, 13], атомы примеси, в данном случае иридия, сначала адсорбируются на поверхности раздела и лишь затем входят в решетку кристалла. При малых скоростях роста адсорбционный слой движется перед поверхностью раздела и поддерживается за счет быстрого выхода на поверхность твердой фазы тех атомов, которые первоначально были адсорбированы и захвачены растущим кристаллом. Это подтверждается анализом кривой на участке 2 – поверхность кристалла–приповерхностная область кристалла (рис. 2б). Здесь изменение концентрации иридия описывается сигмоидальной кривой с квадратом взаимной корреляции ( $R^2$ ) 0.992, что также соответствует теории Холла и распределению концентрации примеси в твердофазных реакциях [15].

Таким образом, в результате проведенных экспериментов по гидротермальному синтезу иридийсодержащих сульфидов установлено, что иридий не входит в структуру сульфидов Fe, Cu, Pb, Zn. Распределение иридия между раствором и сульфидом соответствует адсорбционному равновесию, а не равновесию между объемом кристалла и объемом раствора. Скорость роста кристаллов в наших экспериментах была достаточно низкой –  $3 \cdot 10^{-6}$ – $3 \cdot 10^{-9}$  см/с. В случае очень высоких

скоростей роста кристаллов концентрации иридия в сульфидных минералах могут распределяться достаточно равномерно в объеме минералов за счет быстрого перекрытия возникающего адсорбционного слоя минералообразующими элементами растущего кристалла, а в случае закрытой системы формировать зональность. Очевидно, что коэффициент распределения ( $C_s/C_l$ ) иридия в экспериментальной системе сульфиды Fe, Cu, Pb, Zn – гидротермальный раствор не отражает реальных соотношений концентраций иридия. В связи с адсорбционным равновесием в данном случае следует использовать не коэффициент распределения, а эффективный коэффициент распределения, зависящий от коэффициента адсорбционного равновесия [12, 13].

Полученные данные также свидетельствуют о том, что выводы о формах нахождения и коэффициентах распределения иридия, полученные на основании валового, а не локального анализа сосуществующих фаз, могут не соответствовать реальным значениям.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 00–05–65332).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лаверов Н.П., Дистлер В.В., Митрофанов Г.Л. и др. // ДАН. 1997. Т. 355. № 5. С. 664–668.
2. Рудашевский Н.С., Кнауф В.В., Чернышов Н.М. // ДАН. 1995. Т. 344. № 1. С. 91–95.
3. Коробейников А.Ф., Митрофанов Г.Л., Немеров В.К., Колпакова Н.А. // Геология и геофизика. 1998. № 4. С. 426–438.
4. Peucker-Ehrenbrink B., Hannigan R.E. // *Geology*. 2000. V. 28. № 5. P. 475–478.
5. Шор Г.М., Дитмар Г.В., Комарова Н.И., Голикова О.В. // ДАН. 1996. Т. 351. № 4. С. 525–527.
6. Ермолаев Н.П., Созинов Н.А., Чиненов В.А. и др. В кн.: Платина России. Проблемы развития минерально-сырьевой базы платиновых металлов в XXI в. М.: Геоинформарк, 1996. С. 212–226.
7. Лаверов Н.П., Лишневский Э.Н., Дистлер В.В., Чернов А.А. // ДАН. 2000. Т. 375. № 5. С. 652–656.
8. Kucha H., Przybylowich W. // *Econ. Geol.* 1999. V. 94. P. 1137–1162.
9. Аникеева Л.И., Андреев С.И., Александров П.А. и др. В кн.: Платина России. Проблемы развития минерально-сырьевой базы платиновых металлов в XXI в. М.: Геоинформарк, 1996. С. 338–345.
10. Батурин Г.Н. Руды океана. М.: Наука, 1993. 303 с.
11. Миронов А.Г., Альмухамедов А.И., Гелетий В.Ф. и др. Экспериментальные исследования геохимии золота с помощью метода радиоизотопных индикаторов. Новосибирск: Наука, 1989. 281 с.
12. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир. 1969. 655 с.
13. Hall R.N. // *J. Phys. Chem.* 1953. V. 57. № 8. P. 836–838.
14. Чернов А.А. // ДАН. 1960. Т. 132. № 4. С. 818–821.
15. Третьяков В.А. Твердофазные реакции. М.: Химия. 1978. 360 с.