

УДК 533.211.24+541.123.3+549.231+549.261+549.263+546.97

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РОДИЯ МЕЖДУ РАСПЛАВОМ И МОНОСУЛЬФИДНЫМ ТВЕРДЫМ РАСТВОРОМ ПРИ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА В СИСТЕМЕ Fe–FeS–NiS–Ni

© 2004 г. Е. Ф. Сняжкова, В. И. Косяков, Б. Г. Ненашев

Представлено академиком Н.В. Соболевым 14.01.2004 г.

Поступило 30.01.2004 г.

Важная роль процессов кристаллизации расплавов при формировании медно-никелевых магматогенных месторождений типа Норильска и Седбери подчеркивается многими исследователями [1–3]. В частности, полагают, что фракционирование примесей элементов платиновой группы (ЭПГ) обусловлено их перераспределением в результате направленной кристаллизации сульфидного расплава [4]. Так как затвердевание расплава (L) начинается с выделения моносльфидного твердого раствора (mss), в настоящее время большое внимание уделяют измерению коэффициентов распределения (k) между этой фазой и расплавом [5–11]. Для большинства ЭПГ эти экспериментальные результаты удовлетворительно согласуются между собой, однако для родия такие данные противоречивы. Так, измеренные значения $k_{Rh} = x_{Rh}^S / x_{Rh}^L$, где x_{Rh}^S и x_{Rh}^L – мол. %, в системе Cu–Fe–Ni–S лежат в интервале от 0.2 до 21, т.е., по данным разных авторов, при кристаллизации этот элемент может концентрироваться как в расплаве, так и в твердом растворе [5–11]. Неопределенность данных о поведении родия явилась причиной, по которой авторы [12] отказались от модели фракционной кристаллизации, используемой большинством исследователей для объяснения минералогической зональности магматических сульфидных рудных месторождений [1, 2]. Однако в работе [4] на основе обобщения литературных данных показано, что величина k_{Rh} может быть как больше, так и меньше единицы, а для описания его зависимости от концентрации серы в расплаве (x_S) использовано линейное приближение.

Большой разброс данных свидетельствует о том, что коэффициент распределения родия зависит также от концентрации металлических компонентов. Поэтому для понимания особенностей поведения этой примеси необходимо в общем случае определить функциональную зависимость $k_{Rh}(x_{Cu}, x_{Ni}, x_S)$ в поле первичной кристаллизации mss. Для решения этой задачи необходим большой экспериментальный материал. В настоящей работе мы ограничились исследованием фракционирования родия при кристаллизации железо-никелевого сульфидного расплава.

В работах [5–11] для измерения коэффициентов распределения проводили изотермический отжиг образцов и после закалки исследовали в них химический состав фаз. Для решения сформулированной выше задачи этим методом необходимо большое количество образцов. Более приемлемым способом получения данных о коэффициентах распределения компонентов является направленная кристаллизация, позволяющая измерять составы сосуществующих фаз вдоль некоторой траектории на поверхности ликвидуса [13]. Это дает возможность построить искомую зависимость по данным о распределении макро- и микрокомпонентов вдоль нескольких направленно закристаллизованных образцов.

В работе проведена направленная кристаллизация шести образцов, состав которых приведен в табл. 1. Методика приготовления образцов и проведения эксперимента описана в [14]. В отличие от этой работы в исходную смесь макрокомпонентов вводили примесь родия чистотой 99.99%. Направленную кристаллизацию образца осуществляли, 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 [13]. Температура в нижнем конце кварцевого контейнера в начале и в конце кристаллизации приведена в табл. 1.

Слиток длиной ~70 мм и диаметром ~7 мм разрезали сечениями, перпендикулярными продольной

*Институт минералогии и петрографии
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск
Институт неорганической химии
им. акад. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск*

Таблица 1. Характеристика экспериментов

| Образец | Исходный состав, ат. % | | | | Температура, °C | |
|---------|------------------------|--------|--------|-------|-----------------|-------|
| | S | Fe | Ni | Rh | T_1 | T_2 |
| I | 45.000 | 42.475 | 12.475 | 0.050 | 1010 | 680 |
| II | 43.000 | 28.400 | 28.400 | 0.200 | 860 | 636 |
| III | 46.700 | 26.550 | 26.550 | 0.200 | 970 | 724 |
| IV | 47.000 | 17.900 | 34.900 | 0.200 | 962 | 727 |
| V | 48.000 | 9.900 | 41.900 | 0.200 | 967 | 633 |
| VI | 48.000 | 0 | 51.800 | 0.200 | 943 | 672 |

Примечание. T_1 и T_2 – начальная и конечная температура на нижнем конце ампулы.

оси, на ~20 частей, которые были использованы для приготовления аншлифов и их исследования методами микроскопического, микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализа. Начальная часть всех слитков была образована из моносльфидного твердого раствора $(\text{Fe}_z\text{Ni}_{1-z})\text{S}_{1\pm\delta}$. Второй участок отвечал кристаллизации хизлеудитового твердого раствора $(\text{Ni}_z\text{Fe}_{1-z})_3\pm\delta\text{S}_2$. В конце слитка находилась смесь фаз, образовавшаяся при закалке остаточного расплава.

Известно, что ширина области гомогенности mss по сере уменьшается при снижении температуры [15]. В результате обусловленного этим частичного распада твердого раствора в монокристаллической матрице mss присутствовали пластинчатые включения тенита (образец I) или пентландита (обр. II–IV). Для измерения химического состава mss, непосредственно выделяющегося из расплава, использовали расфокусированный зонд, позволяющий усреднять состав неомогенного образца [14]. Контроль материального баланса данных химических анализов выполнялся с точностью 2%.

Состав расплава в произвольный момент кристаллизации определяли по уравнениям материального баланса компонентов [13]. По этим дан-

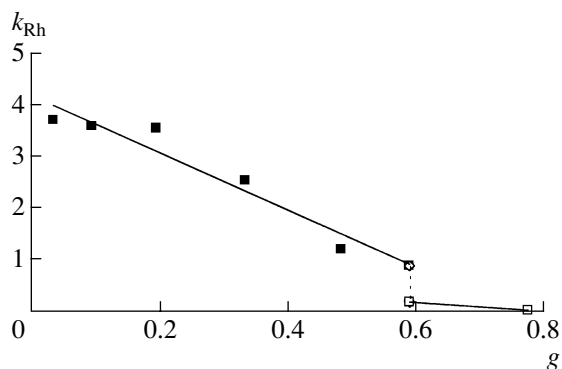


Рис. 1. Изменение коэффициента распределения родия в процессе кристаллизации для образца V. Темные квадраты относятся к равновесию между mss и расплавом, светлые – между hzss и расплавом.

ным были рассчитаны значения коэффициентов распределения родия и макрокомпонентов. Изменение k_{Rh} при направленной кристаллизации обр. V показано на рис. 1. В качестве координаты процесса использована доля закристаллизовавшегося расплава g . Функция $k_{\text{Rh}}(g)$ претерпевает разрыв в точке фазовой реакции, связанной с окончанием кристаллизации mss и началом выделения hzss из расплава. Ниже мы будем обсуждать поведение родия только при кристаллизации mss. Результаты экспериментов даны в табл. 2. Там же приведены наши данные для образцов, отожженных при 900°C (для $x_{\text{Rh}} = 0.0045$). Из-за изменения состава расплава при кристаллизации каждый эксперимент позволял построить зависимость $k_{\text{Rh}}(x_{\text{Ni}}, x_{\text{S}})$ вдоль пути кристаллизации, который отображался в виде кривой на поверхности ликвидуса в поле первичной кристаллизации mss. Такие зависимости для Ni и Fe для всех слитков описываются прямолинейными отрезками (рис. 2). Это обстоятельство позволяет, по нашему мнению, экс-

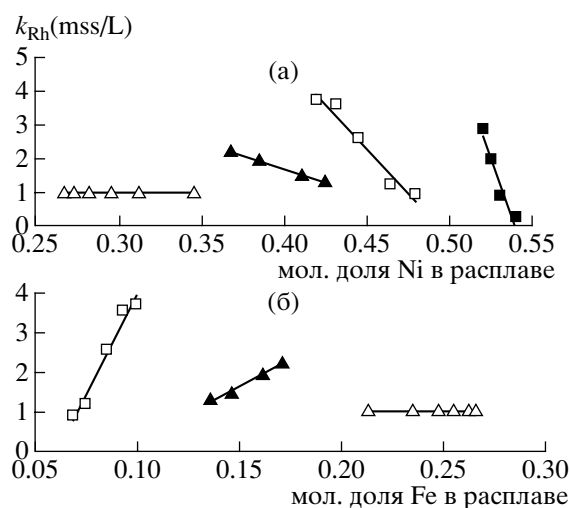


Рис. 2. Зависимости k_{Rh} от содержания никеля (а) и железа (б) в расплаве вдоль путей кристаллизации образцов III (светлые треугольники), IV (темные треугольники), V (светлые квадраты), VI (темные квадраты).

Таблица 2. Химический состав mss и рассчитанные коэффициенты распределения элементов между mss и расплавом

| g | Состав mss, ат. % | | | | Коэффициенты распределения элементов между mss и расплавом | | | |
|-------------|----------------------------------|-------|-------|------|--|-------|-------|-------|
| | S | Fe | Ni | Rh | S | Fe | Ni | Rh |
| Образец I | | | | | | | | |
| 0.13 | 49.95 | 48.55 | 1.50 | Н.о. | 1.129 | 1.171 | 0.106 | <0.01 |
| 0.22 | 49.66 | 48.66 | 1.68 | Н.о. | 1.138 | 1.196 | 0.108 | <0.01 |
| 0.31 | 49.60 | 48.48 | 1.82 | Н.о. | 1.155 | 1.220 | 0.105 | <0.01 |
| 0.43 | 49.35 | 48.75 | 1.90 | Н.о. | 1.186 | 1.288 | 0.092 | <0.01 |
| 0.48 | 49.78 | 48.36 | 1.86 | Н.о. | 1.218 | 1.308 | 0.084 | <0.01 |
| Образец II | | | | | | | | |
| 0.03 | 50.26 | 43.42 | 6.30 | 0.02 | 1.176 | 1.558 | 0.217 | 0.196 |
| 0.07 | 50.23 | 42.86 | 6.88 | 0.03 | 1.182 | 1.571 | 0.230 | 0.286 |
| 0.14 | 50.36 | 42.84 | 6.75 | 0.05 | 1.206 | 1.644 | 0.211 | 0.454 |
| Образец III | | | | | | | | |
| 0.02 | 50.28 | 36.01 | 13.53 | 0.18 | 1.078 | 1.367 | 0.504 | 0.898 |
| 0.05 | 50.28 | 36.02 | 13.49 | 0.21 | 1.082 | 1.385 | 0.494 | 1.044 |
| 0.12 | 50.99 | 35.62 | 13.18 | 0.21 | 1.105 | 1.407 | 0.465 | 1.047 |
| 0.19 | 51.08 | 35.41 | 13.31 | 0.20 | 1.117 | 1.450 | 0.449 | 0.998 |
| 0.26 | 50.71 | 35.41 | 13.70 | 0.18 | 1.121 | 1.516 | 0.439 | 0.889 |
| 0.37 | 51.04 | 34.88 | 13.90 | 0.18 | 1.154 | 1.639 | 0.405 | 0.872 |
| Образец IV | | | | | | | | |
| 0.16 | 50.98 | 23.89 | 24.75 | 0.38 | 1.102 | 1.451 | 0.675 | 2.260 |
| 0.27 | 51.08 | 23.22 | 25.41 | 0.29 | 1.122 | 1.509 | 0.661 | 1.921 |
| 0.39 | 51.06 | 22.42 | 26.32 | 0.20 | 1.149 | 1.591 | 0.646 | 1.471 |
| 0.44 | 51.02 | 22.12 | 26.68 | 0.18 | 1.164 | 1.664 | 0.634 | 1.301 |
| Образец V | | | | | | | | |
| 0.04 | 49.99 | 13.19 | 36.15 | 0.67 | 1.043 | 1.378 | 0.861 | 3.701 |
| 0.10 | 49.98 | 13.08 | 36.38 | 0.56 | 1.041 | 1.405 | 0.861 | 3.561 |
| 0.20 | 50.08 | 12.82 | 36.67 | 0.43 | 1.054 | 1.441 | 0.853 | 3.539 |
| 0.33 | 50.19 | 12.38 | 37.18 | 0.25 | 1.069 | 1.514 | 0.842 | 2.547 |
| 0.49 | 50.16 | 11.92 | 37.81 | 0.11 | 1.089 | 1.685 | 0.821 | 1.204 |
| 0.57 | 50.26 | 11.20 | 38.46 | 0.08 | 1.111 | 1.772 | 0.810 | 0.890 |
| Образец VI | | | | | | | | |
| 0.14 | 50.59 | 0 | 48.96 | 0.45 | 1.049 | – | 0.956 | 2.833 |
| 0.29 | 50.32 | 0 | 49.43 | 0.25 | 1.057 | – | 0.955 | 1.926 |
| 0.43 | 50.79 | 0 | 49.10 | 0.11 | 1.086 | – | 0.937 | 0.838 |
| 0.53 | 50.0 | 0 | 49.89 | 0.03 | 1.088 | – | 0.942 | 0.206 |
| № обр. | Н а ш и д а н н ы е, отжиг 900°C | | | | | | | |
| 48-6 | 50.22 | 23.34 | 25.84 | 0.60 | 1.09 | 1.46 | 0.69 | 2.13 |
| 48-13 | 49.85 | 37.03 | 12.63 | 0.49 | 1.14 | 1.85 | 0.35 | 1.38 |
| 48-18 | 49.84 | 42.24 | 7.78 | 0.14 | 1.14 | 1.61 | 0.26 | 0.40 |
| 48-23 | 49.69 | 48.15 | 2.13 | 0.03 | 1.18 | 1.27 | 0.11 | 0.03 |
| ХП-4 | 49.77 | 45.92 | 4.16 | 0.15 | 1.16 | 1.52 | 0.16 | 0.21 |
| ХП-5 | 50.07 | 44.40 | 5.34 | 0.19 | 1.15 | 1.57 | 0.20 | 0.24 |
| ХП-6 | 50.23 | 43.19 | 6.39 | 0.19 | 1.13 | 1.63 | 0.22 | 0.47 |
| А-78 | 50.63 | 38.25 | 10.97 | 0.15 | 1.13 | 1.62 | 0.35 | 0.68 |
| А-80 | 50.28 | 41.81 | 7.82 | 0.09 | 1.13 | 1.65 | 0.26 | 0.47 |
| А-82 | 50.11 | 45.89 | 3.98 | 0.02 | 1.15 | 1.41 | 0.23 | 0.17 |
| А-86 | 50.26 | 47.17 | 2.55 | 0.02 | 1.11 | 1.40 | 0.11 | 0.06 |

Примечание. Н.о. – не обнаружено, т.е. содержание родия в mss ниже предела обнаружения микрорентгеноспектральным анализом (<0.02 ат. %).

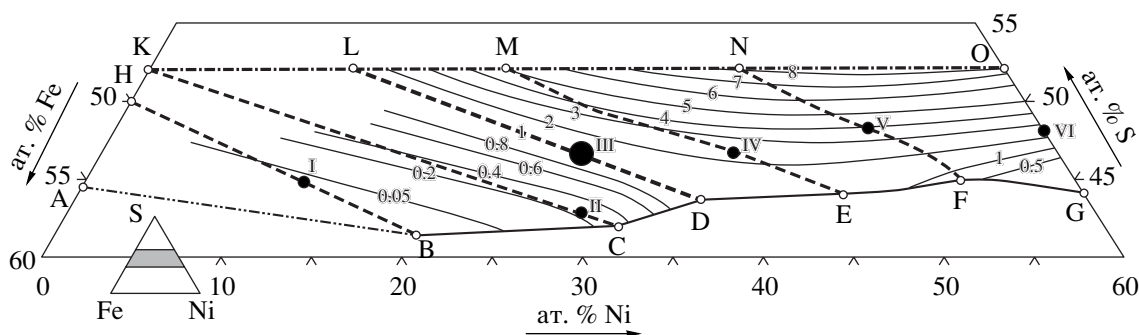


Рис. 3. Поле первичной кристаллизации *mss* в системе Fe–Ni–S с изолиниями коэффициентов распределения k_{Rh} . Точки I–VI соответствуют составам исходных образцов, AB – котектическая линия $L \rightarrow mss + \text{tn}(\gamma\text{-Fe, Ni твердый раствор})$, BCDEFG – моновариантная линия $L + mss \rightarrow \text{hzss}$. Линия HKLMNO ограничивает часть поверхности ликвидуса, в которой выполнена экстраполяция экспериментальных данных для построения изолиний k_{Rh} . Линии IB, IC, IID, IVE, VF, VIG показывают изменение составов расплавов при кристаллизации соответствующих образцов. Линии IH, IK, IIL, IVM, VN, VIO – экстраполированные участки траекторий изменения состава расплава при направленной кристаллизации. Цифрами обозначены изолинии k_{Rh} .

траполировать результаты экспериментов в область больших концентраций серы (до $x_S \sim 0.52$).

Данные табл. 2 и работ [5, 9, 10] были использованы для аппроксимации зависимости $k_{Rh}(x_{Ni}, x_S)$ с применением стандартной программы Grapher Microsoft. Расчетные изолинии k_{Rh} также показаны на рисунке. Эта функция отражает изменение коэффициента распределения родия от состава расплава вдоль поверхности ликвидуса в области первичной кристаллизации *mss*.

Полученные результаты показывают сложный характер зависимости k_{Rh} от состава расплава. Видно, что родий может концентрироваться при кристаллизации как в расплаве ($k_{Rh} < 1$), так и в *mss* ($k_{Rh} > 1$). Граница между этими участками, отвечающая $k_{Rh} = 1$, практически совпадает с прямой траекторией изменения состава расплава для обр. III. В работе [14] показано, что разрез фазовой диаграммы вдоль этой траектории является квазибинарным, т.е. конноды лежат в плоскости этого разреза. Левее этой границы находится область поверхности ликвидуса, в которой родий концентрируется в расплаве, причем значение k_{Rh} резко падает по мере удаления от линии $k_{Rh} = 1$. В области, лежащей правее этой линии, родий концентрируется в *mss* за исключением небольшого участка, примыкающего к Ni–S-границе концентрационного треугольника вблизи точки трехфазного равновесия между расплавом, NiS_{1-x} и $\text{Ni}_{3 \pm x}\text{S}_2$. Видно, что k_{Rh} растет при увеличении содержания серы в расплаве для заданной величины $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Fe})$, что согласуется с выводами работы [4].

Большинство работ, посвященных изучению фракционирования малых количеств ЭПГ между моносulfидным твердым раствором и расплавом, относится к бедной никелем и медью части системы Fe–Ni–Cu–S. Можно предположить, что небольшие добавки меди к sulfидному железо-ни-

келевому расплаву не должны сильно сказываться на величине k_{Rh} . Действительно, некоторое сходство в поведении меди и никеля в sulfидных системах делает допустимым объединить эти элементы по схеме Fe–(Ni + Cu)–S и, пересчитав состав четверного расплава, провести сравнение данных по k_{Rh} в системах Fe–Ni–S и Fe–Ni–Cu–S. Для этого мы нанесли 30 точек из работ [6–8, 11] на показанную на рис. 3 карту изолиний k_{Rh} . Почти все точки, в которых $k_{Rh} > 1$, попали в область, расположенную правее квазибинарного разреза, а точки с $k_{Rh} < 1$ легли левее него. Исключение составили данные работы [11]. В ней измерены k_{Rh} для образцов, в которых содержание меди существенно выше, чем никеля. Несогласованность с результатами настоящей работы наблюдается для четырех образцов из шести.

Таким образом, результаты настоящей работы показали сложный характер поведения родия при кристаллизации *mss* из sulfидного железо-никелевого расплава. В области фазовой диаграммы вблизи квазибинарного разреза небольшое изменение состава расплава приводит к существенному изменению характера кристаллизационного фракционирования родия. Подобное явление резкой зависимости k_{Rh} от состава расплава в некоторой области фазовой диаграммы должно наблюдаться, по-видимому, и в системе Cu–Fe–Ni–S. Отметим, что в настоящей работе более детально изучена область составов, лежащая на рис. 3 правее квазибинарного разреза. Для надежного описания поведения родия в остальной части поля первичной кристаллизации *mss* необходимы дополнительные исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ (грант 01–05–64706).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Генкин А.Д., Дистлер В.В., Гладышев Г.Д. и др. Сульфидные медно-никелевые руды Норильских месторождений. М.: Наука, 1981. 234 с.
2. Налдретт А.Дж. В кн.: Генезис рудных месторождений. М.: Мир, 1984. Т. 2. С. 253–343.
3. Naldrett A.J., Ebel D.S., Asif M. et al. // *Eur. J. Miner.* 1997. V. 9. P. 365–377.
4. Barnes S.-J., Makovicky E., Makovicky M. et al. // *Can. J. Earth Sci.* 1997. V. 34. P. 366–374.
5. Fleet M.E., Stone W.E. // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1991. V. 55. № 7. P. 245–253.
6. Fleet M.E., Chryssoulis S.L., Stone W.E., Weisener C.G. // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1993. V. 115. P. 36–44.
7. Barnes S.-J., Makovicky E., Makovicky M. et al. // *Edinburgh Miner. Mag.* 1994. V. 58A. P. 51–52.
8. Li C., Barnes S.-J., Makovicky E. et al. // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1996. V. 60. № 7. P. 1231–1238.
9. Ebel D.S., Campbell A.J. // *Geol. Soc. Amer. Abstr. With Program.* 1998. V. 30A. P. 318.
10. Синякова Е.Ф., Косяков В.И., Колонин Г.Р. // *Геология и геофизика.* 2001. Т. 42. № 9. С. 1354–1369.
11. Ballhaus C., Tredoux M., Spaeth A. // *J. Petrol.* 2001. V. 42. № 10. P. 1911–1926.
12. Good D.J., Crocket J.H. // *Econ. Geol.* 1994. V. 89. P. 131–149.
13. Косяков В.И. // *Геология и геофизика.* 1998. Т. 39. № 9. С. 1242–1253.
14. Косяков В.И., Синякова Е.Ф., Ненашев Б.Г. // *ДАН.* 2001. Т. 381. № 6. С. 814–817.
15. Naldrett A.J., Craig J.R., Kullerud G. // *Econ. Geol.* 1967. V. 62. № 6. P. 826–847.