

Реддер Э. Флюидные включения в минералах. М.: Мир, 1987. Т. 1. 360 с.

Салихов В.С., Груздев Р.М. Геолого-структурные особенности Култуминского гранитоидного массива (юго-восточное Забайкалье) // Вестник Забайкальского государственного университета. 2013. № 6 (97). С. 48–55.

Rye R.O., Ohmoto H. Sulfur and carbon isotopes and ore genesis // Economic Geology. 1974. Vol. 69. P. 826–842.

Sakai H. Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes // Geochemical Journal. 1968. Vol. 2. P. 29–49.

В.Д. Бровченко¹, М.В. Меркулова², Й. Ситтнер^{2,3}, А.Д. Ренно³

¹ – Институт геологии рудных месторождений,
минералогии, петрографии и геохимии РАН, г. Москва
valeriiabrovchenko@gmail.com

² – Гентский университет, г. Гент

³ – Институт Гельмгольца по технологии ресурсов, г. Фрайберг

Форма нахождения Pd в минералах норильских руд по данным рентгеновской спектроскопии поглощения

На сегодняшний день Pd, один из наиболее дорогостоящих критических металлов, широко применяется в автомобильной, электронной и химической промышленности. Россия является лидером по добыче Pd, основная часть запасов которого сосредоточена в месторождениях Норильско-Талнахского рудного узла. В рудах магматических Cu-Ni-ЭПГ месторождений сосуществуют две основные формы нахождения Pd: 1) в собственных минералах, 2) в качестве примеси в пентландите. Наиболее распространенными минералами Pd Норильских месторождений являются атоakit, брэггит, высокоцит, паоловит, котульскит, соболевскит и т. д.; Pd также встречается в минералах платины [Sluzhenikin, 2011]. Как правило, они образуют редкие зерна размером до 50 мкм, часто в сростании с другими минералами платиновой группы (МПГ).

Другим важным носителем Pd в природе является пентландит. В рудах J-M рифа месторождения Стиллуотер (США) его содержание в пентландите достигает 9.8 мас. %. По данным [Li, Ripley, 2006] столь значительное обогащение Pd происходило не при первичном магматическом процессе, а при гидротермальной ремобилизации минералов Pd и последующем обогащении пентландита. Однако существование в рудах ортомагматических ассоциаций не измененного пентландита с содержанием Pd до 4 мас. % [Li, Ripley, 2006], говорит в пользу первичного обогащения сульфидного расплава, из которого образовались руды J-M рифа.

В природно-закаленных ортомагматических сульфидных рудах г. Рудной месторождения Норильск 1 содержание Pd в пентландите достигает 4.62 мас. %. Палладий, как и другие элементы, характеризуется гетерогенным распределением среди образцов, а также зональным обогащением на контактах отдельных зерен. Коэффициент распределения Pd между моносульфидным твердым раствором и промежуточным твердым раствором (D(MSS/ISS)) варьирует от ~0.1 до $\sim 1 \times 10^{-3}$ [Liu, Brenan, 2015]. Характер гетерогенности концентраций Pd в контактовом пентландите согласуется с коэффициентами распределения: содержание Pd в пентландите увеличивается от границы с MSS к границе с ISS, что указывает на его перитектическое происхождение путем реакции раннего MSS с остаточной жидкостью [Kitakaze et al., 2016], а также подтверждает, что обогащение Pd происходило в супрасолидусных условиях.

Вопрос о форме нахождения Pd в природном и синтетическом пентландите до сих пор остается дискуссионным. Один из методов, позволяющих узнать кристаллохимические характеристики элемента в минералах, метод трансмиссионной электронной микроскопии с фокусируемым ионным пучком (TEM FIB) [Wirth et al., 2013]. С помощью этого метода [Junge et al., 2015] установлено четыре формы вхождения Pd в пентландит руд Бушвельда: 1) нановключения МПП и твердые растворы; 2) гомогенный, 3) частично упорядоченный и 4) упорядоченный со сверхструктурой. Нановключения представлены преимущественно Pt-Pd-Sn, Pt висмутидами и Pt теллуридами, атоцитом (Pd₃Sn) и Pt-(Fe,Cu) сплавами. Содержание Pd в изученном пентландите, в среднем, составляло 390 г/т, что значительно ниже содержания Pd в пентландите руд г. Рудной. Такие уникальные образцы позволили поставить задачу по изучению формы нахождения Pd в природных зернах пентландита.

Еще одним методом, позволяющим узнать характер связей элемента в минерале, является метод рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS). Метод дает полную картину о состоянии атома (XANES спектроскопия) и его окружении (EXAFS спектроскопия). Однако приборные ограничения, а также ограничения, связанные со сложным химическим составом сульфидов, не позволяют измерять незначительные концентрации Pd, в среднем, не превышающие 0.05 мас. % в большинстве пентландитов.

С помощью этого метода пентландит г. Рудной проанализирован на источнике синхротронного излучения Swiss Light Source (SLS) в исследовательском центре Института Пауля Шеррера (PSI) в Швейцарии. В ходе работы были получены карты микрорентгенофлуоресцентного анализа (μ XRF) при энергии 3.174 кэВ, отвечающей краю поглощения Pd, со сфокусированным рентгеновским пучком (4×4 мкм²) и с шагом от 1 до 5 мкм. С помощью μ XRF карт определялись местоположения «горячих точек» наибольшего содержания Pd в образцах. Впоследствии для этих точек были получены спектры рентгеновского поглощения с высоким разрешением по энергии (HR-XAS). Спектры HR-XAS для L₃-края поглощения Pd (3.174 кэВ) снимались в диапазоне энергий 3.1–3.3 кэВ на экспериментальной станции RHOENIX I источника синхротронного излучения SLS при среднем токе 400 мА. Монохроматизация синхротронного излучения проводилась с использованием кристалла-монохроматора Si(111). Рентгеновский пучок был сфокусирован до размера 4 мкм² с помощью КБ кристаллов отражателей (Kirkpatrick–Baez mirrors). Чтобы сравнить спектры различных форм нахождения и концентраций Pd, в качестве стандартов были изготовлены спрессованные шашки с содержаниями Pd 0.05, 0.3–0.5 и 3–5 мас. % и концентрированные порошки состава PdS, PdCl₂, PdSO₄. В качестве стандартов также использовались спектры, измеренные в зернах некоторых МПП из руд норильских месторождений из коллекции Минералогического музея Университета г. Фрайберга (Германия). В качестве стандарта металлической формы Pd использовалась Pd фольга. Ее измерение проводилось два раза в сутки и при каждой смене параметров. В ходе сравнения всех полученных спектров XAS для Pd фольги не обнаружены отличия в энергетической позиции края поглощения, что говорит о постоянстве энергии во время измерений. Нормализация, обработка и сравнение спектров поглощения (XANES) были осуществлены в программе Athena [Ravel, Newville, 2005], анализ и визуализация μ XRF карт – в программе PyMCA [Sole et al., 2007].

Полученные μ XRF карты распределения Pd согласуются с ранее опубликованными картами (рентгеноспектрального микроанализа и ЛА ИСП МС) [Brovchenko et al., 2020] и показывают, что Pd распределен гетерогенно в сульфидах г. Рудной. Распределение Pd положительно коррелирует с таковым для Ni и отрицательно – для Cu. Это свидетельствует о том, что «горячие точки» Pd находятся именно в пентландите, а не в ISS и MSS. В местах высокой концентрации Pd XRF спектры не содержат пик Pt, что исключает возможность того, что Pd находится в МПП. Сравнение спектров поглощения (XANES) для Pd в пентландите, Pd

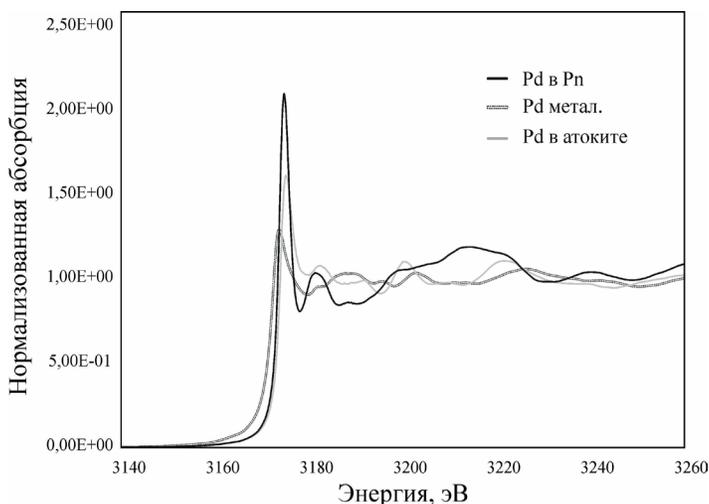


Рис. Сравнение спектров рентгеновского поглощения (XAS) для различных форм Pd. Pd в Pn – палладий в пентландите руд г. Рудной; Pd метал. – металлический палладий в Pd фольге; Pd в атоките – Pd в атоките (Pd₃Sn) из руд Норильских месторождений.

в металлической форме (Pd фольга) и Pd в МПГ показывает большие отличия в форме всех спектров (рис.). Соответственно, можно утверждать, что Pd в пентландите не находится ни в металлической форме, ни в микровключениях МПГ, а входит в кристаллическую решетку пентландита. Энергетическая позиция белой линии (3173.8 эВ) спектра Pd в пентландите сходна с позицией белой линии спектров Pd в МПГ. Это свидетельствует о том, что Pd в пентландите имеет номинальную степень окисления +2, соответственно, мы можем предположить, что он замещает атомы Fe или Ni.

Для более точного определения атомного окружения Pd в пентландите и расшифровки параметров состояния его атомов требуется подробный анализ высокоэнергетической части спектра поглощения (EXAFS), а также дополнительные измерения спектров поглощения для К-края Pd. Эти измерения планируется провести на источнике синхротронного излучения ESRF в г. Гренобль (Франция) в 2021 г.

Авторы выражают благодарность С.Ф. Служеникину за консультации, а также К.Н. Борка и Т. Хутвелкеру за помощь в подготовке данных. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-05-70073).

Литература

- Brovchenko V.D., Sluzhenikin S.F., Kovalchuk E.V., Kovrigina S.V., Abramova V.D., Yudovskaya M.A.* Platinum group element enrichment of natural quenched sulfide solid solutions, the Norilsk 1 deposit, Russia // *Economic Geology*. 2020. Vol. 115. № 6. P. 1343–1361.
- Junge M., Wirth R., Oberthür T., Melcher F., Schreiber A.* Mineralogical siting of platinum-group elements in pentlandite from the Bushveld Complex, South Africa // *Mineralium Deposita*. 2015. Vol. 50. №. 1. P. 41–54.
- Kitakaze A., Machida T., Komatsu R.* Phase relations in the Fe–Ni–S system from 875 to 650 °C // *The Canadian Mineralogist*. 2016. Vol. 54. P. 1175–1186.
- Li C., Ripley E.M.* Formation of Pt–Fe alloy by desulfurization of Pt–Pd sulfide in the J–M reef of the Stillwater complex, Montana // *The Canadian Mineralogist*. 2006. Vol. 44. P. 895–903.
- Liu Y., Brenan J.*, Partitioning of platinum-group elements (PGE) and chalcogens (Se, Te, As, Sb, Bi) between monosulfide-solid solution (Mss), intermediate solid solution (Iss) and sulfide liquid at controlled fO₂–fS₂ conditions // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2015. Vol. 159. P. 139–161.

Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // Journal of Synchrotron Radiation. 2005. Vol. 12. P. 537–541.

Sluzhenikin S.F. Platinum-copper-nickel and platinum ores of Norilsk Region and their ore mineralization // Russian Journal of General Chemistry. 2011. Vol. 81. №. 6. P. 1288–1301.

Solé V.A., Papillon E., Cotte M., Walter P., Susini J. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra // Spectrochimica Acta. Part B. 2007. Vol. 62. P. 63–68.

Wirth R., Reid D., Schreiber A. Nanometer-sized platinum-group minerals (PGM) in base metal sulfides: New evidence for an orthomagmatic origin of the Merensky reef PGE ore deposit, Bushveld Complex, South Africa // The Canadian Mineralogist. 2013. Vol. 51. P. 143–155.

З.Т. Абдрахманова, А.Н. Кан, Р.В. Юн, С.А. Ефименко
ТОО «Корпорация Казахмыс», г. Караганда
Serg_yef@mail.ru

Решение задачи максимального охвата балансовых компонентов при проведении РФА геологоразведочных проб в ТОО «Корпорация Казахмыс»

ТОО «Корпорация Казахмыс» является крупнейшим производителем катодной меди в Казахстане. Шахты и карьеры ПО «Жезказганцветмет», ПО «Балхашцветмет» и ПО «Карагандацветмет» разрабатывают месторождения медьсодержащих полиметаллических руд очень сложного вещественного состава: Жезказган, Жаман-Айбат, Жиландинская группа (Итауз, Восточная Сарыоба, Западная Сарыоба, Кипшакпай, Карашошак), Коньрат, Саякская группа, Шатырколь, Нурказган, Абыз, Акбастау, Кусмурын.

Запасы руд и металлов вышеуказанных месторождений утверждены протоколами Государственных комиссий по запасам (ГКЗ) полезных ископаемых СССР и РК. Согласно этим протоколам максимальный список основных и сопутствующих компонентов по всем месторождениям, разрабатываемым ТОО «Корпорация Казахмыс», достигает 15 – это Cu, Pb, Zn, Ag, Au, Re, S (сульфидная), Se, Te, Mo, Cd, As, Co, In, Hg. Следовательно, содержания этих элементов должны (в идеале) измеряться переносными и стационарными энергодисперсионными рентгенофлуоресцентными (EDXRF) спектрометрами, которые анализируют геологоразведочные пробы, т. е. определение содержаний этих 15 элементов является конечной целью аппаратурных и методических EDXRF исследований, ведущихся в корпорации. Достижение этой цели позволит с максимальной информативностью проводить геологоразведочные работы во всех горных подразделениях ТОО «Корпорация Казахмыс» и существенно сократить затраты на химический анализ, т. к. химические анализы проб с рудных пересечений будут заказываться не «вслепую», а в полном соответствии с результатами рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

В ТОО «Корпорация Казахмыс» с 1971 г. применяется рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА) и опробования (РФО) руд, поэтому все лаборатории рентгенофлуоресцентного анализа оснащены EDXRF лабораторными спектрометрами, в частности, РЛП-21Т (ТОО «Аспап Гео», г. Алматы, Казахстан), различных модификаций.

Спектрометр РЛП-21Т (модификация 2010 г.) позволяет одновременно определять содержания 31 элемента (Cu, Pb, Zn, Ag, Cd, Mo, Fe, Se, As, Ba, W, Bi, Ti, Cr, Mn, V, Ni, Al, Si, S, Ca, Ga, Br, Sr, Zr, Rb, Y, Nb, Pd, U, Th), причем легкие элементы (S, Si, Al) определяются без использования вакуума или инертного газа и за одно измерение с остальными элементами. Экспозиция измерений – 150 с. Предел обнаружения Ag (критерий 3 σ) составляет 0.76 г/т.