

Н. С. РУДАШЕВСКИЙ, А. Ф. СИДОРОВ

ЗОНАЛЬНОСТЬ ПИРИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ НИКЕЛЬ И КОБАЛЬТ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 9 X 1970)

Общеизвестно свойство пирита образовывать зональные кристаллы. Показано, что зональность бравонитов обусловлена изменением содержания Ni в отдельных зонах кристаллов (¹). Методом химического анализа последовательно спиленных пластинок кристаллов пирита установлено, что зональный рисунок определяется различным содержанием Co в отдельных зонах кристаллов (²). Данных о влиянии одновременно присутствующих Ni и Co на внутреннюю морфологию кристаллов пирита в литературе нет.

Настоящей работой, выполненной методом рентгеноспектрального локального анализа на приборе фирмы «Камека», установлены в кристаллах Ni — Co-пирита отчетливо фиксирующиеся зоны, резко обогащенные либо Co (кобальтовые зоны), либо Ni (никелевые зоны). Измерения проведены непосредственно в полированных шлифах. Исследованы многочисленные кристаллы Ni — Co-пирита из метасоматитов Ni — Co-арсенидного месторождения (^{3, 4}). Здесь рассматриваемый минерал ассоциирует с гранатом, пироксеном, дашкесанитом, полевыми шпатами, пренитом, пиритом, халькопиритом, сфалеритом и другими минералами.

Ni — Co-пирит образует неясно ограненные кристаллы (0,005—0,3 мм) изометрической и неправильной формы. Зональное строение видно под микроскопом в полированных шлифах по неравномерной окраске кристаллов: чередуются зоны розового и желтого цвета.

Анализ полученных результатов показал, что зональность Ni — Co-пирита описывается тремя следующими случаями*: 1) никелевые зоны сменяются к краям кристаллов кобальтовыми (рис. 1, 1 и рис. 2, 1); 2) кобальтовые зоны (центр кристалла) сменяются никелевыми к периферии (рис. 1, 2 и рис. 2, 2); 3) частое чередование никелевых и кобальтовых зон (рис. 1, 3 и рис. 2, 3) (рис. 1 см. вкл. к стр. 437).

Разделение никелевых и кобальтовых зон для первых двух случаев (грубозональные кристаллы) несомненно. На концентрационных кривых по профилям через центры этих кристаллов (рис. 2, 1, 2) видно, что максимумы содержаний Ni и Co смещены относительно друг друга, пики перекрываются лишь частично. При сканировании также выявляется отчетливое пространственное разобщение никелевых и кобальтовых зон (рис. 1, 1, 2). Ширина отдельных зон здесь колеблется от 5 до 50 м.

Более сложная картина наблюдается для тонкозональных кристаллов (случай 3). Сканирование таких кристаллов часто не дает разрешения никелевых и кобальтовых зон (рис. 1, 3). Однако на концентрационных кривых по этим кристаллам (рис. 2, 3) отчетливо видно смещение максимумов Ni относительно максимумов Co, хотя пики содержаний этих элементов иногда заметно перекрываются. Разрешение никелевых и кобальтовых зон (по-видимому, менее 1 м) в этом случае часто невозможно даже при помощи микрозонда.

Химический состав кристаллов и отдельных их зон приведен в табл. 1. Состав кристалла определен как средний из результатов, полученных в

* Во всех случаях зоны, обогащенные Ni и Co, могут чередоваться с зонами пирита с относительно низким содержанием этих элементов («бедные» зоны).

отдельных точках по профилю через центр кристалла (шаг 3 м). Видно, что средний состав кристаллов не отвечает их реальному составу. Кристаллы крайне неоднородны: есть зоны с относительно низкими содержаниями Ni и Co (случаи 1 и 3), а также зоны никелевого и кобальтового пирита*. Во всех случаях содержание Ni в максимумах Co и Co в максимумах Ni относительно низкие.

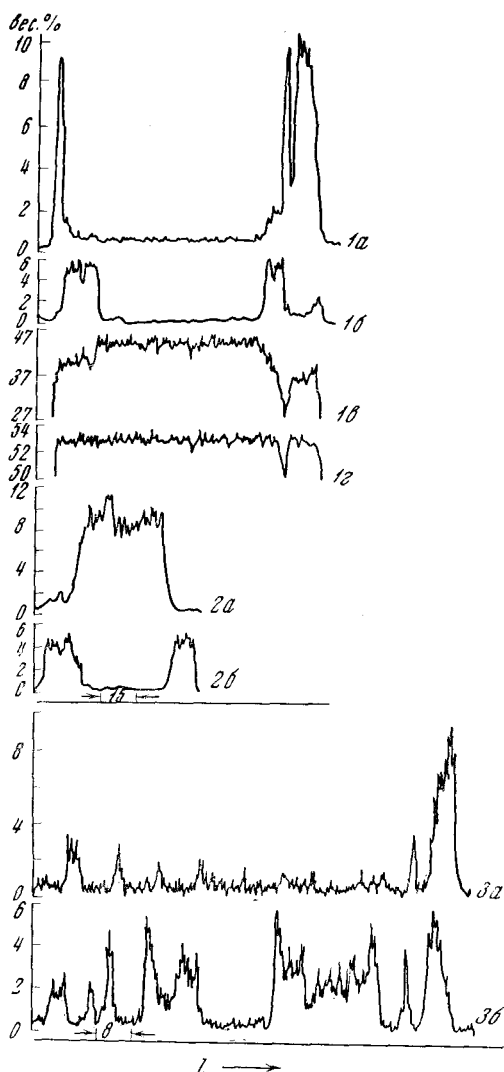


Рис. 2. Концентрационные кривые по профилям через центры кристаллов Ni—Co-пирита. 1 — первый случай зональности (профиль по оси X), кривые содержания: 1a — Co, 1б — Ni, 1с — Fe, 1с — S; 2 — второй случай зональности (профиль по оси X). Кривые содержания: 2a — Co, 2б — Ni; 3 — третий случай зональности (профиль по оси Y), кривые содержания: 3a — Co, 3б — Ni. Масштабы указаны в миллимикронах

ния их паров в среде (при кристаллизации из растворов давления паров заменяются концентрациями вещества в растворе — C_1^p и C_2^p); T — абсо-

* В тонкозональном кристалле (случай 3) кобальтовые зоны проанализировать не удалось из-за их малой мощности.

** Изоморфные примеси адсорбируются из раствора таким же образом, как и собственные катионы кристалла (10).

Вхождение Co и Ni в структуру пирита — путем изоморфного замещения Fe — для всех рассмотренных случаев не вызывает сомнений. Это видно из сравнения кристаллохимических формул отдельных зон кристаллов (см. табл. 1) и при анализе рис. 1, 1 и рис. 2, 1.

Зональность Ni—Co-пирита можно объяснить пульсационной подачей растворов резко меняющегося состава при росте кристаллов, но такая трактовка представляется нам неубедительной, так как в этом случае разделение никелевых и кобальтовых зон было бы лишь случайным явлением (трудно объяснить и причину резкого изменения состава минералообразующих растворов).

Мы предполагаем, что зональные кристаллы Ni—Co-пирита образовались из обогащенных Ni и Co гидротермальных растворов при отсутствии циркуляции последних (застойные растворы). Рост зональных кристаллов в таких условиях можно объяснить неоднородной адсорбцией** микропримесей (Co и Ni) гранями растущих кристаллов пирита.

Известна формула Де Бура (10) для случая адсорбции частиц 1-го и 2-го сорта и пара:

$$Q_1 / Q_2 = P_1 e^{U_1/kT} / P_2 e^{U_2/kT}.$$

Здесь Q_1 и Q_2 — площади, занимаемые частицами 1-го и 2-го сорта; P_1 и P_2 — давле-

Химический состав кристаллов зонального Ni-Co-пирита и отдельных их зон (вес. %)

	Объект анализа	Fe	Co	Ni	S	As	Сумма	Кристаллохимическая формула
Случай 1	Кристалл	43,27	1,97	1,26	53,74	0,09	100,33	—
	Кобальтовая зона	35,90	9,14	0,80	52,55	0,09	99,48	$(\text{Fe}_{0,78}\text{Co}_{0,19}\text{Ni}_{0,02})_{0,99}(\text{S}_{1,09}\text{As}_{0,01})_{2,00}$
	Никелевая зона	39,25	0,65	6,20	53,74	0,09	99,93	$(\text{Fe}_{0,84}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,01})_{0,98}(\text{S}_{1,09}\text{As}_{0,01})_{2,00}$
	«Бедная» зона	46,62	0,52	0,20	53,87	0,09	101,30	$(\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,01})_{0,99}(\text{S}_{1,09}\text{As}_{0,01})_{2,00}$
Случай 2	Кристалл	40,71	7,35	1,00	52,40	0,07	102,43	—
	Кобальтовая зона	37,11	10,80	0,21	52,39	0,07	100,48	$(\text{Fe}_{0,81}\text{Co}_{0,21})_{1,02}\text{S}_{2,00}$
	Никелевая зона	41,74	0,78	5,43	52,71	0,07	100,73	$(\text{Fe}_{0,91}\text{Ni}_{0,11}\text{Co}_{0,02})_{1,04}\text{S}_{2,00}$
Случай 3	Кристалл	43,14	0,84	2,50	53,90	Не опр.	100,38	—
	Никелевая зона	40,75	0,56	5,74	53,90	» »	100,95	$(\text{Fe}_{0,87}\text{Ni}_{0,12}\text{Co}_{0,01})_{1,00}\text{S}_{2,00}$
	«Бедная» зона	46,00	0,17	0,29	53,53	» »	99,99	$(\text{Fe}_{0,09}\text{Ni}_{0,01})_{1,00}\text{S}_{2,00}$

Примечание. Анализы выполнены авторами и проводились одновременно по двум каналам в три этапа: в первый определялись Co и Ni, во второй — Fe и S, в третий — As. В качестве эталонов применялись чистые металлы (Fe, Ni, Co), проанализированный химический пирит (FeS_2) и искусственный Cd_3As_2 . Пересчет полученных результатов проведен путем введения поправок на атомный номер, поглощение и флюоресценцию по принятым методикам (5–8) с использованием массовых коэффициентов поглощения по (*).

лютная температура; k — постоянная Больцмана; U_1 и U_2 — энергия адсорбции этих частиц на данной поверхности.

В нашем случае имеет место рост кристаллов пирита из раствора, в котором в значительных количествах присутствуют частицы (ионы) Co и Ni^* . Как Co , так и Ni адсорбируются в основном гранями куба, что хорошо видно на рис. 1, 3. Повышение скорости роста граней куба при поглощении всякий раз приводит к появлению граней октаэдра. Этот факт подтверждает данные других исследователей (¹¹, ¹²) о связи октаэдрического габитуса кристаллов пирита с повышенным содержанием в них Co .

Из формулы де Бура следует, что соотношение концентраций примесей на поверхности кристалла определяется, в первую очередь, их энергией адсорбции и лишь во вторую — концентрациями примесей в растворе. К сожалению, значения константы адсорбции ионов Fe^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} для сульфидов нами в литературе не обнаружены. Однако, учитывая большое сходство этих элементов по всем свойствам, можно предположить, что разница энергий адсорбции Ni и Co на поверхности кристаллов пирита (U_1 и U_2) относительно невелика. Поэтому адсорбционная способность Ni и Co в данном случае в значительной мере зависит и от концентрации этих элементов в растворе.

В отсутствие циркуляции гидротермальных растворов кристаллизация пирита приводит к повышению концентрации Ni и Co (относительно Fe) в остаточном растворе настолько, что становится энергетически возможной адсорбция растущими кристаллами пирита преимущественно либо Ni , либо Co (в зависимости от соотношений C_1^p / C_2^p). Массовое поглощение одной из примесей вызывает резкое повышение относительной концентрации в растворе другой и приводит к ее осаждению — появляется новая по составу зона в кристалле.

Рассмотренные случаи зональности легко объяснить с принятой точки зрения. При большом количестве примесей в растворе (высокая их концентрация и большой объем раствора) ширина зон будет большой (грубозональные кристаллы, случаи 1 и 2); при малых содержаниях примесей возникают тонкозональные кристаллы (случай 3), причем зоны с высокими содержаниями Ni и Co чередуются с «бедными» зонами. Находит объяснение и частичное перекрытие никелевых и кобальтовых зон. Момент наложения зон соответствует смене «никелевого» и «кобальтового» цикла, когда произведения $C^p \cdot e^{U_i/kT}$ на какое-то время выравниваются. Эти циклы могут повторяться многократно, давая сложную картину зональности Ni — Co пирита.

Проектный и научно-исследовательский институт
«Гипроникель»
Ленинград

Поступило
5 X 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Рамдор, Рудные минералы и их сростания, ИЛ, 1962. ² Т. А. Великоборец, Н. В. Королев, ДАН, 188, № 3, 663 (1969). ³ Н. Н. Шишкин, В. А. Михайлова и др., Сборн. технич. информ. инст. Гипроникель, Л., 35, 1967, стр. 227. ⁴ Н. С. Рудашевский, Л. Г. Кузнецова, Зап. Всесоюз. мин. общ., 99, 5, 528 (1970). ⁵ P. Duncumb, P. K. Shields, C. de Casa, Accuracy of Atomic Number and Absorption Corrections in Electron Probe Microanalysis, Special Publ., № 238, Teddington, 1968. ⁶ J. W. Colby, Proc. Symposium on: The Electron Microprobe, N. Y., 1966, p. 95. ⁷ J. W. Colby, Absorption Correction Tables for Microprobe Analysis, Special Publ., NLCO-944, 1965. ⁸ S. J. B. Reed, Brit. J. Appl. Phys., 16, 913 (1965). ⁹ K. F. J. Heinrich, Proc. Symp. on: The Electron Microprobe, N. Y., 1966, p. 296. ¹⁰ Т. Г. Петров, Е. Б. Трейвус, А. П. Косаткин, Выращивание кристаллов из растворов, 1967. ¹¹ Ю. В. Казицин, Сборн. Кристаллография, Л., 5, 1956, стр. 159. ¹² Ч. Д. Джафаров, Зап. Всесоюз. мин. общ., 90, 4, 451 (1961).

* Для этого случая Q_1 и O_2 в первом приближении можно заменить на концентрации Ni и Co на поверхности данной грани кристалла пирита, так как атомные веса и радиусы ионов Co и Ni очень близки.