

УДК 549.27:549.322.21:553.43/48

ГЕОХИМИЯ

В. В. ДИСТЛЕР, Н. А. ЧИРИНА, Г. Е. БЕЛОУСОВ

РОДИЙ В ПИРРОТИНАХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД НОРИЛЬСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 22 II 1973)

Анализ распределения родия в медно-никелевых рудах норильских месторождений, проведенный в работе (1), позволил установить, что максимальные концентрации элемента связаны с рудами, в которых преобладает пирротин (пирротиновые руды). В пирротин-халькопиритовых, кубанитовых, халькопиритовых и талнахитовых рудах, в которых снижается количество пирротина, концентрация элемента существенно ниже. Изучение распределения родия в ассоциации минералов, слагающих пирротиновые руды (пирротин + пентландит + халькопирит), показывает, что коэффициент распределения родия близок единице и лежит между пирротинном и пентландитом (см. рис. 1). Преобладание пирротина в данной ассоциации обуславливает связь именно с этим минералом основной концентрации родия в рудах. Абсолютное содержание родия в пирротине тем выше, чем выше общая концентрация элемента в различных типах руд.

Главная особенность поведения родия в процессе образования медно-никелевых РУД заключается в том, что при формировании ранней ассоциации, слагающей пирротиновые руды, происходит его рассеяние в рудообразующих сульфидах, а собственные минералы родия не наблюдаются. В (2) высказано

предположение о изоморфном вхождении родия в пирротин. В поздних ассоциациях, слагающих халькопиритовые и другие разновидности руд, на фоне резкого уменьшения содержаний этого элемента может происходить образование собственных родиевых минералов. В халькопиритовых рудах описаны находки родиевого сульфоарсенида — холлингвортита (3).

Для выяснения возможной природы примеси родия в пирротине проведено изучение степени равномерности распределения элемента в минерале и экспериментальное исследование поведения родия в сопоставлении с поведением железа при солянокислом разложении пирротина.

Степень равномерности распределения родия оценивалась по результатам анализа параллельных навесок (по 100 мг) средней мономинеральной пробы пирротина (см. табл. 1). Определение содержаний проведено спектрохимическим методом (4). В результате установлено, что данные отдельных определений различаются между собой не более чем на величину случайной ошибки метода. Значения коэффициента вариации малы (не выше 10%). Отклонения максимальных и минимальных значений от среднего, составляющие 3–16 отн.%, не превышают величины полной ошибки метода анализа. Эти результаты позволяют считать, что родий в пирротине распределен с высокой степенью равномерности.

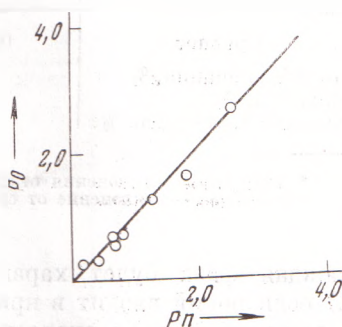


Рис. 1. Корреляционная диаграмма содержаний родия в сосуществующих пирротине (Po) и пентландите (Pn) медно-никелевых руд

При постановке эксперимента по изучению поведения родия при солянокислом разложении пирротина мы исходили из следующего: 1) если в пирротине родий образует микровыделения собственных минералов (сульфоарсенидов сульфидов), т. е. имеются двухфазовые сростания, то

Таблица 1

Концентрация родия в параллельных навесках трех средних мономинеральных проб пирротина *

№ навески	Концентрация родия, $\mu\text{г}$ **		
	обр. № 1	обр. № 2	обр. № 3
1	0,25 (+0,01)	0,17 (0,0)	0,35 (+0,02)
2	0,26 (+0,02)	0,17 (0,0)	0,32 (—0,01)
3	0,20 (—0,04)	0,16 (—0,01)	0,33 (0,0)
4	0,25 (+0,01)	0,17 (0)	0,32 (—0,01)
5	0,25 (+0,01)	0,18 (+0,01)	0,35 (+0,02)
6	0,25 (+0,01)	0,19 (+0,02)	
7	0,26 (+0,02)		
8	0,25 (+0,02)		
9	0,23 (—0,01)		
Среднее	0,24 (—0,05)	0,17 (+0,02)	0,33 (+0,02)
Коэфф. вариации, %	9,17	5,29	4,78
Max, min, %	—16	—6	—3
Отклонен. от средн., %	+8	+12	+7

* Допустимые отклонения от среднего (полная ошибка метода) составляет ± 20 отн. %.
 ** В скобках — отклонение от среднего.

каждая фаза будет характеризоваться своей скоростью растворения; 2) если родий входит в кристаллическую решетку пирротина, то при разложении минерала скорости перехода в растворе железа и родия будут одинаковы.

Таблица 2

Результаты опыта по разложению пирротина

Продолжит. растворения, час.	Количество элем., перешедш. в раствор		$\frac{[\text{Fe}]}{[\text{Rh}]} \cdot 10^3$ *
	Fe, мг	Rh, $\mu\text{г}$	
1	240,6	0,7	3,437
2	375,9	1,045	3,597
3	466,6	1,325	3,521
4	571,0	1,605	3,551
5	638,4	1,885	3,386
6	731,2	2,165	3,377

* Отношение концентраций в исходном пирротине $3,49 \cdot 10^{-5}$.

Растворение пирротина проводилось в соляной кислоте (1:1), взятой в избытке, с перекисью водорода в соотношениях $\nu_{\text{HCl}}:\nu_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3:2$. Общий объем растворителя 100 мл, при навеске пирротина 5 г. Введение перекиси водорода связано с необходимостью предотвращения выделения сероводорода, который осаждает родий в виде нерастворимых в кислоте сульфидов и элементарной серы, сорбирующей родий, что было нами установлено в ходе экспериментов. Растворение проводилось при равномерном механическом перемешивании при комнатной температуре. Отбор проб производился через разные промежутки времени от 0,5 до 3,5 час., при общей длительности отдельных проб от 6 до 17 час. В каждой экспериментальной точке отбирался постоянный объем раствора (35 мл), а оставшаяся часть раствора дополнялась до прежнего объема. Подобные условия эксперимента не позволяли достигнуть области насыщения раствора Fe и Rh. Определение железа проводилось из объема 5 мл колориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой, перман-

ганатным методом с восстановлением железа сероводородом ⁽³⁾ и меркурометрическим методом ⁽⁶⁾ (Центральная химическая лаборатория Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР, аналитик Т. П. Макарова). Определение родия из объемов 10 и 20 мл выполнялось спектрохимическим методом (Лаборатория спектрального анализа того же института, аналитик Г. Е. Белоусов).

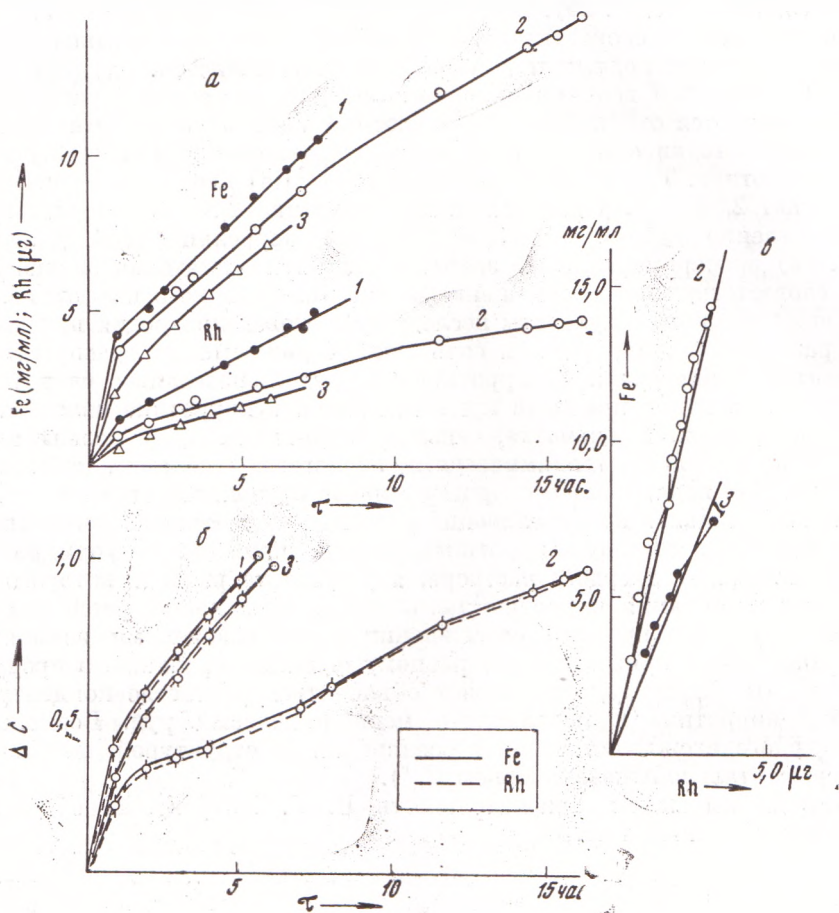


Рис. 2. Экспериментальные кривые выщелачивания родия при солянокислом разложении пирротина (три опыта). а — концентрационные кривые перехода родия и железа в раствор; б — кривые относительной скорости перехода в раствор родия и железа; в — корреляционная диаграмма концентраций родия и железа в растворе (прямыми линиями показано соотношение концентраций элементов в минерале до начала выщелачивания)

В опытах установлено, что в остатках после выщелачивания практически не происходит изменения концентрации родия. Так, в обр. № 2 среднее содержание по трем параллельным определениям составляет 1,6 μg Rh. В пирротине до выщелачивания определено 1,7 μg Rh в расчете на ту же навеску (см. табл. 1, обр. № 2).

Результаты опытов приведены на рис. 2, а числовые значения изменения концентрации в ходе одного из экспериментов показаны в табл. 2.

Из анализа экспериментальных данных следует, что в процессе кислотного разложения пирротина родий переходит в раствор вместе с основными компонентами минерала. Закон изменения концентраций железа и родия в растворе в каждом опыте выражается кривыми идентичного вида (рис. 2а). Начальные этапы выщелачивания характеризуются отно-

сительно резким увеличением растворимости. Дальнейшее обогащение раствора железом и родием происходит более медленно, с сохранением пропорциональности между их концентрациями. Величины относительной скорости накопления элементов в растворе (ΔC), рассчитанные как отношения концентраций в данной точке к максимальной концентрации в растворе в конечной точке опыта, равны для обоих элементов. Построенные кривые по рассчитанным значениям ΔC обоих элементов практически совпадают (рис. 26). При изменении условий эксперимента, в частности при разных скоростях перемешивания раствора, взаимное расположение кривых растворимости и ΔC согласованно меняется.

Весьма важной величиной, характеризующей переход в раствор элементов, является отношение их абсолютных концентраций. Эти величины для каждой точки опыта близки значению отношения $[Fe]/[Rh]$ исходного пирротина. Так, среднее значение $[Fe]/[Re]$ для точек в опыте № 3 составляет $2,80 \cdot 10^{-5}$, а для исходного пирротина $2,86 \cdot 10^{-5}$; в опыте № 2 соответственно $3,52 \cdot 10^{-5}$ и $3,49 \cdot 10^{-5}$. На корреляционной диаграмме (рис. 2а) экспериментальные значения ложатся достаточно близко к линии, соответствующей соотношению элементов исходного пирротина.

Таким образом, результаты исследования поведения родия при кислотном разложении пирротина в сочетании с данными по распределению элемента в минерале и в пирротиновых рудах позволяют считать, что наиболее вероятной природой примесей родия в пирротине является изоморфное рассеяние элемента, связанное, по-видимому, с развитием соосаждения родия его геохимическими аналогами — железом, кобальтом и никелем. Как показывает экспериментальное изучение системы $Fe-Ni-S$ (?), первоначальная кристаллизация расплавов с соотношением компонентов, близким к составу пирротиновых руд, приводит к формированию Ni-пирротинового твердого раствора, в результате распада которого формируется ассоциация пирротин+пентландит. Вхождение родия в состав твердого раствора при его соосаждении рудообразующими элементами, очевидно, может привести к его равному фракционированию в продуктах распада. По-видимому, этим может объясняться равенство концентраций родия в пирротине и пентландите медно-никелевых руд. Возможность изоморфного вхождения родия в соединения со структурой пентландита экспериментально показано Нопом (⁸, ⁹).

Авторы выражают признательность В. Г. Хитрову за обсуждение экспериментальных данных.

Поступило
9 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Генкин, Г. Д. Гладышев и др., Тр. Инст. геол. рудн. месторожд., петрогр. минерал. и геохим. (1971).
- ² А. Д. Генкин, Минералы платиновых металлов и их ассоциации в медно-никелевых рудах, «Наука», 1968.
- ³ А. Д. Генкин, Тр., Центр. н.-и. горно-разв. инст., в. 57 (1963).
- ⁴ В. Г. Хитров, Г. Е. Белоусов, Журн. прикл. спектроскоп., 14, № 1 (1971).
- ⁵ А. И. Пономарев, Методы химического анализа минералов и горных пород, Изд. АН СССР, 1951.
- ⁶ Анализ минерального сырья, М., 1956.
- ⁷ Дж. Куллеруд, В сборн. Экспериментальная петрология и минералогия, М., 1969, стр. 136.
- ⁸ О. Кнор, М. А. Ibrahim, Canad. J. Chem., 39, 297 (1965).
- ⁹ О. Кнор, М. А. Ibrahim, Canad. Mineral., 8, 291 (1965).