

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
valeriabrovchenko@gmail.com*

*2 - PProGRess-UGCT, Геологический факультет, Гентский университет, Гент,
Бельгия*

*3 - Центр им. Гельмгольца Дрезден-Россендорф, Институт Гельмгольца по
технологии ресурсов, Фрайберг, Германия*

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

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

Другим важным носителем палладия в природе является пентландит. В рудах J-M рифа месторождения Стиллуотер (США) его содержание в пентландите достигает 9,8 мас.%. По данным авторов (Li and Ripley 2006) столь значительное обогащение палладием происходило не при первичном магматическом процессе, а при гидротермальной ремобилизации минералов палладия и последующем обогащении пентландита. Данный пример показывает возможность обогащения пентландита палладием в ходе гидротермального процесса. Однако, существование в рудах ортомагматических ассоциаций незатронутого вторичными изменениями пентландита с содержанием Pd до 4 мас.%, [Li and Ripley, 2006], говорит в пользу первичного обогащения сульфидного расплава, из которого образовались руды J-M рифа.

В природно-закаленных ортомагматических сульфидных рудах г. Рудная 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)) составляет от ~0,1 до $\sim 1 \times 10^{-3}$ [Liu and Brenan, 2015]. Характер гетерогенности концентраций палладия 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 палладием происходило в супрасолидусных условиях.

Вопрос о форме нахождения палладия 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 TEM FIB (Junge et al., 2015) было определено 4 формы вхождения Pd в пентландит руд Бушвельда: 1) как нановключения минералов платиновой группы, 2) как гомогенный твердый раствор, 3) частично упорядоченный твердый раствор, 4) упорядоченный твердый раствор со сверхструктурой. Состав нановключений преимущественно Pt-Pd-Sn, Pt-висмутиды и Pt-теллуриды, атоцит (Pd_3Sn) и Pt-(Fe,Cu) сплавы. Содержание Pd в изученном пентландите в среднем составляло 390 ppm, что значительно ниже содержания палладия в пентландите руд г. Рудная. 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 разных месторождений. Вероятность получения высококачественных результатов значительно повышается при анализе пентландита г. Рудная. Нами были произведены XAS измерения на источнике синхротронного излучения Swiss Light Source (SLS) в исследовательском центре института Пауля Шеррера (PSI) в Швейцарии. В ходе работы выполнялись 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 данных точек были выполнены спектры рентгеновского поглощения с высоким разрешением по энергии (HR-XAS). Спектры HR-XAS для L_3 -края поглощения Pd (3,174 кэВ) снимались в диапазоне энергий 3,1-3,3 кэВ на экспериментальной станции PHOENIX I источника синхротронного излучения SLS при среднем токе 400 мА. Монохроматизация синхротронного излучения проводилась с использованием кристалла-монокроматора Si(111). Рентгеновский пучок был сфокусирован до размера 4 мкм^2 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 мас.%, 0,3-0,5 мас.% и 3-5 мас.% и концентрированные порошки состава PdS, PdCl₂, PdSO₄. В качестве стандартов также использовались спектры, измеренные в зернах некоторых минералов платиновой группы из руд норильских месторождений из коллекции Минералогического музея Университета Фрайберга (Германия). В качестве стандарта металлической формы Pd использовалась Pd фольга. Измерения Pd фольги проводилось два раза в сутки и при каждой смене параметров. В ходе сравнения всех полученных спектров XAS для Pd фольги не было обнаружено различий в энергетической позиции края поглощения, что говорит о постоянстве энергии во время измерений. Нормализация, обработка и сравнения спектров поглощения (XANES) были осуществлены с помощью программы Athena [Ravel and Newville, 2005]. Анализ и визуализация μ XRF карт осуществлялась в программе PyMCA [Sole et al., 2007].

Полученные μ XRF карты распределения Pd согласуются с ранее опубликованными картами (рентгеноспектрального микроанализа и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией) [Brovchenko et al., 2020] и показывают, что палладий распределен гетерогенно в образцах сульфидов г. Рудная. Анализ измерений демонстрирует, что распределение Pd положительно коррелирует с никелем и отрицательно с медью, это свидетельствует о том, что «горячие точки» Pd, обнаруженные в ходе измерений, находятся именно в пентландите, а не в ISS и MSS. Кроме того, в местах с высокой концентрацией Pd, на XRF спектрах не наблюдался пик платины, что исключает возможность того, что палладий находится в минералах платиновой группы. Сравнение спектров поглощения (XANES) для Pd в пентландите, Pd в металлической форме (Pd фольга) и Pd в минералах платиновой группы показывает большие различия в форме всех спектров (рис. 1). Соответственно, мы можем утверждать, что палладий в пентландите не находится ни в его металлической форме, ни в микровключениях минералов платиновой группы, а входит в кристаллическую решетку пентландита.

Энергетическая позиция белой линии (3173,8 эВ) спектра Pd в пентландите схожа с позицией белой линии спектров Pd в минералах платиновой группы. Это свидетельствует о том, что палладий в пентландите имеет номинальную степень окисления +2, соответственно мы можем предположить, что палладий замещает атомы железа или никеля в кристаллической структуре пентландита.

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 году.

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

Литература

1. *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. V. 115. № 6, P. 1343-1361.
2. *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.
3. *Kitakaze A., Machida T., Komatsu R.* Phase relations in the Fe–Ni–S system from 875 to 650 °C // *The Canadian Mineralogist*. 2016. V. 54. P. 1175-1186.
4. *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. V. 44. P. 895-903.
5. *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 fO_2 – fS_2 conditions // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2015. V. 159. P. 139-161.
6. *Ravel B., Newville M.* ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // *Journal of Synchrotron Radiation*. 2005. V. 12. P. 537–541.

7. *Sluzhenikin S. F.* Platinum-copper-nickel and platinum ores of Norilsk Region and their ore mineralization // Russian Journal of General Chemistry. 2011. V. 81. №. 6. P. 1288-1301.
8. *Solé V.A.; Papillon E., Cotte M.; Walter P.; Susini J.* A Multiplatform Code for the Analysis of Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectra // Spectrochim. Acta, Part B. 2007. V. 62. P. 63–68
9. *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 // Canadian Mineralogist, 2013, V. 51, P. 143–155.

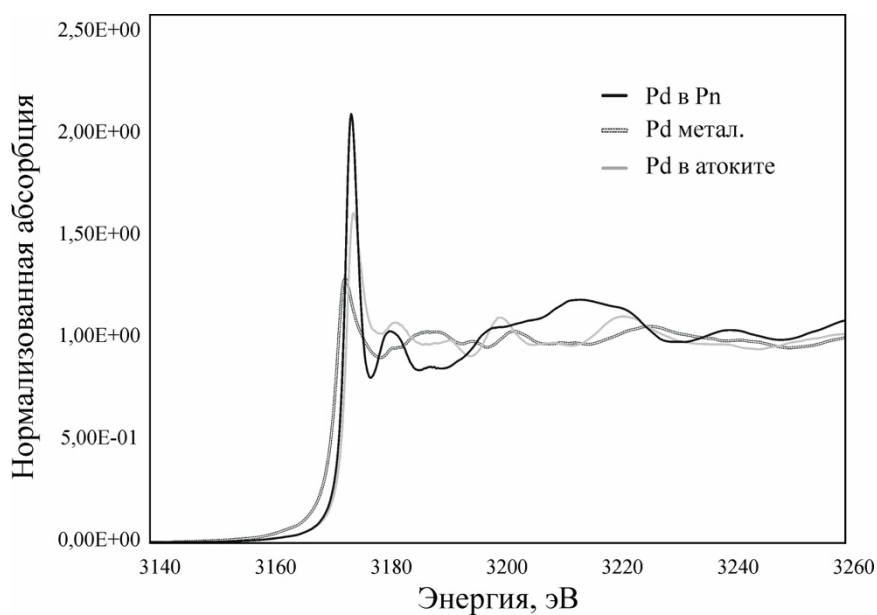


Рис. 1. Сравнение спектров рентгеновского поглощения для различных форм Pd. Pd в Pn – палладий в пентландите руд г. Рудная, Pd метал. – металлический палладий в Pd фольге, Pd в атоките – палладий в атоките (Pd_3Sn) из руд Норильских месторождений.