

## ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ И ФУГИТИВНОСТЬ СЕРЫ В СИСТЕМЕ Fe—FeS—NiS—Ni ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 900 °С

Е.Ф. Сиякова, В.И. Косяков\*

*Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия*

*\* Институт неорганической химии им.А.В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Лаврентьева, 3, Россия*

Представлены результаты исследования фрагмента фазовой диаграммы системы Fe—FeS—NiS—Ni при 900 °С в области равновесия моносulfидного твердого раствора (mss) с сульфидным расплавом (L) и в ее окрестности. Образцы после изотермического отжига и закалки были изучены методами микроскопии, рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов. Построены конноды в области L + mss. Определено положение границ области mss + L и уточнено положение коннодного треугольника (L + mss + тенит). Определены зависимости коэффициентов распределения всех компонентов между mss и расплавом от состава расплава. „Методом пирротина“ измерена фугитивность серы  $f_{S_2}$  вдоль сечений с 51, 48, 45 ат.% S и сечения FeS—Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> при этой температуре.

*Система Fe—Ni—S, моносulfидный твердый раствор, сульфидный расплав, коэффициенты распределения, фугитивность серы.*

### PHASE RELATIONSHIPS AND SULFUR FUGACITY IN THE SYSTEM Fe—FeS—NiS—Ni AT 900°C

E.F. Sinyakova and V.I. Kosyakov

Study was given to a fragment of the phase diagram of the system Fe—FeS—NiS—Ni at 900°C in the field of the monosulfide solid solution (mss) + sulfide melt (L) equilibrium and in its vicinity. The samples after isothermal annealing and quenching were studied by microscopy and X-ray diffraction and electron microprobe analyses. Tie lines in the L + mss field were constructed, and the position of the boundary of this region has been determined. Also, the position of the tie line triangle L + mss + taenite has been refined, and the dependences of the mss—melt partition coefficients of all components on the melt composition have been established. Using the pyrrhotite method, sulfur fugacity  $f_{S_2}$  along the sections with 51, 48, 45, and 39 at.% S and the FeS—Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> section at 900°C was measured.

*System Fe—Ni—S, monosulfide solid solution, sulfide melt, partition coefficients, sulfur fugacity*

### ВВЕДЕНИЕ

Для построения количественных моделей фракционирования компонентов в процессе затвердевания сульфидного расплава необходимо иметь сводку количественных данных о диаграмме плавкости системы Fe—FeS—NiS—Ni с участием расплава, а также данные о зависимости фугитивности серы  $f_{S_2}$  от состава фазовых ассоциаций. Удобнее всего представлять эти данные в виде формальных или термодинамических моделей. Для формального описания диаграммы плавкости достаточно описать положение поверхности ликвидуса и зависимость коэффициентов распределения двух компонентов системы от состава расплава во всех полях первичной кристаллизации фаз. Для термодинамического описания этой диаграммы необходимо построить термодинамические модели всех фаз высокотемпературной части системы. Для создания любой из моделей нужна сводка согласованных экспериментальных данных об условиях фазовых равновесий и термодинамических свойствах фаз и фазовых ассоциаций\*.

Для построения фазовых диаграмм тройных систем обычно строят их политермические сечения по данным ДТА и(или) изотермические сечения по результатам изучения фазового и химического состава образцов после длительного изотермического отжига и последующей закалки. Политермические сечения не содержат информации о положении коннод, т.е. не отражают в полной мере условия фазовых равновесий в системах с твердыми растворами. Поэтому для построения фазовых диаграмм таких систем с твердыми растворами изотермические сечения более информативны. В данной работе, продолжающей наши систематические исследования фазовой диаграммы системы Fe—FeS—NiS—Ni [2—8], содержащей

\* Обе модели весьма чувствительны к количеству и качеству экспериментальных данных. Так, по данным термодинамического расчета поверхности ликвидуса [1], точка на поверхности ликвидуса, отвечающая инвариантному равновесию между расплавом и твердыми растворами mss, hzss и tn, расположена вблизи стороны Ni—NiS фазовой диаграммы, в то время как реальная точка находится в средней ее части [2]. Знание точных координат этой точки позволит существенно усовершенствовать термодинамическую модель системы.

разнообразные кристаллические фазы переменного состава, представлены результаты исследования ее фрагмента при 900 °С в области первичной кристаллизации моносulfидного твердого раствора и ее окрестности.

В настоящей работе используются следующие обозначения фаз: L — трехкомпонентный расплав, mss — моносulfидный твердый раствор  $(\text{Fe}_z\text{Ni}_{1-z})\text{S}_{1+\delta}$  или пирротин  $\text{Fe}_{1-z}\text{S}$  с небольшим содержанием Ni, ka — камасит (твердый раствор Fe с Ni со структурой  $\alpha$  – Fe), tn — тенит (твердый раствор Fe с Ni со структурой  $\gamma$  – Fe), pn — пентландит  $(\text{Fe}_z\text{Ni}_{1-z})_9\text{S}_8$ , hzss — хизлевудитовый твердый раствор  $(\text{Ni}_z\text{Fe}_{1-z})_{3\pm\delta}\text{S}_2$ .

Впервые схему сечения фазовой диаграммы системы Fe—FeS—NiS—Ni при 900 °С построил Куллруд [9, 10]. Он в общем виде охарактеризовал фазовые равновесия в системе Fe—Ni—S при температуре 900 °С и показал, что между  $\text{Fe}_{1-z}\text{S}$  и  $\text{Ni}_{1-z}\text{S}$  образуется непрерывный моносulfидный твердый раствор, а поле дефицитного по сере sulfидного расплава протягивается от бинарной системы Ni—S внутрь тройной системы до состава, содержащего ~44,5 ат.% Fe. Кроме того, в этом сечении присутствуют двухфазные поля L + tn, mss + tn с участием тенита — непрерывного твердого Fe—Ni раствора со структурой  $\gamma$  – Fe. Для построения границ фазовых областей в этой работе применяли рентгенофазовый анализ отожженных образцов, а конноды в двухфазных областях нанесены приближенно из соображений симметрии. В [1] построена термодинамическая модель системы Fe—Ni—S и рассчитано сечение при 900 °С. Результаты расчета удовлетворительно согласовались с собственными экспериментальными данными\* для двухфазных областей (L + tn) и (L + mss). В работах [3, 11] определена топология этого сечения диаграммы, согласующаяся с данными Куллруда, и найдено положение коннод в области L + Fe-mss. Полное сечение фазовой диаграммы Fe—Ni—S при 900 °С представлено в [12] и на нем показаны границы фазовых полей и положение коннод в двухфазных областях. Следует отметить заметное различие состава расплава в точке инвариантного при  $T = \text{const}$  равновесия L + mss + tn в этих двух работах [3, 12].

Данные по фугитивности серы  $f_{\text{S}_2}$ , полученные лишь для бинарных систем Fe—S и Ni—S методами „газовой смеси“ и „потускнения электрума“ [13—17] и моносulfидного твердого раствора [18], были использованы для построения термодинамических моделей sulfидных фаз [16, 18—21]. Фугитивность серы в системе Ni—S над расплавом изучена в интервале 800—1600 °С [19], а над твердыми растворами на основе  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  и  $\text{Ni}_4\text{S}_3$  и в двухфазной области с участием расплава — в интервале 550—800 °С [16]. Зависимость фугитивности серы от состава пирротина для  $X_{\text{S}}$  от 0,5 до 0,55 представлена в работе [20]. Там же описаны данные для расплава при 1200—1600 °С. Экспериментальное исследование зависимости фугитивности серы над mss во всей области составов от температуры (700—900 °С) приведено в [18].

Из анализа литературных данных видно, что топология изотермического сечения фазовой диаграммы системы Fe—FeS—NiS—Ni при 900 °С воспроизводится во всех работах, но количественное согласование данных по положению фазовых границ и коннод пока не проведено. Отсутствуют экспериментальные данные по измерению фугитивности серы в тройной системе при фазовых равновесиях с участием расплава. Такое состояние дел обуславливает целесообразность получения дополнительных экспериментальных результатов об этом сечении диаграммы и построение согласованного описания фазовой диаграммы. Для петрологических приложений наиболее интересным является фрагмент диаграммы в области первичной кристаллизации mss и в ее окрестности.

## МЕТОДИКА

В работе исследованы образцы, исходные составы которых лежат в сечениях с 51, 48, 45 и 39 ат.% S и в разрезе FeS— $\text{Ni}_3\text{S}_2$  (табл. 1). Образцы были предварительно синтезированы из расплава по ранее разработанной методике [7]. Исходными веществами для синтеза служили особо чистое карбонильное Fe (99,99 %), Ni (стружка) высокой чистоты (99,99 %) и аналитически чистая сера (99,9999 %), дополнительно очищенная от влаги дистилляцией под вакуумом. Смесь заданного состава загружали в кварцевую ампулу, которую эвакуировали до остаточного давления  $10^{-3}$  Па и запаивали. Затем образец нагревали до температуры плавления, выдерживали в течение суток и охлаждали в режиме выключенной печи. Далее образцы были отожжены при температуре 900 °С с одновременным определением фугитивности серы над образцом „методом пирротина“ [17]. Методика эксперимента и контроль достижения состояния равновесия детально описаны в статье [8]. Образец массой 300—500 мг помещали в вакуумированную ампулу из прозрачного кварцевого стекла. Около 25 мг пирротина, используемого в качестве

\* Авторы ссылаются на неопубликованную работу и не приводят сведений о методе построения изотермического сечения. Отметим несовпадение экспериментальных и расчетных данных о положении коннод в области сосуществования моносulfидного твердого раствора и расплава.

Таблица 1. Результаты экспериментального изучения фрагмента фазовой диаграммы системы Fe—FeS—NiS—Ni при 900 °С

Номер образца	Исходный состав, ат.%			Ассоциация	mss			L			$-\lg f_{S_2}$
	Fe	Ni	S		Fe	Ni	S	Fe	Ni	S	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SS-0	49,0	0	51,0	Fe <sub>0,96</sub> S	49,0	0	51,0	Не обнаружено			4,93 (0,23)
SS-1	44,1	4,9	51,0	mss	44,1	4,9	51,0	»	»	»	4,14 (0,26)
SS-2	39,2	9,8	51,0	mss	39,2	9,8	51,0	»	»	»	3,10 (0,35)
SS-3	34,3	14,7	51,0	mss	34,3	14,7	51,0	»	»	»	2,84 (0,1)
SS-4	29,4	19,6	51,0	mss	29,4	19,6	51,0	»	»	»	2,36(0,06)
SS-5	24,5	24,5	51,0	mss	24,5	24,5	51,0	»	»	»	2,20 (0,27)
SS-6	19,6	29,5	51,0	mss	19,6	29,5	51,0	»	»	»	2,16 (0,19)
SS-7	14,7	34,3	51,0	mss	14,7	34,3	51,0	»	»	»	1,99
SS-8	9,8	39,2	51,0	mss	9,8	39,2	51,0	»	»	»	1,83 (0,41)
SS-9	4,9	44,1	51,0	mss	4,9	44,1	51,0	»	»	»	1,46 (0,13)
SS-10	0	49,0	51,0	mss	0	49,0	51,0	»	»	»	1,26(0,06)
48-0	0	52,0	48,0	L + mss	0	49,0	51,0	Не определяли			1,30
48-1	2,0	50,0	48,0	L + mss	2,5	46,5	51,0	1,8	52,1	46,1	1,35
48-2	4,0	48,0	48,0	L + mss	5,0	44,0	51,0	4,0	49,8	46,2	1,46
48-4	8,0	44,0	48,0	L + mss	7,7	41,5	50,8	5,2	49,4	45,4	1,50
48-5	10,0	42,0	48,0	L + mss	12,3	36,9	50,8	8,0	46,5	45,5	1,85
48-6	12,0	40,0	48,0	L + mss	14,0	35,3	50,7	9,8	44,3	45,9	2,13
48-7	14,0	38,0	48,0	L + mss	17,6	31,6	50,8	10,8	42,2	46,8	2,28
48-8	16,0	36,0	48,0	L + mss	20,3	28,8	50,9	13,7	40,4	45,9	2,51
48-9	18,0	34,0	48,0	L + mss	22,4	26,8	50,8	14,9	38,5	46,6	2,58
48-12	24,0	28,0	48,0	L + mss	29,2	20,1	50,7	17,0	37,7	45,3	3,86
48-14	28,0	24,0	48,0	L + mss	35,0	14,5	50,5	23,5	31,3	45,2	4,30
48-15	30,0	22,0	48,0	L + mss	35,8	13,5	50,7	24,4	30,0	45,6	5,38
48-20	42,0	10,0	48,0	L + mss	46,1	4,0	49,9	31,9	25,0	43,1	5,88
48-23	46,0	6,0	48,0	L + mss	48,2	2,1	49,7	37,8	19,7	42,2	6,47
A-66	0	55,0	45,0	L	Не обнаружено			55,0	0	45,0	2,97
A-68	4,0	51,0	45,0	L	»	»	»	51,0	4,0	45,0	3,16
A-70	8,0	47,0	45,0	L	»	»	»	47,0	8,0	45,0	3,37
A-72	12,0	43,0	45,0	L	»	»	»	43,0	12,0	45,0	3,12
A-74	16,0	39,0	45,0	L	»	»	»	39,0	16,0	45,0	3,07
A-78	24,0	31,0	45,0	L + mss	Не определяли						4,64
A-80	28,0	27,0	45,0	L + mss	»	»	»	»	»	»	4,45
A-84	36,0	19,0	45,0	L + mss	»	»	»	»	»	»	5,90
A-86	40,0	15,0	45,0	L + mss	»	»	»	»	»	»	6,77
A-88	44,0	11,0	45,0	L + mss + tn	»	»	»	»	»	»	8,19
A-90	48,0	7,0	45,0	L + mss + tn	»	»	»	»	»	»	8,45
A-92	52,0	3,0	45,0	mss + tn	»	»	»	Не обнаружено			Не опр.
A-94	55,0	0,0	45,0	mss + tn	»	»	»	»	»	»	»
XII-1*	47,5	3,0	49,5	L + mss	49,2	0,8	50,0	Не определяли			»
XII-2*	45,0	6,0	49,0	L + mss	46,5	3,5	50,0	»	»	»	»
XII-3*	42,5	9,0	48,5	L + mss	45,0	5,0	50,0	»	»	»	5,09
XII-4*	40,0	12,0	48,0	L + mss	44,0	6,0	50,0	»	»	»	Не опр.
XII-5*	37,5	15,0	47,5	L + mss	42,0	8,0	50,0	»	»	»	»
XII-6*	35,0	18,0	47,0	L + mss	39,5	10,5	50,0	»	»	»	4,79
XII-7*	32,5	21,0	46,5	L + mss	39,0	11,0	50,0	»	»	»	5,38

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ХП-8*	30,0	24,0	46,0	L + mss	38,0	12,0	50,0	Не определяли			4,55
ХП-9	27,5	27,0	45,5	L + mss	Не определяли			»	»	»	4,53
ХП-10	25,0	30,0	45,0	L	Не обнаружено			25,0	30,0	45,0	3,65
ХП-11	22,5	33,0	44,5	L	»	»	»	22,5	33,0	44,5	3,44
ХП-12	20,0	36,0	44,0	L	»	»	»	20,0	36,0	44,0	3,46
ХП-13	17,5	39,0	43,5	L	»	»	»	17,5	39,0	43,5	4,07
ХП-14	15,0	42,0	43,0	L	»	»	»	15,0	42,0	43,0	4,70
ХП-15	12,5	45,0	42,5	L	»	»	»	12,5	45,0	42,5	4,53
ХП-17	7,5	51,0	41,5	L	»	»	»	7,50	51,0	41,5	4,30
ХП-19	2,5	57,0	40,5	L	»	»	»	2,50	57,0	40,5	4,53
A-97	38,0	23,0	39,0	L + tn	»	»	»	Не определяли			
A-98	42,0	19,0	39,0	L + mss + tn	Не определяли			»	»	»	»
A-99	46,0	15,0	39,0	L + mss + tn	»	»	»	»	»	»	»
A-100**	50,0	11,0	39,0	L + mss + tn	49,0	1,0	50,0	40,0	19,0	41,0	7,98
A-101	54,0	7,0	39,0	ka + mss + tn	Не определяли			Не обнаружено			Не опр.
A-102	58,0	3,0	39,0	ka + mss	»	»	»	»	»	»	»
A-103	61,0	0	39,0	ka + mss	»	»	»	»	»	»	»

Примечание. В скобках даны стандартные отклонения результатов измерения  $f_{S_2}$  по данным трех экспериментов.

\* Составы mss рассчитаны с использованием данных РФА.

\*\* В образце присутствует tn состава (ат.%): Fe = 66,8, Ni = 33,2.

индикатора  $f_{S_2}$ , помещали в эту же ампулу в отдельной маленькой пробирке. После выдержки образцов при 900 °С в течение 10 дней и последующей закалки состав пирротина определяли по положению дифракционного пика (102) гексагонального пирротина. Рентгенограмму пирротина получали на дифрактометре Дрон-3 с использованием кремния в качестве внешнего стандарта. Для расчета фугитивности серы по результатам измерения параметра решетки пирротина использовали методику, подробно описанную в [22]. Для некоторых образцов была выполнена проверка воспроизводимости результатов измерений. В этом случае измерение фугитивности проводили на трех образцах одного и того же состава. Среднеквадратичное отклонение для таких составов приведено в табл. 1. Оно практически для всех образцов не превышало значения, данного в [17] (0,35 логарифмических единиц). Остальные результаты получены по данным единичных измерений.

Полученные в образцах после экспериментов фазовые ассоциации исследованы с использованием оптического и сканирующего микроскопов (в лаборатории электронно-зондовых методов в ОИГМ СО РАН (г. Новосибирск) и в Университете г. Нанси, Франция) и рентгенофазового анализа (РФА). Составы фаз определены с помощью микрорентгеноспектрального анализа на микроанализаторе Camebax Micro в лаборатории электронно-зондовых методов в ОИГМ СО РАН, аналитик Е.Н. Нигматулина. В качестве эталонов применяли FeS и Ni, NiAs или FeNiCo (в зависимости от содержания никеля в исследуемых сульфидной и металлической фазах). Измерения проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 30 нА, времени счета 10 с по  $K_{\alpha_1}$ -аналитическим линиям. Материальный баланс по данным анализа выполнялся с точностью 2 %. Для анализа гомогенных фаз использовали зонд диаметром 3 мкм. В этом случае стандартные отклонения от средних значений, полученных обработкой 3—5 анализов, составляли 0,3—0,4 ат.%. Закаленный сульфидный расплав представлен на шлифах мелкодисперсной многофазной смеси продуктов его распада, образовавшихся в результате быстрой кристаллизации. Для определения расплава использовали расфокусированный зонд диаметром от 20 до 40 мкм, что позволило усреднить состав продуктов его распада. Максимальное стандартное отклонение определения состава расплава составляло 1,5 ат.% для Fe и Ni и 0,9 ат.% для S.

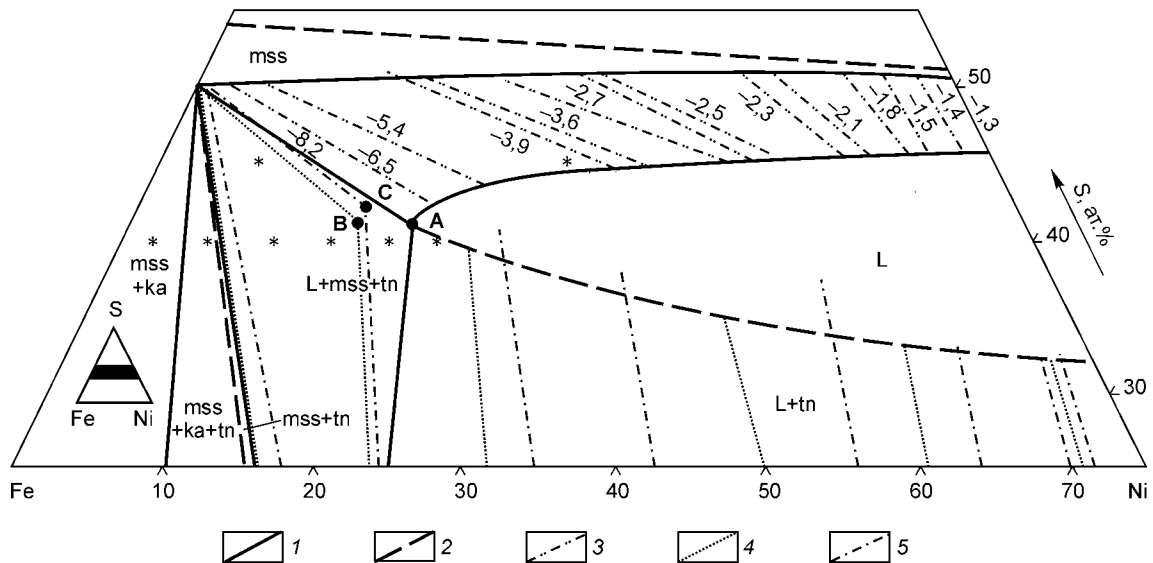
#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные в работе экспериментальные результаты приведены в табл. 1. Эти данные были использованы для построения фрагмента фазовой диаграммы системы Fe—FeS—NiS—Ni при 900 °С в области равновесия mss + L и в ее окрестности.

**Строение фазовой диаграммы при 900 °С.** Общий вид исследованного фрагмента фазовой диаграммы приведен на рис. 1. Он иллюстрирует совпадение топологии сечения диаграммы с вышеупомянутой информацией, полученной в других работах. Этот рисунок отражает следующую информацию: данные настоящей работы по определению границ двухфазной области  $L + mss$ ; результаты построения трехфазных треугольников  $L + mss + tn$ ,  $ka + mss + tn$ , по нашим данным и по [1, 12]; данные по фугитивности серы в двухфазной области  $L + mss$ . Построенное сечение согласовано с фазовыми диаграммами бинарных систем, которые изучены в [16, 20] и включены в справочник [23].

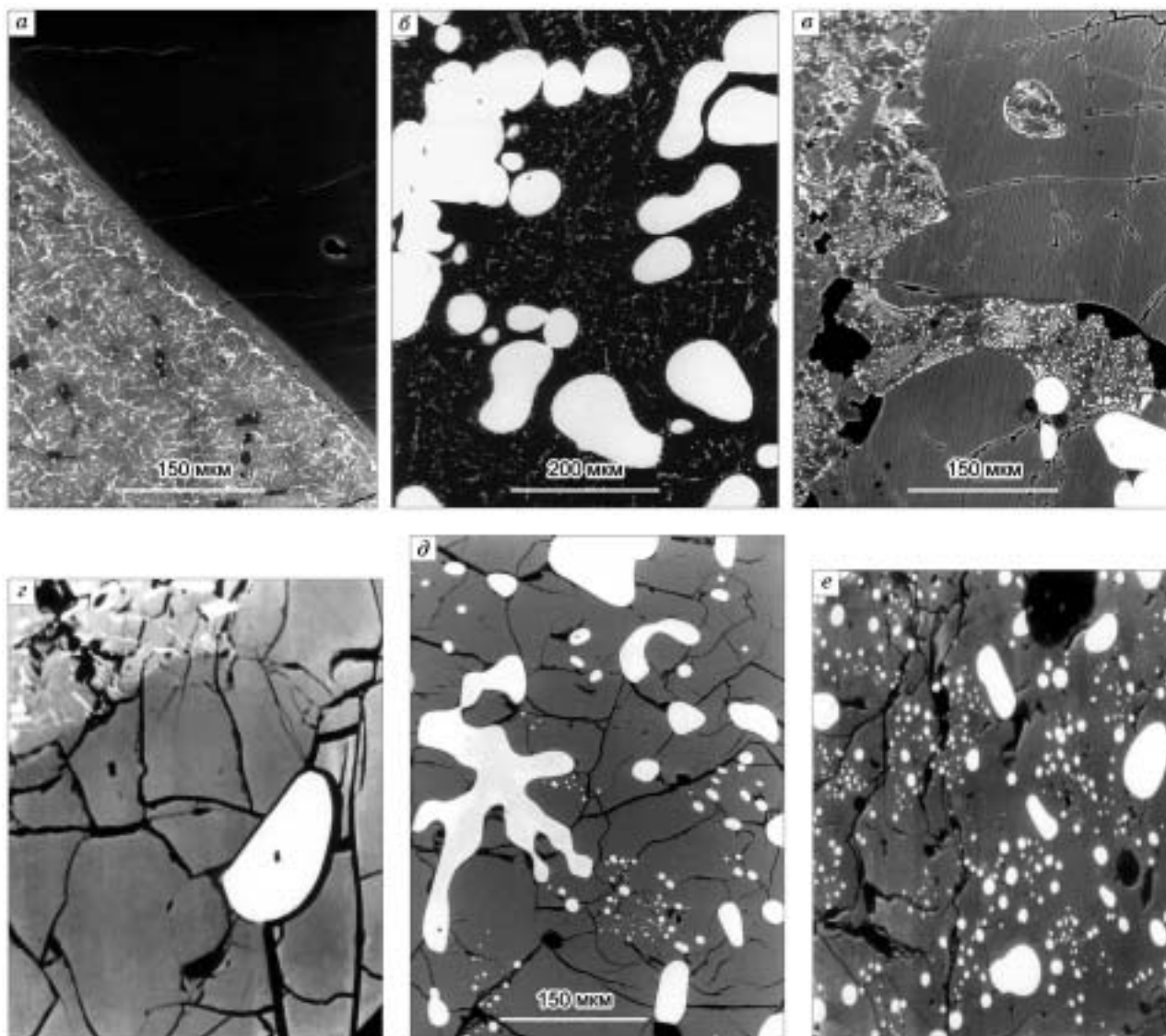
Микрофотография одного из образцов из области  $L + mss$  показана на рис. 2, а. На ней присутствует однофазное темное поле  $mss$  и мелкодисперсная смесь пентландита, тенита и  $mss$ , образовавшаяся при закалке расплава. Темные участки являются пустотами в образце. Из рисунка видно, что  $mss$  сосуществует с расплавом практически во всем интервале составов (от 1 до 49 ат.% Ni). Протяженность области расплава существенно меньше. Следствием такой особенности изученного сечения является сильное изменение наклона коннод в двухфазной области  $L + mss$ . Это свидетельствует о существенном обогащении расплава никелем, особенно при высоком содержании железа в нем. Граница области расплава со стороны равновесия  $L + tn$  показана по данным [1, 12], так как нами изучен только один образец из этой области. На его микрофотографии (см. рис. 2, б) видны неограниченные светлые кристаллы тенита на темном фоне сульфидных фаз.

Был также измерен состав фаз одного из образцов (А-100), принадлежащего трехфазному полю  $L + mss + tn$ . Результаты измерения состава (ат.%) тенита ( $Fe = 66,8, Ni = 33,2$ ) и пирротина ( $Fe = 49,0, Ni = 1,0, S = 50,0$ ) в этой трехфазной ассоциации хорошо соответствуют литературным данным ([1]  $tn Fe = 66,0, Ni = 34,0$  и  $mss Fe = 49,0, Ni = 1,0, S = 50,0$ , [12]  $tn Fe = 65,0, Ni = 35,0$  и  $mss Fe = 48,6, Ni = 1,1, S = 50,3$ ). Однако данные по составу расплава существенно различны, что показано на рис. 1 точками А ( $Fe = 40,0, Ni = 19,0, S = 41,0$ ), В [1] и С [12]. Это расхождение, скорее всего, обусловлено систематическими ошибками при анализе мелкодисперсной смеси фаз, образовавшейся при быстрой кристаллизации расплава. Для уточнения положения трехфазного треугольника мы изучили микроструктуры четырех образцов, составы которых помечены звездочкой на рис. 1. На обр. А-90, который находится в области перекрывания построенного нами и взятых из литературы [1, 12] трехфазных треугольников, отчетливо видны области кристаллизации  $tn, mss$  и расплава (см. рис. 2, в). Состав обр. А-98 попадает в треугольник, определенный нами, и в двухфазную область  $L + tn$ , если справедливы результаты работ [1, 12]. На микрофотографии этого образца отчетливо видны кристаллы  $tn$  и  $mss$ , а также отражен фрагмент, отвечающий продуктам закалки расплава (см. рис. 2, з). Присутствие в этом образце большого количества  $mss$  было бы невозможно, если бы состав образца отвечал двухфазной области  $L + tn$ . Следовательно, эта микрофотография противоречит выводу работ [1, 12] и свидетельствует о правильности наших данных о составе расплава в инвариантном равновесии  $L + tn + mss$ .



**Рис. 1. Фазовые отношения в центральной части системы Fe—Ni—S.**

Границы фазовых полей: 1 — по собственным результатам, 2 — по данным [1, 12]; 3 — изолинии  $lgf_{S_2}$ ; 4, 5 — положение коннод по данным [1] и [12] соответственно. Звездочками отмечены составы образцов, микроструктуры которых показаны на рис. 2. А, В, С — точки состава расплава: по нашим данным (А), по [1] (В) и по [12] (С).



**Рис. 2. Характерная микроструктура образцов после отжига при 900 °С.**

*a* — обр. А-80, однофазное темное поле — mss, гетерогенное поле из мелкозернистых фаз — застывший расплав; *б* — обр. А-97, светлые кристаллы тенита на темном фоне сульфидных фаз; *в* — обр. А-90, tn (светлые кристаллы), mss (гомогенное серое поле) и расплав (гетерогенные участки, представленные смесью mss, pn и tn); *г* — обр. А-98, светлые кристаллы tn в матрице mss; в верхнем левом углу — гетерогенное поле, представленное продуктами закалки расплава; *д*, *e* — увел. 261; *д* — обр. А-102, светлые кристаллы камасита в матрице пирротина; *e* — обр А-101, светлые кристаллы камасита и тенита в матрице пирротина (комментарии в тексте).

На микрофотографиях обр. А-102 и А-101 (см. рис. 2, *д*, *e*) видны светлые кристаллиты металлических фаз на фоне темной матрицы пирротина. В соответствии с топологией фазовой диаграммы Fe—FeS—NiS—Ni [1, 4, 9, 11, 12] в этой области могут присутствовать фазовые ассоциации mss + tn + ka и mss + tn. Однако кристаллы tn и ka не различимы визуально, поэтому для идентификации этих фаз был использован РФА. По этим данным, обр. А-102 содержит камасит и пирротин, а обр. А-101 относится к полю mss + ka + tn. Измеренные значения  $d_{102}$  mss в обр. А-103, А-102 и А-101 равны 2,0941, 2,0932, 2,0930 ( $\pm 0,0001$ ) соответственно, что свидетельствует о том, что его состав близок к стехиометричному FeS [17]. Граница между двух- и трехфазной областями на рис. 1 проведена ориентировочно. Трехфазные области mss + ka + tn, L + mss + tn должны разделяться двухфазной областью mss + tn. Положение левой границы этой области неизвестно, но из данных настоящей работы следует, что ее ширина невелика. На рис. 1 эта граница также указана приблизительно. Отметим, что по нашим данным граница области mss + tn на стороне Ni — Fe концентрационного треугольника лежит внутри интервала 31—34 ат.% Ni. По [10] этот интервал равен 2,4—31 ат.% Ni, по [12] — 2—35 ат.% Ni и по данным термодинамического моделирования

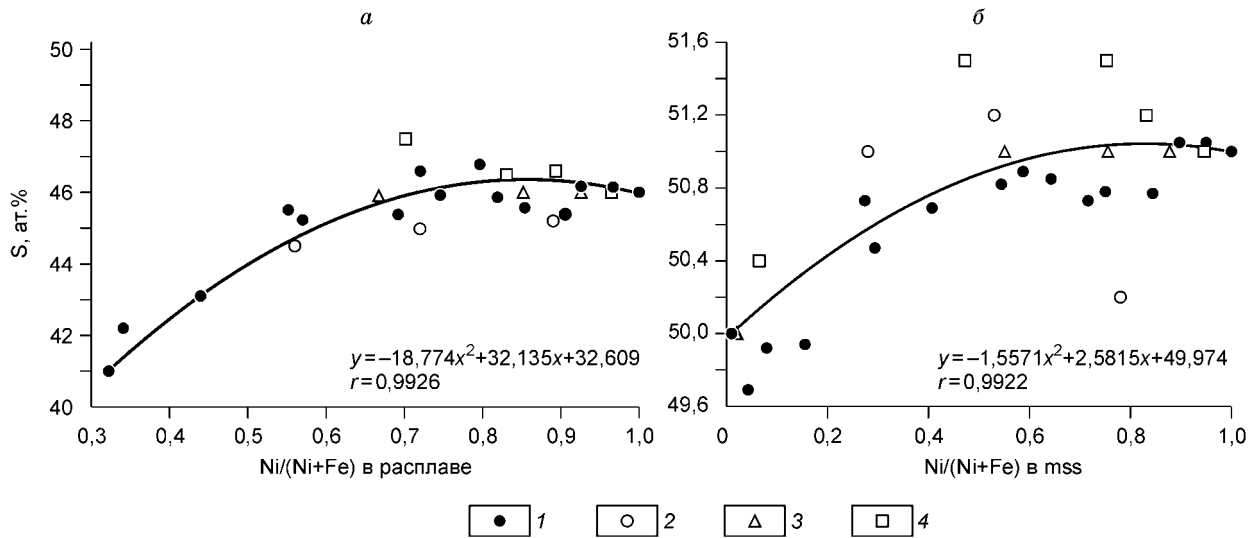


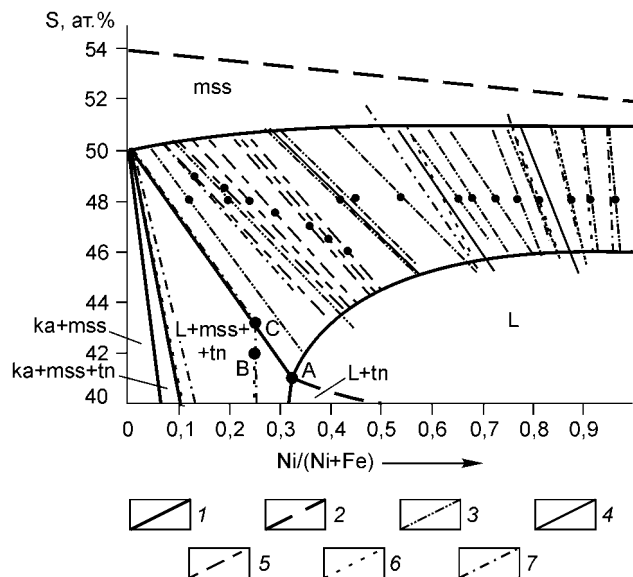
Рис. 3. Зависимость содержания серы от Ni/(Ni + Fe) в расплаве (а) и mss (б) на границах (L + mss)/L и mss/(L + mss) соответственно.

1 — данные микрорентгеноспектрального анализа; 2 — по [24]; 3 — по [1]; 4 — по [12].

[1] — 5—34 ат.% Ni. Отметим, что данные первой и последней из этих работ можно рассматривать как оценочные, а в работе [12], к сожалению, не приведены результаты микроскопического и рентгенофазового исследования образцов.

**Исследование области L + mss.** Для характеристики двухфазной области, относящейся к равновесию между твердым раствором и расплавом, удобнее всего описать положение одной из ее границ и изменение коэффициентов распределения компонентов вдоль этой границы. Эта информация позволяет легко определить координаты точек на второй границе и положение коннод в этой области. Тем не менее для проверки согласованности данных и практического использования результатов удобно также включить в описание и положение второй границы двухфазной области, несмотря на избыточность этой информации. Эти граничные линии лежат между точками, отвечающими предельным составам расплава и твердого раствора.

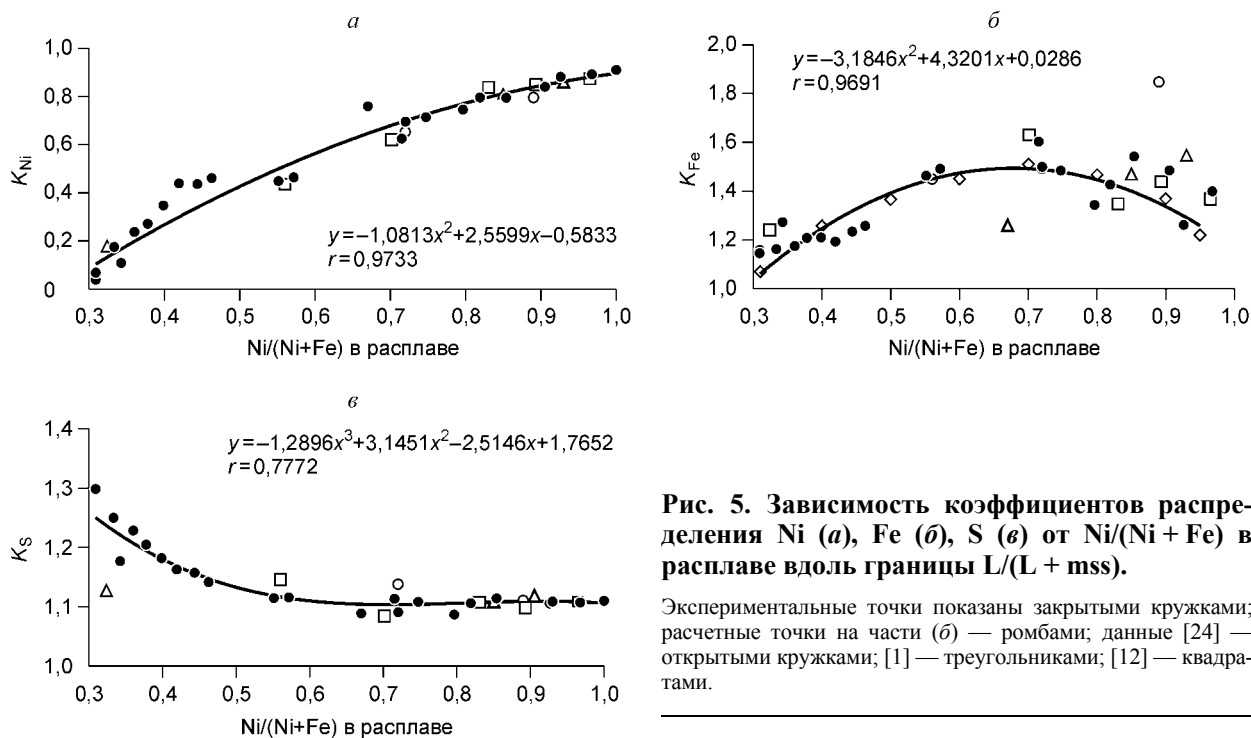
Граничные линии L + mss/L и mss/L + mss показаны на рис. 3 в координатах ат.% S—отношение (ат.% Ni/ат.% Ni + ат.% Fe). Первая из них лежит между точкой на ликвидусе бинарной системы Ni—S при 900 °C (Ni = 54 ат.%, S = 46 ат.%) и вершиной A коннодного треугольника L + mss + tn (см. рис. 3,а). Для построения рисунка использованы данные как из табл. 1, так и ранее опубликованные [1, 12, 24]. Почти все экспериментальные точки лежат внутри коридора ошибок определения состава расплава методом



микрорентгеноспектрального анализа (Fe и Ni  $\pm$  1,5, S  $\pm$  0,9). Граница mss/L + mss расположена между точками (ат.%): Fe = 49, Ni = 1, S = 50 и Ni = 49, S = 51. Для этой линии также почти все экспериментальные точки попадают в коридор ошибок (см. рис. 3,б). Исключение составляют две точки из [12] и одна из [24]. Эксперимен-

Рис. 4. Исследованный фрагмент диаграммы состояния системы Fe—FeS—NiS—Ni при 900 °C.

Границы фазовых полей: 1 — построенные по собственным данным, 2 — по [1, 12]. Точками обозначены составы исследованных образцов, для которых построены конноды: 3 — по результатам микрорентгеноспектрального анализа, 4 — направленной кристаллизации [24], 5 — рентгенофазового анализа, 6 — данные [1], 7 — [12]. А, В, С — вершины коннодного треугольника L + mss + tn по собственным результатам (А), по данным [1] (В) и [12] (С).

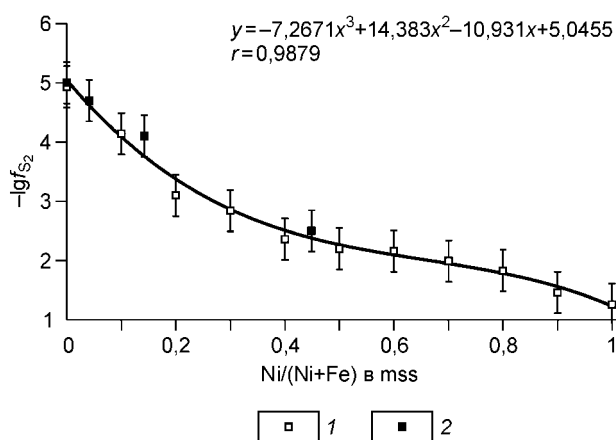


**Рис. 5.** Зависимость коэффициентов распределения Ni (а), Fe (б), S (в) от Ni/(Ni + Fe) в расплаве вдоль границы L/(L + mss).

Экспериментальные точки показаны закрытыми кружками; расчетные точки на части (б) — ромбами; данные [24] — открытыми кружками; [1] — треугольниками; [12] — квадратами.

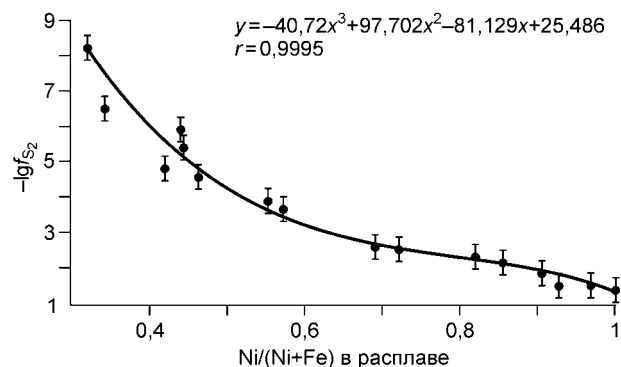
тальные коннды в области L + mss по нашим и ранее опубликованным данным показаны на рис. 4. Видно, что в большинстве случаев направление коннды по данным разных работ хорошо воспроизводится. Разброс в положении концов коннды в основном определяется погрешностью химического анализа фаз, как это было указано при описании рис. 3. Зависимости коэффициентов распределения компонентов от состава расплава показаны на рис. 5. Видно, что экспериментальные точки для никеля и серы имеют сравнительно небольшой разброс и хорошо аппроксимируются параболой. Разброс точек для железа существенно выше, что затрудняет аппроксимацию этих данных. Однако зависимость  $K_{Fe}$  от Ni/(Ni + Fe) можно построить из данных по коэффициентам распределения Ni и S. По найденным нами аналитическим зависимостям, показанным на рис. 5, а, в, были рассчитаны коэффициенты распределения железа. По этим точкам была построена аппроксимация зависимости  $K_{Fe}$  от Ni/(Ni + Fe), показанная на рис. 5, б. Полученная кривая удовлетворительно описала массив экспериментальных точек.

Так как коэффициент распределения никеля  $< 1$ , при кристаллизации этот компонент накапливается в расплаве, причем более интенсивно это происходит при затвердевании железистых расплавов. Железо и сера концентрируются в mss, но из-за близости их коэффициентов распределения к единице, обеднение расплава этими элементами сравнительно невелико. Отметим, что в [12] приведена аналогичная зависимость для никеля, а для серы и железа подобное описание в литературе отсутствует.



**Рис. 6.** Зависимость фугитивности серы от состава mss при 51 ат.% S.

1 — наши данные; 2 — данные [18].



**Рис. 7.** Зависимость фугитивности серы от состава расплава при 900 °C вдоль границы L/(L + mss).



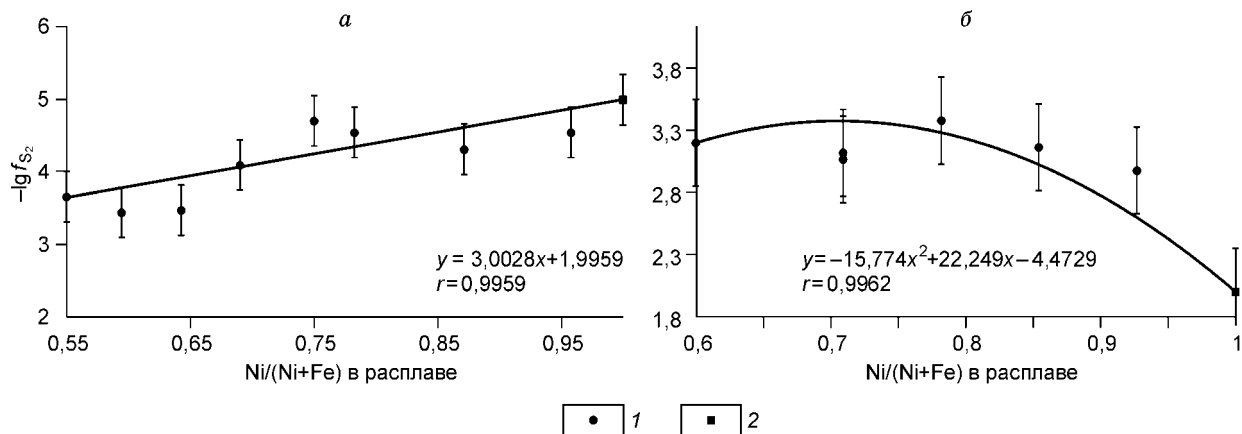


Рис. 8. Зависимость фугитивности серы от состава расплава вдоль разрезов FeS—Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (а) и 45 ат.% S (б) при 900 °С.

1 — наши данные; 2 — данные [16].

**Данные по фугитивности серы.** Как сказано выше, в работе [18] приведены экспериментальные результаты измерения фугитивности серы над моносльфидным твердым раствором при 900 °С при  $Ni/(Ni+Fe) = 0—0,4488$  для различного содержания серы. Для проверки методики измерения фугитивности серы, использованной в настоящей работе, выполнены эксперименты с образцами состава  $(Fe,Ni)_{0,49}S_{0,51}$ . Сопоставление полученных данных с результатами из [18] показано на рис. 6. Согласованность результатов позволяет сделать вывод о правильности измерений фугитивности серы в обеих работах. Результаты измерения  $lgf_{S_2}$  в области L + mss приведены в табл. 1 и показаны на рис. 1 и 7. Видно, что величина фугитивности изменяется на 7 порядков внутри исследованной области: от  $-8,2$  в точке А (см. рис. 1) до  $-1,3$  для бинарной системы Ni—S в логарифмических единицах. Отметим, что наши данные для бинарной системы согласуются с результатами, приведенными в [16]. При измерении фугитивности серы для трехфазных образцов в области L + mss + tn были получены следующие результаты:  $-lgf_{S_2} = 8,19, 8,45$  и  $7,98$ . Разброс данных не превышает величины коридора ошибок. Усредняя эти данные, получаем, что в рассматриваемой области  $-lgf_{S_2} = 8,2 \pm 0,2$ . В дополнение к этим результатам была измерена также  $f_{S_2}$  над расплавом вдоль двух указанных выше разрезов. На рис. 8, а видим, что в разрезе FeS—Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> фугитивность серы слабо зависит от состава расплава. Полученная кривая лежит между точками (ат.%): Fe = 25, Ni = 30, S = 45,  $-lgf_{S_2} = 3,65$  и Ni = 60, S = 40,  $-lgf_{S_2} = 5$ . Первая из них взята из рис. 7, а вторая определена по данным из [16] для фазовой диаграммы системы Ni—S. Данные для пяти образцов вдоль разреза 45 ат.% S показаны на рис. 8, б.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе представлен обширный массив экспериментальных данных по условиям фазовых равновесий в системе Fe—FeS—NiS—Ni при 900 °С, проведено их согласование и сопоставление с опубликованными результатами. Полученную информацию можно использовать для уточнения термодинамической модели фазовой диаграммы и для моделирования некоторых аспектов природных процессов минералообразования при затвердевании магматических сульфидных расплавов. Известно, что такие расплавы образуются при высокотемпературном расслаивании силикатно-сульфидной магмы [9, 25—27], в результате которого возникают различные по форме и объему включения сульфидного расплава в оксидных средах. Каждый из таких объемов сульфидной жидкости слабо взаимодействует с окружающими его породами. Поэтому результаты затвердевания сульфидного расплава определяются набором факторов, характерных для закрытых систем. Во-первых, это состав расплава и фугитивность серы, и, во-вторых, это тепловой режим кристаллизации: малые объемы сульфидной жидкости и жильные интрузивы чаще всего могут затвердевать по механизму объемной кристаллизации, в то время как при образовании массивных рудных тел существенную роль могут играть процессы направленной кристаллизации. Это предположение согласуется с различием в парагенезисах вкрапленных и сплошных руд, отмеченным авторами работы [25]. В обоих случаях результаты процесса затвердевания и парагенезисы сульфидных минералов определяются в основном равновесной фазовой диаграммой системы Cu—Fe—

Таблица 2. Оценка состава расплава и фугитивности серы при образовании mss во включениях минералов в хромитовых рудах альпинотипных гипербазитов Урала

Номер образца	Состав фаз, ат.%						Ni/(Ni + Fe)		$-\lg f_{S_2}$
	mss			L			mss	L	
	Fe	Ni	S	Fe	Ni	S			
4	24,78	25,45	49,76	18,00	36,00	46,00	0,51	0,67	2,7
5	20,82	28,29	50,89	16,00	41,50	42,50	0,58	0,72	2,5
7	25,28	23,83	50,88	20,00	36,00	44,00	0,48	0,63	3,0
8	20,55	28,35	51,10	16,00	41,50	42,50	0,58	0,72	2,5

Примечание. Составы mss взяты из работы [31].

Ni—S. Именно это обстоятельство обуславливает актуальность работ по детальному изучению фрагментов этой фазовой диаграммы, имеющих петрологический интерес, а также диаграмм тройных граничных систем, в частности для системы Fe—Ni—S. Первая работа по ее исследованию была выполнена еще в 1908 г. [28] (цитировано по [29]), но проблема построения этой сложной фазовой диаграммы до сих пор не решена в достаточном объеме.

Отметим, что область диаграммы, отвечающая первичной кристаллизации mss, является одной из наиболее важных для петрологических приложений. Так, закаленные моносльфидные твердые растворы с переменным отношением  $\Sigma Me/S$  и высоким содержанием Ni (до 38 ат.%) обнаружены в круто падающих массивных сульфидных рудных телах месторождения Норильск-1 [30]. В сульфидных включениях в минералах хромитовых руд Нуралинского массива (Урал) mss могут содержать более 20 % Ni [31]. Так как расплав, находящийся в равновесии с такими твердыми растворами, существенно обогащен никелем, понятен интерес исследователей ко всей фазовой диаграмме системы Fe—FeS—NiS—Ni, а не только к ее фрагменту, отвечающему области первичной кристаллизации пирротина. Информация об этой фазовой диаграмме широко используется при обсуждении различных аспектов образования сульфидных минералов [9, 25—27, 30, 31]. Так, например, в [31], по данным о составе включений mss и информации о фазовой диаграмме, были оценены температуры начала кристаллизации сульфидных расплавов, в частности, показано, что некоторые из них образовались при 900 °С. Однако опубликованные до сих пор данные не позволяли оценить для этих составов такой важный параметр, как фугитивность серы. Результаты, полученные в настоящей работе, дают возможность решать эту задачу. Пример таких расчетов дан в табл. 2 для сингенетичных сульфидных включений в минералах хромитовых руд по данным работы [31]. Мы провели оценку состава расплава и фугитивности серы для четырех образцов, описанных в этой работе.

Полученные в настоящей работе данные также полезны для интерпретации результатов исследований природных пирротиновых руд, содержащих металлы платиновой группы (МППГ). Многочисленные минералогические данные свидетельствуют о том, что в этих рудах МППГ могут находиться в двух формах: в виде твердых растворов в главных рудообразующих сульфидах (родий в пирротине, палладий в пентландите) и в виде самостоятельных минералов, например изоферроплатины Pt<sub>3</sub>Fe и куперита PtS [25, 27, 32]. Поэтому актуальной задачей является экспериментальное изучение поведения МППГ в зависимости от факторов, определяющих состояние физико-химической системы при кристаллизации: состава исходного расплава, коэффициентов распределения макрокомпонентов и фугитивности серы. В частности, представляет большой интерес определение условий, при которых МППГ, содержание которых в рудах порядка граммов на тонну, образуют самостоятельные минералы. Модельные исследования поведения МППГ при их содержании в образцах 0,5—1 мас.% на участке фазовой диаграммы вдоль разреза Fe<sub>x</sub>Ni<sub>0,49-x</sub>S<sub>0,51</sub> при 900 °С проведены в работе [33]. Обобщенные количественные данные для интервала содержания серы в системе Fe—FeS—NiS—Ni от 51 до 46 ат. % представлены в [34].

Мы выражаем благодарность сотрудникам Центра микроаналитических исследований Университета в г. Нанси (Франция) за помощь в выполнении электронно-микроскопических исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hsien K.-C., Vlach K.C., Chang Y.A. The Fe—Ni—S system. I. A thermodynamic analysis of the phase equilibria and calculation of the phase diagram from 1173 to 1623 K // High Temperature Science, 1987, v. 23, p. 17—38.
2. Sinyakova E.F., Kosyakov V.I., Shestakov V.A. Liquidus surface of the Fe—Ni—S system at the  $X_S < 51$  // Experiment in Geosciences, 1997, v. 6, № 2, p. 57—58.

3. Федорова Ж.Н., Синякова Е.Ф. Экспериментальное исследование физико-химических условий образования пентландита // Геология и геофизика, 1993, т. 34 (2), с. 84—92.
4. Косяков В.И., Краева А.Г., Федорова Ж.Н., Синякова Е.Ф. Топологический анализ эволюции фазовых равновесий в системе Fe—Ni—S в области  $X_S < 51$  при понижении температуры // Геология и геофизика, 1996, т. 37 (12), с. 7—17.
5. Синякова Е.Ф., Косяков В.И., Шестаков В.А. Фазовая диаграмма разреза  $Fe_{0,96}S—Ni_{0,96}S$  системы Fe—Ni—S // Неорганич. материалы, 1998, т. 34, № 5, с. 538—540.
6. Sinyakova E.F., Kosyakov V.I., Shestakov V.A. Liquidus surface of the Fe—Ni—S system at the  $X_S < 51$  // Metall. Mater. Trans., 1999, v. 30B, p. 715—722.
7. Синякова Е.Ф., Косяков В.И. Изотермическое сечение фазовой диаграммы Fe—FeS—NiS—Ni при 600 °C // Неорганич. материалы, 2001, т. 37, № 11, с. 1327—1335.
8. Косяков В.И., Синякова Е.Ф., Шестаков В.А. Зависимость фугитивности серы от состава фазовых ассоциаций системы Fe—FeS—NiS—Ni при 873 K // Геохимия, 2003, № 5, с. 730—740.
9. Куллеруд Дж. Система Fe—Ni—S // Экспериментальная петрология и минералогия. М., Недра, 1969, с. 138—155. (Тр. геофиз. лаб. Ин-та Карнеги, вып. 62 (1962—1963).
10. Kullerud G., Yund R.A., Moh G.H. Phase relations in the Cu—Fe—S, Cu—Ni—S, and Fe—Ni—S systems // Magmatic ore deposits / Ed. H.D.B. Wilson. Econ. Geol. Monograph., 1969, v. 4, p. 323—343.
11. Федорова Ж.Н., Синякова Е.Ф., Бугаева Н.Г. Исследование системы Fe—Ni—S по разрезу FeS— $Ni_3S_2$  // Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. по химии и технол. халькогенов и халькогенидов. Караганда, 1990, с. 206.
12. Karup-Moller S., Makovicky E. The phase system Fe—Ni—S at 900 °C // N. Jb. Miner. Mh., 1998, H. 8, S. 373—384.
13. Rosenqvist T. A thermodynamic study of the iron, cobalt, and nickel sulphides // J. Iron Steel Inst. 1954, v. 176, p. 37—57.
14. Lin R.Y., Ipser H., Chang Y.A. Activity of sulfur in pyrrhotite at 1073 °C // Metall. Trans., 1977, v. 8B, p. 345—346.
15. Rau H. Homogeneity range of high temperature  $Ni_{3+x}S_2$  // J. Phys. Chem. Solids., 1976, v. 37, p. 929—930.
16. Lin R.Y., Hu D.C., Chang Y.A. Thermodynamics and phase relationships of transition metal-sulfur systems: II. The nickel—sulfur system // Metall. Trans., 1978, v. 9B, p. 531—538.
17. Toulmin III P., Barton P.B. Jr. A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite // Geochim. Cosmochim. Acta, 1964, № 5, p. 641—671.
18. Hsien K.-C., Schmid R., Chang Y.A. The Fe—Ni—S system. II. A thermodynamic model for the ternary monosulfide phase with the nickel arsenide structure // High Temperature Science, 1987, v. 23, p. 39—52.
19. Sharma R.C., Chang Y.A. Thermodynamics and phase relationships of transition metal—sulfur systems: IV. Thermodynamic properties of the Ni—S liquid phase and the calculation of the Ni—S phase diagram // Metall. Trans., 1980, v. 11B, p. 139—146.
20. Chuang Y.-Y., Hsien K.-C., Chang Y.A. Thermodynamics and phase relationships of transition metal—sulfur systems: Part V. A reevaluation of the Fe—S system using an associated solution model for the liquid phase // Metall. Trans., 1985, v. 16B, p. 277—285.
21. Sharma R.C., Chang Y.A. Thermodynamics and phase relationships of transition metal—sulfur systems: Part III. Thermodynamic properties of the Fe—S liquid phase and the calculation of the Fe—S phase diagram // Metall. Trans., 1979, v. 10B, p. 103—108.
22. Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М., Мир, 1981, 573 с.
23. Binary alloy phase diagrams. Second Edition. ASM International, 1992, v. 2.
24. Косяков В.И., Синякова Е.Ф. Направленная кристаллизация железо-никелевых сульфидных расплавов в области образования моносульфидного твердого раствора // Геохимия, 2005, № 4, с. 415—428.
25. Генкин А.Д., Дистлер В.В., Гладышев Г.Д. и др. Сульфидные медно-никелевые руды норильских месторождений. М., Наука, 1981, 234 с.
26. Налдретт А.Дж. Сульфидные никелевые месторождения: классификация, состав, генезис // Генезис рудных месторождений, Т. 2. М., Мир, 1984, с. 253—343.
27. Дистлер В.В., Гроховская Т.Л., Евстигнеева Т.Л. и др. Петрология сульфидного магматического рудообразования. М., Наука, 1988, 230 с.
28. Vogemann K. Schmelzdiagramm der nickel—schwefelverbindungen // Metallurgie, 1908, v. 5, p. 13—19.
29. Ванюков В.А., Ванюков А.В., Таращук Н.Т. Изучение диаграммы состояния железо—никель—сера // Цветные металлы, 1955, № 4, с. 23—27.

30. **Дистлер В.В., Кулагов Э.А., Служеникин С.Ф., Лапутина И.П.** Закаленные сульфидные твердые растворы в рудах Норильского месторождения // Геология рудных месторождений, 1996, т. 38, № 1, с. 41—53.
31. **Молошаг В.П., Алимов В.Ю., Аникина Е.В. и др.** Акцессорная минерализация хромититов альпинотипных гипербазитов Урала // Зап. ВМО, 1999, № 2, с. 71—83.
32. **Лаверов Н.П., Дистлер В.В.** Потенциальные ресурсы месторождений платиновых металлов в контексте стратегических национальных интересов России // Геология рудных месторождений, 2003, т. 45, № 4, с. 291—304.
33. **Синякова Е.Ф., Косяков В.И., Колонин Г.Р.** Поведение платиновых металлов при кристаллизации расплавов системы Fe—Ni—S (сечение  $Fe_xNi_{0,49-x}S_{0,51}$ ) // Геология и геофизика, 2001, т. 42 (9), с. 1354—1370.
34. **Sinyakova E.F.** Determination of partition coefficients of Pt and light PGE between the phases of the Fe—Ni—S system at 900, 800 and 600 °C // Experiment in Geosciences, 1998, v. 7, № 1—2, p. 45—47.

*Рекомендована к печати 20 июля 2005 г.  
Н.В. Соболевым*

*Поступила в редакцию  
4 апреля 2005 г.*