

УДК 550.4.02

РАСТВОРИМОСТЬ ПЛАТИНЫ В ПИРИТЕ И ПИРРОТИНЕ¹

© 2022 г. О. Н. Филимонова^а, Н. Н. Акинфиев^а, В. Д. Абрамова^а, Е. В. Ковальчук^а,
Д. А. Чареев^б, Б. Р. Тагиров^{а, *}

^аИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

^бИнститут экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского,
ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

*e-mail: boris1t@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.07.2022 г.

После доработки 08.08.2022 г.

Принята к публикации 11.08.2022 г.

Температурный интервал процессов, приводящих к концентрированию Pt в земной коре, весьма широк: от высокотемпературных ортомагматических до низкотемпературных гидротермальных и биогенных. Пирит FeS_2 и пирротин Fe_{1-x}S являются важными компонентами сульфидных руд, содержащими элементы платиновой группы (ЭПГ). Обычно сульфиды Fe содержат от нескольких сотых до нескольких десятков ppm рассеянной (или “невидимой”) Pt. В настоящей работе сделана попытка обобщить имеющиеся данные по растворимости Pt в пирите и пирротине, дополнить их результатами опытов по синтезу этих минералов в присутствии фаз Pt, и построить модель, способную описать растворимость Pt в широком диапазоне температуры и летучести серы. В результате получены уравнения, которые позволяют рассчитать растворимость Pt (ppm) в интервале температуры $300 < T < 1100^\circ\text{C}$ и летучести серы вплоть до равновесия с $\text{S}_{(\text{ж})}$. Построены таблицы растворимости Pt в пирите и пирротине в зависимости от температуры и летучести серы. Изоплеты растворимости Pt в сульфидах Fe нанесены на диаграмму $\lg f(\text{S}_2) - 1000/T$. Анализ положения основного поля рудообразования на диаграмме позволил показать, что при условиях, типичных для рудообразования, $T < 700^\circ\text{C}$ и $\lg f(\text{S}_2) < -4$, пирит растворяет до первых ppm Pt, а пирротин – до первых сотен ppm Pt. С такими оценками совпадают максимальные концентрации Pt, установленные в минералах природных сульфидных руд.

Ключевые слова: платина, пирит, пирротин, растворимость, синтетические кристаллы

DOI: 10.31857/S0016777022060041

ВВЕДЕНИЕ

В рудных месторождениях различного происхождения Pt обычно образует акцессорные минералы в виде соединений с элементами платиновой группы (ЭПГ), другими металлами (Fe, Ni, Cu, Sn, Pb, Au), полуметаллами (As, Sb, Te), халькогенами (S, Se), или рассеяна в сульфидных минералах (Дистлер и др., 1999). Последнюю, рассеянную форму часто называют “невидимой”, поскольку ее невозможно идентифицировать с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии. “Невидимая” Pt обогащает сульфидные минеральные ассоциации, состоящие в основном из халькопирита CuFeS_2 , пентландита $(\text{Fe, Ni})_9\text{S}_8$, пирротина Fe_{1-x}S (рo) и пирита FeS_2 (рy). Обогащенные Pt пирит и пирротин

ортомагматического (без признаков гидротермального воздействия) происхождения могут образовываться при высоких температурах в результате выделения из моносльфидного твердого раствора *mss*, богатого серой, при охлаждении (Cabri et al., 2008; Dare et al., 2010, 2011, 2014; Smith et al., 2014; Zaccarini et al., 2014; Holwell 2017; Knight et al., 2017) или при кристаллизации из коматиитовой/базальтовой/щелочной магмы (Полтавец и др., 2002; Yang et al., 2013; Piña et al., 2015, 2016; Cabri et al., 2017; Graham et al., 2017). Известны платиносодержащие пирит и пирротин постмагматического гидротермального происхождения (Юшко-Захарова и др., 1970; Oberthur et al., 1997; Gervilla, Kojonen, 2002; Barnes et al., 2006; Piña et al., 2012, 2013; Djon, Barnes, 2012; Barnes, Ripley, 2016; Duran et al., 2016). Платиносодержащий пирит может образовываться при низких температурах в ходе процессов эпигенеза/катагенеза (Orberger et al., 2007; Pašava et al., 2013, 2017).

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по <http://doi.org/10.31857/S0016777022060041> для авторизованных пользователей.

Таблица 1. Растворимость Pt в пирите и пирротине при 300–1100°C по экспериментальным данным и результатам анализа природных сульфидов. Сравнение исходных данных с модельным расчетом

№	Источник данных	Сульфид Fe, Ассоциация	lg/(S ₂) ^a	T, °C	10 ³ /T, К	Растворимость Pt, ppm	lg (x(PtS ₂ , PtS)) Пирит–x(PtS ₂), пирротин–x(PtS) ^b	
							исходные данные	расчет ^b
1	Large et al., 2007; Mironov et al., 2008	Pu	–7.2...–3.7	300	1.745	8	–5.30	–5.36
2	Makovicky et al., 1992	Pu + PtS ₂	–3.2...–1.4	470	1.346	1400	–3.06	–2.92
3	Filimonova et al., 2019 ^г		–0.2	590	1.159	40000	–1.58	–1.64
4	Эта работа (Обр. № 1431)		–3.0	540	1.230	40	–4.60	–4.61
5	Эта работа (Обр. № 1820)	Pu	–2.0	590	1.159	700	–3.36	–3.37
6	Эта работа (Обр. № 5591, 5595, 5596) и Filimonova et al., 2021	Pu + Po + PtS	–0.8	650	1.083	11500	–2.15	–1.72
7	Эта работа (Обр. № 1431)		–3.0	540	1.230	100	–4.33	–4.22
8	Эта работа (Обр. № 1820)	Po	–2.0	590	1.159	700	–3.47	–3.56
9	Эта работа (Обр. № 5591, 5595, 5596)	Pu + Po + PtS	–0.8	650	1.083	3000	–2.84	–2.89
10	Filimonova et al., 2021	Po	–6.7	650	1.083	200	–4.03	–4.17
11	Filimonova et al., 2021	Po + PtS + Pt	0.0	720	1.007	5400	–2.59	–2.40
12	Majzlan et al., 2002	Po + PtS + S ₁	2.5	1100	0.728	50000	–1.62	–1.83
13	Majzlan et al., 2002		–3.1	1100	0.728	1500	–3.17	–3.04
14	Majzlan et al., 2002	Po	1.2	1100	0.728	13700	–2.21	–2.11
15	Majzlan et al., 2002	Po + PtS + FePt ₃	0.8	1100	0.728	14700	–2.18	–2.20

Примечание. ^a определено по диаграмме Toulmin, Barton, 1964; ^b x_{PtS₂}, x_{PtS} – мольная доля минерала в твердом растворе; ^b рассчитано согласно уравнениям (11, 13, 15, 16); ^г сосуществует с Pt_{0,92}Fe_{0,08}S₂ (C_{Fe} = 2.51 ат. %).

Содержание Pt в природных пирите и пирротине, сосуществующих с изоферроплатиной Pt₃Fe, куперитом PtS, сперрилитом PtAs₂ и другими Pt-содержащими фазами, обычно составляет от нескольких ppb до нескольких ppm (Large et al., 2007; Cabri et al., 2010; Dare et al., 2011; Piña et al., 2013, 2016). В уникальных случаях пирит и пирротин могут содержать до ~10–100 ppm Pt (Cabri et al., 2008; Piña et al., 2012) или даже до первых сотен ppm Pt (пирит: Oberthür et al., 1997; пирротин: Zaccarini et al., 2014).

Обзор и анализ литературных данных по изучению растворимости Pt в пирите и пирротине даны в работах (Filimonova et al., 2019, 2021). Растворимость Pt в пирите определена экспериментально в интервале температур 470–650°C (Makovicky et al., 1992; Cafagna, Jugo, 2016; Tauson et

al., 2017; Filimonova et al., 2019), а в пирротине – при температуре 450–1100°C (Makovicky et al., 1988, 1990, 1992; Ballhaus, Ulmer, 1995; Majzlan et al., 2002; Filimonova et al., 2021). Максимальное содержание рассеянной Pt установлено в синтетическом пирите, сосуществующем с PtAs_{1,3}S_{0,1} (1.4 мас. % Pt, Makovicky и др., 1992) и Pt_{0,92}Fe_{0,08}S₂ (4 мас. % Pt, наст. работа, табл. 1 и Filimonova et al., 2019). Пирротин, сосуществующий с Pt_{0,84}Fe_{0,02}S и жидкой серой при температуре 1100°C, содержит до 5 мас. % Pt (Majzlan et al., 2002).

Целью нашего исследования является построение модели, которая способна на количественном уровне описать растворимость Pt в сульфидах Fe в широком интервале температуры и летучести серы. Для этого синтезированы и изучены кристаллы минералов, сосуществующих с PtS_{2(к)}

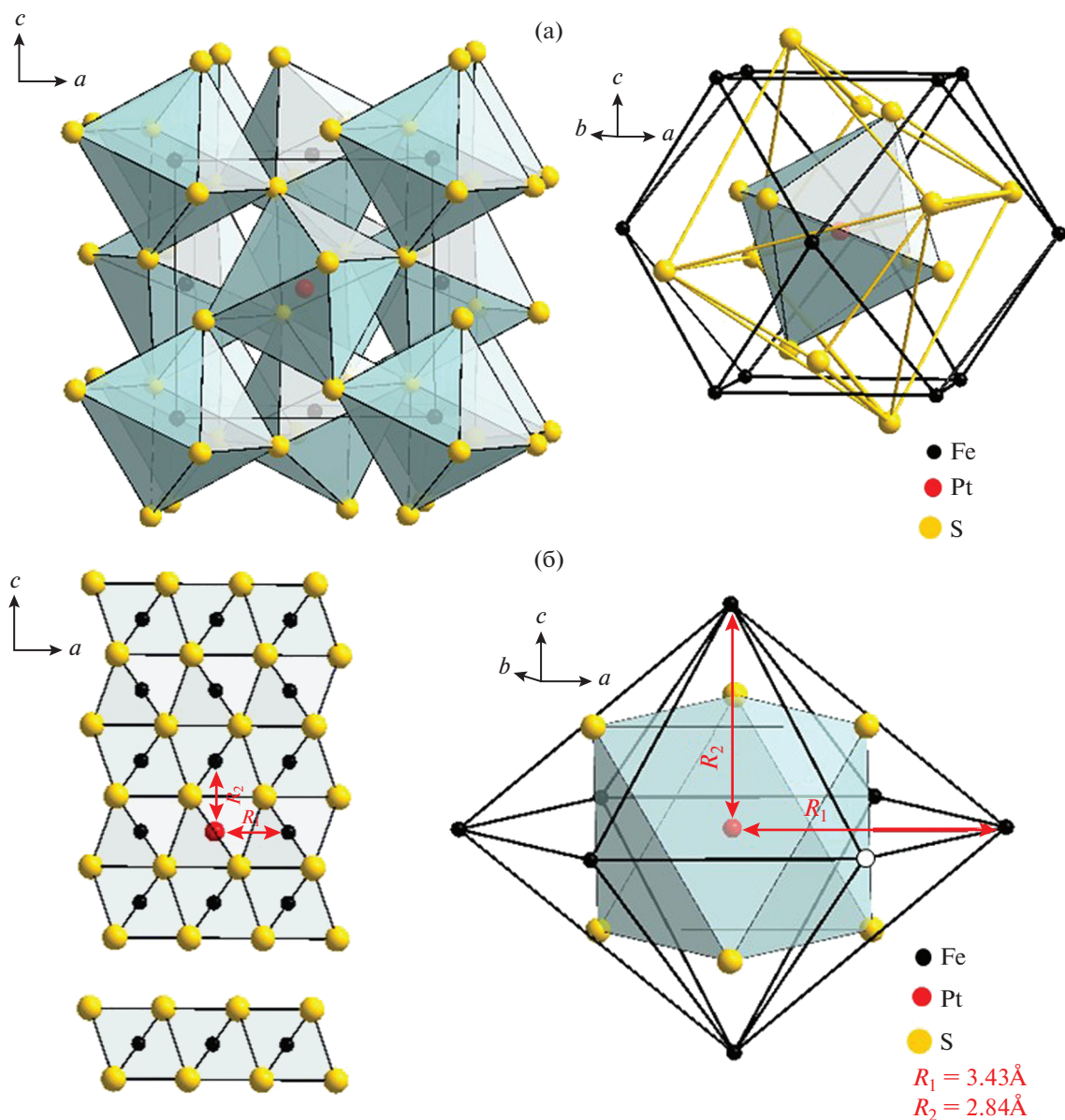
(пирит) и $PtS_{(к)}$ (пирит, пирротин). Полученные данные обрабатывали совместно с литературными (Makovicky et al., 1988; Majzlan et al., 2002; Filimonova et al., 2019, 2021) с учетом форм нахождения Pt в пирите и пирротине, установленных методом рентгеновской спектроскопии поглощения XAS. С использованием полученных уравнений выполнен расчет растворимости Pt в сульфидах Fe в зависимости от параметров рудообразования от магматических до гидротермальных.

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ Pt В СУЛЬФИДАХ Fe

Формы нахождения Pt в сульфидах Fe определены путем изучения синтетических минералов методом XAS (Filimonova et al., 2019, 2021). В работе (Filimonova et al., 2019) изложены результаты опытов по синтезу пирита, выполненных при 580–590°C. Использовался метод синтеза из расплавов хлоридов щелочных металлов, активность Pt задавалась присутствием в системе сульфидов Pt. В результате были получены кристаллы пирита, содержащие до 4 мас. % Pt. Изучение полученных кристаллов методами сканирующей электронной микроскопии СЭМ и рентгеноспектрального микроанализа РСМА показало, что распределение Pt по зернам пирита носит зональный характер, но в пределах отдельных зон характер распределения Pt равномерный. По данным РСМА установлена отрицательная корреляционная связь между содержаниями Pt и Fe. Наклон корреляционной линии соответствует образованию твердого раствора в системе Pt–Fe–S и/или образованию PtS_2 . Эти данные согласуются с результатами изучения синтезированных зерен методом XAS, согласно которым в пирите существуют две формы нахождения Pt. Основной формой является твердый раствор Pt в “формальной” степени окисления +4, которая изоморфно замещает Fe и находится в октаэдрическом окружении атомов S (фиг. 1а). Расстояние Pt–S в пирите примерно на 0.1 Å больше, чем расстояние Fe–S в чистом пирите ($R_{Pt-S} = 2.35\text{Å}$, $R_{Fe-S} = 2.26\text{Å}$). Различия в локальном атомном окружении Fe и Pt исчезают на расстоянии $R > 2.5\text{Å}$ от катиона. Вторая форма нахождения Pt была определена с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения HR-ТЕМ как наноразмерные включения PtS_2 . Нагрев приводит к частичному разложению (растворению) наноразмерных включений PtS_2 с образованием твердого раствора $(Fe_{1-x}Pt_x)_S$. Следовательно, включения PtS_2 можно рассматривать как продукт закалки. Полученные данные показывают, что в природных платиносодержащих пиритах могут существовать как твердый раствор Pt, так и, при высоком содержании Pt, наноразмерные включения PtS_2 .

Интересно сравнить заряды Pt в пирите и PtS_2 с зарядом Fe в пирите. Квантово-химические расчеты парциальных атомных зарядов Pt методом DDEC-6 дают значения +0.43 e (Pt в пирите) и +0.47 e (PtS_2) (Evstigneeva et al., 2021), т.е. образование твердого раствора приводит к небольшому (0.04 e) снижению заряда Pt по сравнению с сопряженным сульфидом PtS_2 . Вместе с тем, заряд Pt существенно выше, чем заряд Fe в чистом пирите и во второй координационной сфере Pt в твердом растворе $(Fe,Pt)_S$ (+0.16 и +0.18 e соответственно). Таким образом, для пирита – минерала с существенной долей ковалентной составляющей химической связи, компенсация разницы зарядов катионов при замещении происходит за счет перераспределения электронной плотности. При этом стехиометрия сопряженных сульфидов FeS_2 и PtS_2 при образовании твердого раствора не меняется и замещение $Fe \rightarrow Pt$ происходит без образования вакансий, несмотря на разницу в “формальном” заряде катионов (2+ для Fe и 4+ для Pt). Отсюда следует важный вывод: состав твердых растворов в области совместной устойчивости FeS_2 и PtS_2 не зависит от летучести серы, а определяется только температурой.

В работе Filimonova et al. (2021) состояние Pt в пирротине определено путем изучения кристаллов, полученных методом синтеза из расплавов хлоридов аналогично описанному выше для пирита. Анализ химического состава синтезированных образцов показал, что повышение температуры и летучести серы приводит к увеличению содержания Pt в пирротине, которое составляет 0.6 мас. % при $T = 720^\circ\text{C}$, $\lg f(S_2) = -0.1$ в присутствии $PtS_{(к)}$. Согласно данным XANES (X-ray absorption near edge structure) Pt L_3 края поглощения, Pt находится в пирротине в “формальных” степенях окисления +4 и +2. Теоретическое моделирование XANES и интерпретация спектров EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) показали, что Pt^{4+} замещает Fe в кристаллической решетке пирротина, тогда как Pt^{2+} образует PtS -подобные кластеры. Структуру пирротина можно представить в виде чередования слоев с заполненными позициями катионной подрешетки, которые чередуются со слоем вакансий (фиг. 1б). Атомы изоморфной Pt^{4+} окружены 6 атомами S, расположенными на расстоянии $2.39 \pm 0.02\text{Å}$ (расстояние Fe–S в пирротине составляет 2.44 Å). Согласно теоретическому моделированию спектров XANES, вторая координационная сфера изоморфной Pt содержит одну вакансию в катионной подрешетке внутри того же слоя Fe, в котором расположен атом Pt. Схему изоморфного замещения в пирротине можно описать как $2Fe^{2+} \rightarrow Pt^{4+} + \square Fe^{2+}$. В отличие от пирита, компенсация заряда при образовании пирротинового твердого раствора отвечает схеме, основанной



Фиг. 1. Кристаллическая структура и координационные полиэдры пирита (а) и пирротина (б). В пирротине вакансии в катионной подрешетке упорядочены: слой вакансий чередуется с заполненными слоями. Замещение Fe→Pt сопровождается образованием вакансии Fe во второй координационной сфере Pt в том же слое (показано пустым кружком на (б)).

на использовании “формальных” зарядов. При этом следует ожидать зависимости состава твердого раствора как от температуры, так и от летучести серы, увеличение которой приводит к росту числа вакансий в катионной подрешетке и, следовательно, росту растворимости Pt.

Отметим близость межатомных расстояний Pt–S в пирите и пирротине (2.35 и 2.39 Å соответственно). Вероятно, это связано с октаэдрической симметрией первой координационной сферы Pt в обоих минералах. Таким образом, замещение Fe→Pt приводит к расширению первой

координационной сферы катиона в пирите и сжатую — в пирротине, что можно связать с разницей в ионных радиусах Fe. Железо в пирите, находясь в низкоспиновом состоянии, имеет значительно меньший радиус, чем высокоспиновое железо в пирротине.

По аналогии с пиритом, кластеры типа Pt^{2+}S в пирротине можно рассматривать как продукт закалки. Для пирротина, как и в случае пирита, высокая летучесть серы стабилизирует твердый раствор Pt и предотвращает образование кластеров при охлаждении.

Таким образом, результаты изучения кристаллов Pt-содержащих пирита и пирротина свидетельствуют об образовании изоморфных твердых растворов в системе Pt–Fe–S. В обоих минералах Pt замещает Fe без изменения типа координационных полиэдров, а в пирротине это замещение сопряжено с образованием одной вакансии в катионной подрешетке. Эти данные будут служить базой для описания растворимости Pt в пирите и пирротине в зависимости от температуры и летучести серы.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Опыты по синтезу проводились с использованием расплавов галогенидов щелочных металлов при стационарном градиенте температуры. Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновской дифракции (РФА). Концентрацию и распределение Pt в кристаллах исследовали методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС). Полная информация о методике экспериментов по синтезу и методах исследования синтезированных кристаллов приведена в дополнительных материалах (Приложение 1).

РАСТВОРИМОСТЬ Pt В ПИРИТЕ И ПИРРОТИНЕ

На фиг. 2 представлена диаграмма системы Pt–Fe–S в координатах $\lg f(S_2) - (1000/T, K)$, на которой показаны параметры наших опытов по синтезу пирита и пирротина, а также литературные данные. Синтезированные образцы отвечают широкой области температуры (300–1100°C) и летучести серы (от равновесия с жидкой серой до сосуществующих пирротина, Pt и PtS). Эта область перекрывает поле рудообразования на большинстве гидротермальных и ортомагматических месторождений ЭПГ. Согласно анализам ЛА-ИСП-МС и СЭМ/ЭДС, распределение Pt по синтезированным кристаллам обоих минералов носит равномерный характер (Приложение 1, фиг. П1). На основании литературных данных (Makovicky et al., 1992; Majzlan et al., 2002; Large et al., 2007; Mironov et al., 2008; Filimonova et al., 2021, 2019) и результатов настоящего исследования можно утверждать, что растворимость Pt в пирите и пирротине определяется двумя основными факторами: (i) температурой синтеза (или рудообразующего процесса) и (ii) летучестью серы $f(S_2)$. Эти же факторы определяют, какая Pt-содержащая фаза — $PtS_{2(кр)}$, $PtS_{(кр)}$ или $Pt_{(кр)}/Pt_3Fe_{(кр)}$ — присутствует в ассоциации с пиритом и пирротинном. Данные по растворимости Pt в зависимости от температуры и $f(S_2)$ в природ-

ных и синтетических кристаллах пирита и пирротина приведены в табл. 1. Для оценки значений $\lg f(S_2)$ по составу пирротина использовано уравнение из работы (Toulmin, Barton, 1964) (значения $\lg f(S_2)$ приведены в табл. 1).

Содержание Pt в пирите и пирротине в зависимости от обратной температуры, по нашим и литературным данным, показано на фиг. 3. Согласно рисунку:

– растворимость Pt в пирите и пирротине сильно возрастает с повышением температуры.

– растворимость Pt в пирите и пирротине по-разному зависит от температуры: при повышении температуры содержание Pt в пирите растет быстрее, чем в пирротине. Например, пирротин, синтезированный при 540°C, содержит 0.002 ат. % Pt в ассоциации с пиритом, содержащим до 0.0008 ат. % Pt, тогда как пирротин, синтезированный при 650°C, содержит до 0.1 ат. % Pt в ассоциации с пиритом, содержащим до 0.6 ат. % Pt.

– растворимость Pt в пирите и пирротине зависит от летучести серы. Особенности этой зависимости будут обсуждаться в следующих разделах. В целом, как для пирита, так и для пирротина рост летучести серы, выражающийся в увеличении содержания серы в ряду Pt–PtS–PtS₂, приводит к усилению температурной зависимости растворимости Pt.

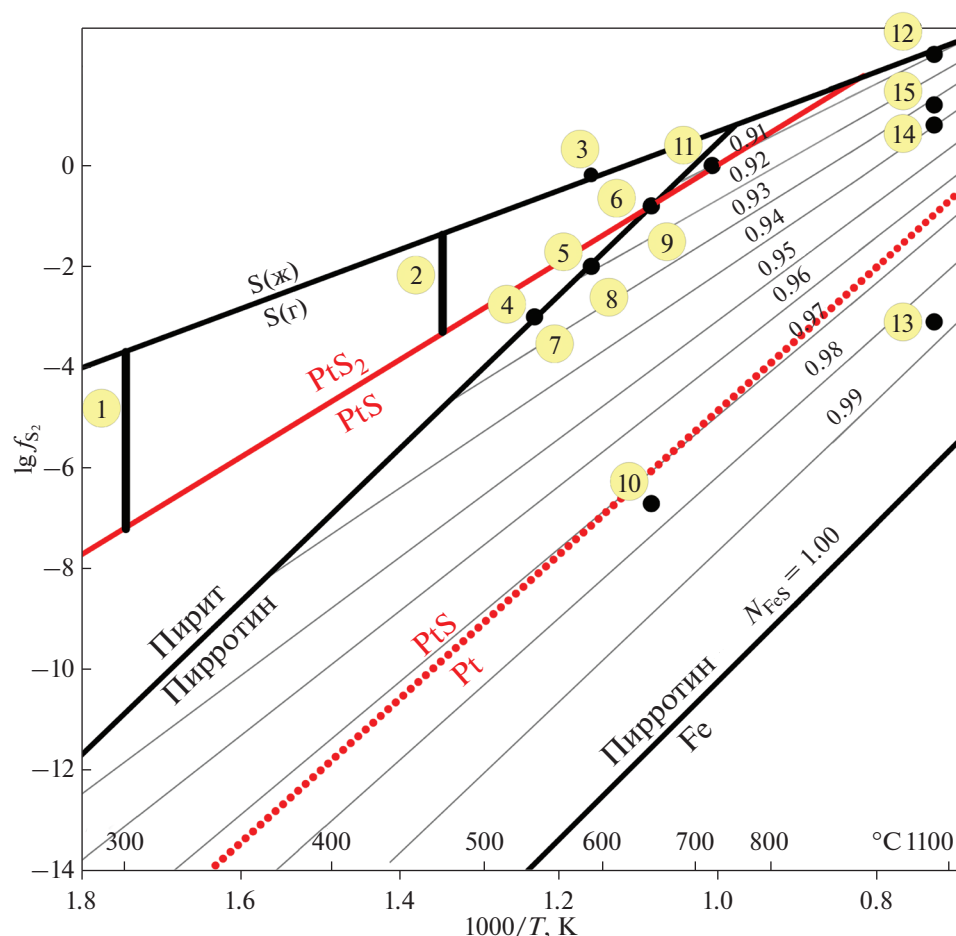
Кроме того, в области сосуществования $Fe_{1-x}S - PtS$ растворимость Pt в пирротине на изотерме слабо растет с увеличением летучести серы (фиг. 4). В координатах $\lg C(Pt) - \lg f(S_2)$ тангенс угла наклона линий, проведенных через экспериментальные точки, близок к 0.3 (при изменении летучести серы на порядок растворимость платины меняется в два раза).

ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Pt В ПИРИТЕ

Для сосуществующих твердых растворов PtS₂ в пирите и FeS₂ в PtS₂ имеются данные по химическому составу обеих фаз (табл. 1, точка 3). Поэтому для этой системы целесообразно использовать подход, позволяющий описать как растворимость Pt в пирите, так и растворимость Fe в PtS₂. Таким подходом является модель асимметрично-го твердого раствора.

Рассматривая твердые растворы в системе PtS₂–FeS₂, мольную свободную энергию раствора (G) двух минералов с энергиями Гиббса $G_{PtS_2}^0$ и $G_{FeS_2}^0$ можно представить виде:

$$G = x_{PtS_2} G_{PtS_2}^0 + x_{FeS_2} G_{FeS_2}^0 + G^{\min}, \quad (1)$$



Фиг. 2. Поля устойчивости фаз в системе Fe–Pt–S и состав пирротина на диаграмме $\lg f(S_2)$ – $1000/T$ (Toulmin, Barton, 1964). Значения N_{FeS} (молярная доля FeS в пирротине, $N_{FeS} = x_{FeS}^{пирротин} = \frac{2n_{Fe}}{n_{Fe} + n_S}$, где n – число моль химического элемента) отвечают изоплетам состава пирротина. Использованы термодинамические данные: $Fe_{1-x}S$ – (Toulmin and Barton, 1964), FeS_2 , Pt, PtS – (Наумов и др., 1971), PtS_2 – (Mills, 1974). Поле гексагонального γ -пирротина существует при $T > 325^\circ C$. Точками показаны параметры, для которых определена растворимость Pt в сульфидах железа. Нумерация точек отвечает табл. 1.

где x_{PtS_2} и x_{FeS_2} – молярные доли миналов ($x_{PtS_2} + x_{FeS_2} = 1$). Молярная свободная энергия смешения раствора (G^{min}) представляет собой сумму идеальной G^{id} и избыточной G^{ex} энергий:

$$G^{mix} = G^{id} + G^{ex}. \quad (2)$$

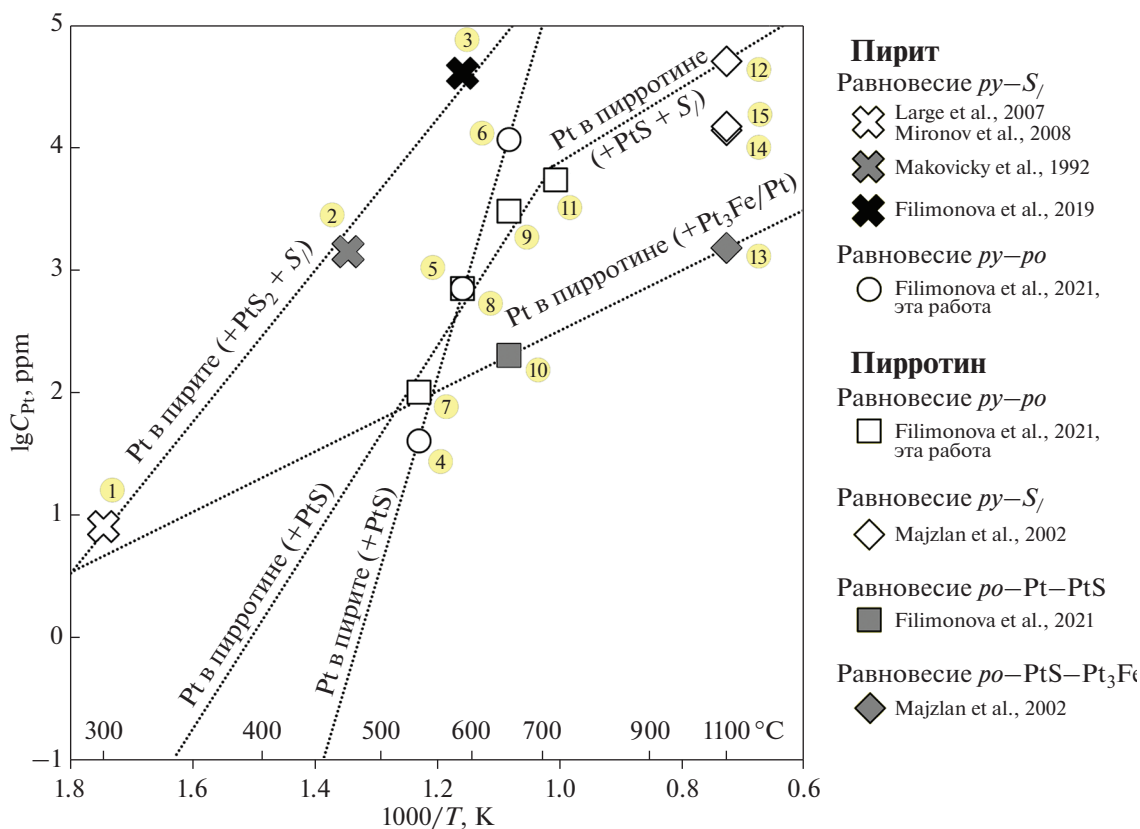
Идеальная свободная энергия смешения раствора (G^{id}) имеет вид:

$$G^{id}/RT = x_{PtS_2} \ln x_{PtS_2} + x_{FeS_2} \ln x_{FeS_2}. \quad (3)$$

В настоящей работе для термодинамического описания твердых растворов использована модель асимметричного твердого раствора. В рамках модели асимметричного твердого раствора избыточная энергия смешения G^{ex} представлена в виде однопараметрического уравнения Ван-Лаара в форме, предложенной в работе (Aranovich, Newton, 1999):

$$G^{ex}/RT = x_{PtS_2} x_{FeS_2} W/RT (V_{PtS_2}^0 V_{FeS_2}^0) / (V_{PtS_2}^0 + V_{FeS_2}^0) / (x_{PtS_2} V_{PtS_2}^0 + x_{FeS_2} V_{FeS_2}^0), \quad (4)$$

где $V_{PtS_2}^0, V_{FeS_2}^0$ – молярные объемы миналов, а W – энергетический параметр смешения. При этом выражения для коэффициентов активности PtS_2 и FeS_2 в твердом растворе имеют вид (Aranovich, Newton, 1999):



Фиг. 3. Содержание Pt в пирите и пирротине в зависимости от ассоциации и температуры. Символами показаны данные табл. 1, зависимость растворимости от температуры показана пунктиром согласно (Filimonova et al., 2021). Размер символа не превышает погрешности измеренных значений содержания Pt. Нумерация точек отвечает табл. 1.

$$\ln \gamma_{PtS_2} = (x_{FeS_2})^2 W / RT (V_{PtS_2}^0 V_{FeS_2}^{0^2}) / (V_{PtS_2}^0 + V_{FeS_2}^{0^2}) / (x_{PtS_2} V_{PtS_2}^0 + x_{FeS_2} V_{FeS_2}^0)^2, \quad (5a)$$

$$\ln \gamma_{FeS_2} = (x_{PtS_2})^2 W / RT (V_{FeS_2}^0 V_{PtS_2}^{0^2}) / (V_{PtS_2}^0 + V_{FeS_2}^{0^2}) / (x_{PtS_2} V_{PtS_2}^0 + x_{FeS_2} V_{FeS_2}^0)^2. \quad (5b)$$

В условиях термодинамического равновесия активности миналов в сосуществующих твердых растворах – PtS_2 в пирите FeS_2 и FeS_2 в PtS_2 – должны быть одинаковы. Диаграмма на фиг. 5а иллюстрирует случай сильной несмесимости, когда в системе сосуществуют два твердых раствора: фиг. 5б – PtS_2 в пирите FeS_2 и фиг. 5в – FeS_2 в PtS_2 . Рассматривая раствор PtS_2 в пирите (фиг. 5а) и полагая, что активность PtS_2 в FeS_2 близка к 1, получаем выражение

$$a_{PtS_2} = 1 = \gamma_{PtS_2} x_{PtS_2}, \quad (6)$$

которое после логарифмирования дает

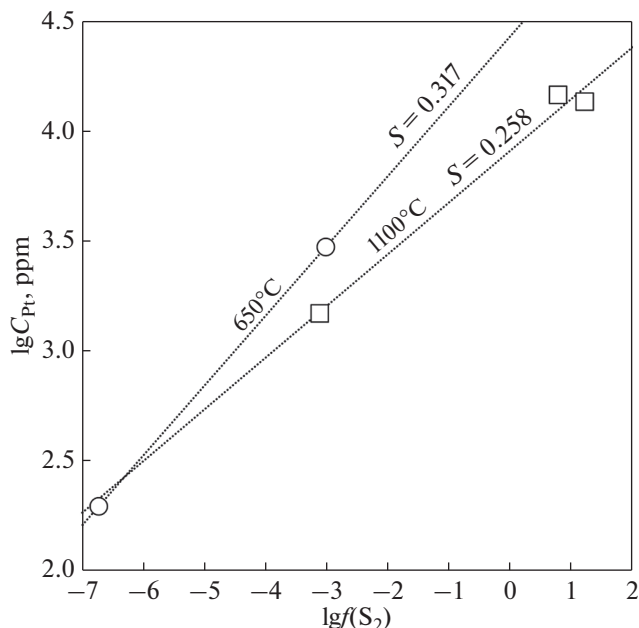
$$\ln \gamma_{PtS_2} = - \ln x_{PtS_2} \quad (7)$$

Поскольку концентрация Pt в пирите весьма мала, ее можно принять равной 0, а x_{FeS_2} – близкой к 1. Тогда из уравнения (5а) получим оценку для межмолекулярного параметра W/RT :

$$\frac{W}{RT} \approx - \ln (x_{PtS_2}) \frac{V_{PtS_2}^0 + V_{FeS_2}^0}{V_{PtS_2}^0}. \quad (8)$$

где x_{PtS_2} – мольная доля Pt-минала в пирите, определенная в ходе эксперимента. Полученное таким образом значение параметра W/RT позволяет рассчитать и коэффициент активности Fe-минала твердого раствора (уравнение 5б). Результаты расчета энергетического параметра смешения и растворимости сопряженных миналов представлены в табл. 2.

Такая оценка энергетического параметра смешения дает удовлетворительные результаты для низких температур ($T < 500^\circ C$). Для более высоких температур, когда из-за роста растворимости сосуществующие твердые растворы уже нельзя считать близкими к миналам, для нахождения параметра W/RT был использован графический метод общей касательной к кривой зависимости



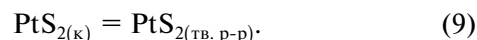
Фиг. 4. Зависимость содержания Pt в пирротине $\lg C_{Pt}^{ppm}$ от $\lg f_{S_2}$ при 650°C (Filimonova et al., 2021, кружки) и 1100°C (Majzlan et al., 2002, квадраты). Тангенс угла наклона линий S указан рядом с линиями, аппроксимирующими данные опытов.

G^{mix} от состава (уравнение 1): значения W/RT подобраны таким образом, чтобы соответствовать экспериментальным значениям концентраций Pt. Иллюстрация этого метода представлена на фиг. 5а, б, в, пример определения активности миналов твердого раствора в зависимости от энергетического параметра смешения графическим методом представлен в Дополнительных материалах 2.

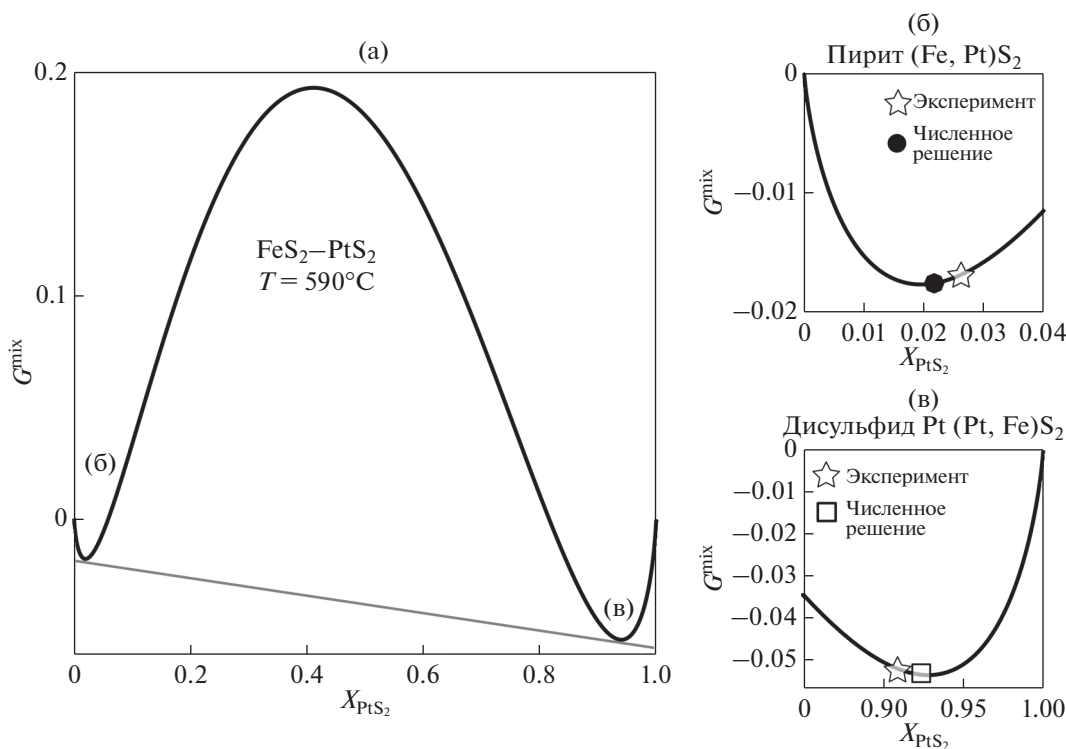
РЕЗУЛЬТАТЫ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ПО РАСТВОРИМОСТИ Pt В СУЛЬФИДАХ Fe

Пирит

Область совместной устойчивости пирит–PtS_{2(к)}. Растворимость платины в пирите в поле устойчивости PtS_{2(к)} (летучесть серы меняется от равновесной с жидкой серой до равновесия PtS₂–PtS, фиг. 2) определяется реакцией



Поэтому в поле стабильности PtS_{2(к)} концентрация Pt в пирите определяется только температурой и не зависит от $f(S_2)$. Для расчета параметра W/RT по уравнению (8) использованы точки 1–3 из табл. 1. Полученное уравнение имеет вид



Фиг. 5. Зависимость мольной свободной энергии смешения твердых растворов (Fe,Pt)S₂ от мольной доли Pt-минала в твердом растворе при $T = 590^\circ\text{C}$. (а) пирит (в поле стабильности PtS₂); (б), (в) – увеличенные области минимумов функций, показанных на графике (а).

Таблица 2. Энергетический параметр смешения W/RT и растворимость PtS_2 в пирите и FeS_2 в PtS_2 (поле совместной устойчивости пирит– PtS_2 , растворимость не зависит от летучести серы)

$T, ^\circ C$	$10^3/T, K$	W/RT^a	Численное решение ^б	
			$\lg x(PtS_2)$ в пирите	$\lg x(FeS_2)$ в PtS_2
25	3.35	60.24	-15.11	-11.05
50	3.09	53.96	-13.54	-9.90
100	2.68	43.92	-11.02	-8.06
150	2.36	36.26	-9.10	-6.65
200	2.11	30.21	-7.58	-5.54
250	1.91	25.32	-6.35	-4.64
300	1.74	21.29	-5.34	-3.90
350	1.60	17.90	-4.49	-3.28
400	1.49	15.01	-3.77	-2.75
450	1.38	12.52	-3.14	-2.30
500	1.29	10.36	-2.60	-1.80
550	1.21	8.52	-2.00	-1.60
600	1.15	6.84	-1.59	-1.15
650	1.08	5.34	-1.12	-0.75

Примечание. ^арассчитано по уравнению (8) $W/RT = 24.209 \times (1000/T) - 20.953$; ^бполучено на основе уравнения (8) и мольных объемов миналов твердых растворов $V_{PtS_2}^0 = 3.275$ Дж/бар, $V_{FeS_2}^0 = 2.394$ Дж/бар (Mills, 1974, Наумов и др., 1971); ^в значения, полученные методом общей касательной (объяснение см. в тексте), показаны курсивом.

$$W/RT = 24.209(\pm 1.65) \frac{1000}{T, K} - 20.953(\pm 2.38). \quad (10)$$

Уравнения (8) и (10) позволяют рассчитать растворимость платины в пирите (x_{PtS_2}) и растворимость FeS_2 в PtS_2 (x_{PtS_2}) во всей области температур, в которой сосуществуют $FeS_{2(к)}$ и $PtS_{2(к)}$. Полученные данные по растворимости Pt аппроксимированы простым уравнением

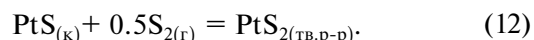
$$\lg x_{PtS_2} = -46.20(\pm 5.30) + 2.702(\pm 0.253) \lg f(S_2) + 44.82(\pm 5.30) \left(\frac{1000}{T, K} \right)^{0.5}. \quad (13)$$

Следует отметить, что согласно уравнению реакции (12), растворимость Pt (в виде PtS_2) в пирите растет пропорционально $0.5 \lg f(S_2)$. Однако по имеющимся экспериментальным данным зависимость от летучести серы существенно сильнее: усредненный коэффициент равен 2.7 (уравнение 13). Поэтому при снижении летучести серы измеренная растворимость Pt в пирите уменьшается

$$\lg x_{PtS_2} = 14.86(\pm 0.288) - 15.336(\pm 0.256) \left(\frac{1000}{T, K} \right)^{0.5}. \quad (11)$$

Результаты расчета параметра W/RT и растворимости сопряженных миналов в зависимости от температуры представлены в табл. 2. Как следует из данных фиг. 5б, в, полученные значения W/RT позволяют с высокой точностью описать не только растворимость PtS_2 в пирите, но и растворимость FeS_2 в PtS_2 .

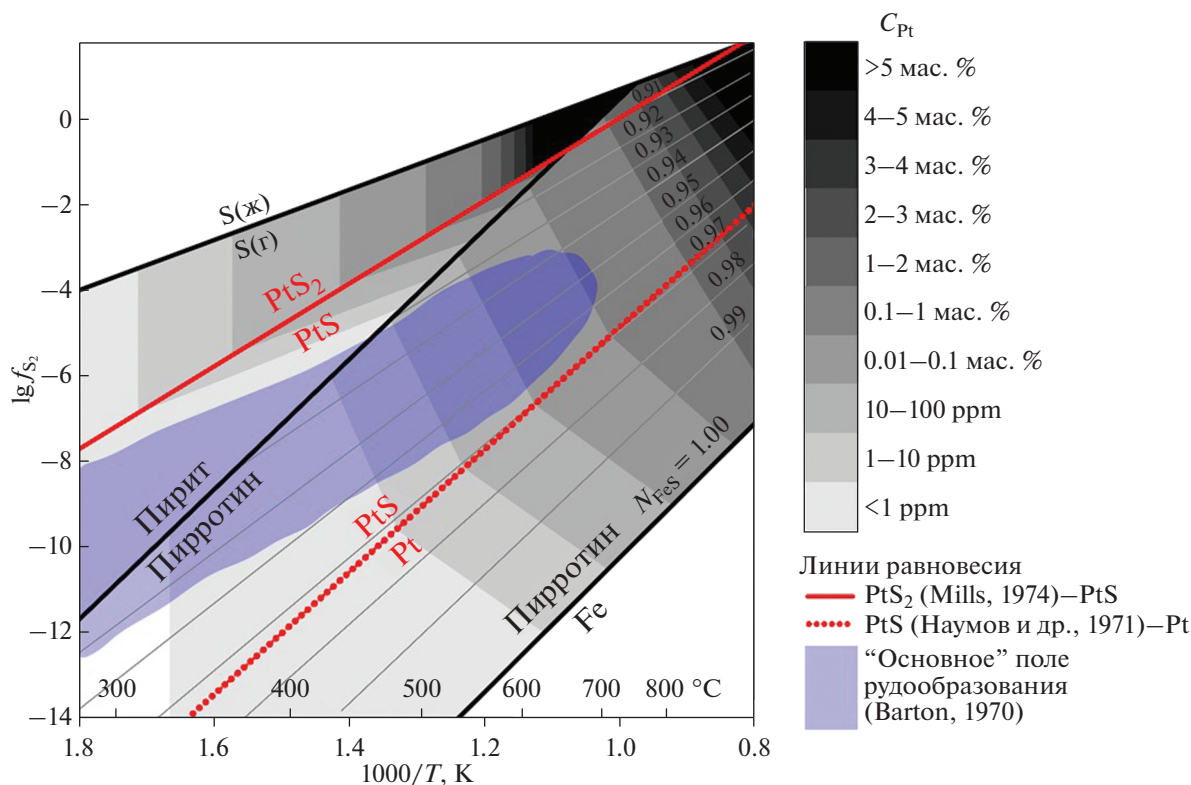
Область совместной устойчивости пирит–куперит $PtS_{(к)}$. Образование Pt-содержащего пирита в поле стабильности $PtS_{(к)}$ можно описать реакцией



Следовательно, в этой области диаграммы фиг. 2 содержание Pt в пирите зависит как от температуры, так и от $f(S_2)$. В данном случае применение модели регулярного раствора затруднительно, поскольку энергетический параметр смешения зависит только от температуры и не учитывает влияние летучести серы. Поэтому зависимость растворимости платины в пирите от летучести серы и температуры ниже равновесия PtS_2 –PtS была описана простым эмпирическим

уравнением $\lg x_{PtS_2} = f \left(\lg f(S_2), \left(\frac{1000}{T, K} \right)^{0.5} \right)$. Для этого по уравнению (11) была рассчитана растворимость Pt (в виде PtS_2) в пирите в интервале температур 300–590°C, который соответствует экспериментальным данным (точки 1–3 в табл. 1). Эти значения растворимости отвечают летучести серы на верхней границе поля устойчивости $PtS_{(к)}$, на линии равновесия PtS_2 –PtS (фиг. 2). Для летучести серы ниже этого равновесия в поле устойчивости $PtS_{(к)}$ табл. 1 содержит только данные, относящиеся к летучести серы, равновесной с парой пирит–пирротин (точки 4–6). Эти два набора данных (расчет для равновесия PtS_2 –PtS и эксперимент для равновесия пирит–пирротин) были аппроксимированы уравнением:

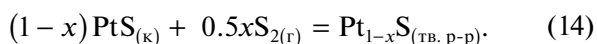
значительно быстрее по сравнению с теоретической зависимостью. Для того чтобы рассчитанные значения растворимости Pt отвечали экспериментальным, и чтобы избежать расчета повышенных концентраций Pt в пирите, было решено пренебречь теоретической зависимостью и опираться только на результаты опытов по синтезу.



Фиг. 6. Изоплеты концентраций Pt в пирите и пирротине на диаграмме $\lg f(S_2)$ – $1000/T$ (Toulmin, Barton, 1964). Источники термодинамических данных совпадают с фиг. 2. Численные данные по растворимости Pt в сульфидах Fe представлены в дополнительных материалах 3, табл. П5 ($\lg x$ минала) и табл. П6 (ppm Pt).

Пирротин

Область совместной устойчивости пирротин–куперит $PtS_{(к)}$. Известно, что растворимость Pt (в виде PtS) в пирротине зависит от температуры и летучести серы (напр., Filimonova et al., 2019). Положительная корреляционная связь Pt–S отвечает реакции:

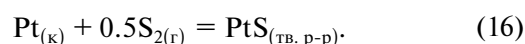


Согласно реакции (14), рост летучести серы приводит к слабому увеличению растворимости Pt в пирротине. Для описания растворимости Pt (в виде PtS) в пирротине были использованы все данные табл. 1, относящиеся к полю устойчивости $PtS_{(к)}$ (точки 7–15). В результате получено уравнение:

$$\lg x_{PtS_2} = 19.73(\pm 5.60) + 0.216(\pm 0.026)\lg f(S_2) - 12.79(\pm 5.60)\left(\frac{1000}{T, K}\right) - 9.31(\pm 2.51) \times 10^{-3}T, K. \quad (15)$$

Область совместной устойчивости пирротин– $Pt_{(к)}$. Экспериментальные данные для этой области отсутствуют. Поскольку состав пирротина в области устойчивости Pt меняется слабо (фиг. 2),

в грубом приближении можно полагать, что растворимость Pt (в виде PtS) в пирротине при заданной температуре зависит только от летучести серы и может быть представлена реакцией:



Поэтому для расчета растворимости Pt в этой области данные по концентрации Pt в пирротине, отвечающие летучести серы на линии равновесия PtS–Pt, могут быть экстраполированы вниз по летучести серы, используя стехиометрию реакции (16): $(\partial \lg x(PtS)/\partial \lg f(S_2))_T = 0.5$ (при изменении летучести серы на порядок концентрация Pt меняется на 0.5 л.е.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты расчета растворимости платины в пирите и пирротине по уравнениям, представленным в предыдущем разделе (уравнения 11, 13, 15, 16), приведены в Приложении 3, табл. П5 ($\lg x$ минала) и табл. П6 (ppm Pt). Таким образом, данные, полученные в настоящей работе и опубликованные в литературе (Makovicky et al., 1992; Majzlan et al., 2002; Large et al., 2007; Mironov et al.,

2008; Filimonova et al., 2019, 2021), позволили построить модель, описывающую растворимость Pt в сульфидах Fe в широком диапазоне значений температуры и летучести серы. Построение этой модели стало возможным благодаря результатам работы по определению форм нахождения Pt в сульфидах Fe методом рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS) (Filimonova et al., 2019, 2021). Данные XAS позволили определить химический состав миналов бинарных твердых растворов в системе Pt–Fe–S и описать зависимость состава твердого раствора от физико-химических параметров среды ($t, f(S_2)$).

На фиг. 6 показаны контуры растворимости Pt в пирите и пирротине, рассчитанные по результатам настоящей работы. Здесь же нанесено “основное поле рудообразования” согласно (Barton, 1970). Это поле не перекрывается с полями высоких содержаний Pt в пирите и пирротине. Анализ диаграммы позволяет сделать следующие выводы:

– в большинстве случаев пирит будет содержать менее 1 ppm Pt. Следовательно, пирит, содержащий более высокие концентрации Pt, образуется в специфических условиях, отвечающих высокой температуре и летучести серы $f(S_2)$ вне “основного поля рудообразования”;

– пирротин способен растворять более высокие концентрации Pt по сравнению с гидротермальным пирритом, вплоть до ~100 ppm Pt на верхней границе “основного поля рудообразования”. Это связано с влиянием температуры на растворимость Pt: в “основном поле рудообразования” пирротин образуется при более высоких температурах по сравнению с пирритом гидротермального происхождения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны А.В. Зотову и М.С. Никольскому за полезное обсуждение рукописи статьи, Л.Я. Арановичу за консультации по модели Ван-Лаара, Н.Н. Ерёмину за весьма ценные замечания по тексту рукописи. Химико-аналитические работы выполнены в ЦКП “ИГЕМ-аналитика”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-2394.2022.1.5 (синтез и изучение кристаллов) и за счет гранта РНФ № 20-17-00184 (термодинамические расчеты, построение модели растворимости Pt в сульфидах).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дистлер В.В., Служеникин С.Ф., Кабри Л.Дж., Криволицкая Н.А., Туровцев Д.М., Голованова Т.А., Мохов А.В., Кнауф В.В., Олешкевич О.И.* Платиновые руды Норильских расслоенных интрузивов: соотношение магматического и флюидного концентрирования благородных металлов // Геология руд. месторождений. 1999. Т. 41. № 3. С. 241–265.
- Наумов Г.В., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин для геологов // М.: Атомиздат. 1971. 239 с.
- Полтавец Ю.А., Нечкин Г.С., Полтавец З.И.* О характере распределения Pd и Pt в рудных парагенезисах Волковского месторождения титаномагнетитовых и медносульфидных руд (Средний Урал) // Ежегодник-2000. Екатеринбург: УрО РАН. 2001. С. 258–262.
- Юшко-Захарова О.Е., Иванов В.В., Разина И.С., Черняев Л.* Геохимия, минералогия, и методы определения элементов группы платины // М.: Недра. 1970.
- Aranovich L.Y., Newton R.C.* Experimental determination of CO₂-H₂O activity-composition relations at 600–1000°C and 6–14 kbar by reversed decarbonation and dehydration reaction // American Mineralogist. 1999. V. 84. № 9. P. 1319–1332.
- Ballhaus C., Ulmer P.* Platinum-group elements in the Merensky Reef: II. Experimental solubilities of platinum and palladium in Fe_{1-x}S from 950 to 450°C under controlled fS_2 and fH_2 // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. № 23. P. 4881–4888.
- Barnes S.J., Cox R.A., Zientek M.L.* Platinum-group element, gold, silver and base metal distribution in compositionally zoned sulfide droplets from the Medvezky Creek Mine, Noril'sk, Russia // Contrib. Mineral. Petrol. 2006. V. 152. № 2. P. 187–200.
- Barnes S.J., Ripley E.M.* Highly siderophile and strongly chalcophile elements in magmatic ore deposits // Rev. Mineral. Geochem. 2016. T. 81. № 1. C. 725–774.
- Barton Jr P.B.* Sulfide petrology // Mineralogical Society of America Special Paper. 1970. № 3. P. 187–198.
- Cabri L.J., Choi Y., Nelson M., Tubrett M., Sylvester P.J.* Advances in precious metal trace element analyses for deportment using LA-ICP-MS // Proceedings of the 42nd Annual Canadian Mineral Processors Conference. 2010. P. 181–196.
- Cabri L.J., Kelvin M., Yang Z., Jackson S.E., Altun O.* 2017, Application of LA-ICP-MS trace-element analysis for precious metal deportment: A case study of the Kevitsa mine, Finland // European Journal of Mineralogy. 2017. V. 29. P. 635–644.
- Cabri L.J., Rudashevsky N.S., Rudashevsky V.N.* Current approaches for the process mineralogy of platinum-group element ores and tailings // Ninth international congress for Applied Mineralogy ICAM. 2008. P. 9–17.
- Cafagna F., Jugo P.J.* An experimental study on the geochemical behavior of highly siderophile elements (HSE) and metalloids (As, Se, Sb, Te, Bi) in a mss-iss-pyrite system at 650°C: A possible magmatic origin for Co-HSE-bearing pyrite and the role of metalloid-rich phases in the

- fractionation of HSE // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2016. V. 178. P. 233–258.
- Dare S.A.S., Barnes S.J., Prichard H.M.* The distribution of platinum group elements (PGE) and other chalcophile elements among sulfides from the Creighton Ni–Cu–PGE sulfide deposit, Sudbury, Canada, and the origin of palladium in pentlandite // *Mineral. Deposita*. 2010. V. 45. № 8. P. 765–793.
- Dare S.A.S., Barnes S.J., Prichard H.M., Fisher P.C.* Chalcophile and platinum-group element (PGE) concentrations in the sulfide minerals from the McCreedy East deposit, Sudbury, Canada, and the origin of PGE in pyrite // *Mineral. Deposita*. 2011. V. 46. № 4. P. 381–407.
- Dare S.A.S., Barnes S.J., Prichard H.M., Fisher P.C.* Mineralogy and geochemistry of Cu-rich ores from the McCreedy East Ni–Cu–PGE deposit (Sudbury, Canada): Implications for the behavior of platinum group and chalcophile elements at the end of crystallization of a sulfide liquid // *Econ. Geol.* 2014. V. 109. № 2. P. 343–366.
- Djon M.L.N., Barnes S.J.* Changes in sulfides and platinum-group minerals with the degree of alteration in the Roby, Twilight, and High Grade Zones of the Lac des Iles Complex, Ontario, Canada // *Mineral. Deposita*. 2012. V. 47. № 8. P. 875–896.
- Duran C.J., Barnes S.J., Corkery J.T.* Trace element distribution in primary sulfides and Fe–Ti oxides from the sulfide-rich pods of the Lac des Iles Pd deposits, Western Ontario, Canada: constraints on processes controlling the composition of the ore and the use of pentlandite compositions in exploration // *J. of Geochemical Exploration*. 2016. V. 166. P. 45–63.
- Evtigneeva P.V., Trigub A.L., Chareev D.A., Nickolsky M.S., Tagirov B.R.* The charge state of Pt in binary compounds and synthetic minerals determined by X-ray absorption spectroscopy and quantum chemical calculations // *Minerals*. 2021. V. 11. 79 (doi):
<https://doi.org/10.3390/min11010079>
- Filimonova O.N., Nickolsky M.S., Trigub A.L., Chareev D.A., Kvashnina K.O., Kovalchuk E.V., Vikentyev I.V., Tagirov B.R.* The state of platinum in pyrite studied by X-ray absorption spectroscopy of synthetic crystals // *Econ. Geol.* 2019. V. 114. № 8. P. 1649–1663.
- Filimonova O.N., Trigub A.L., Nickolsky M.S., Chareev D.A., Kvashnina K.O., Kovalchuk E.V., Vikentyev I.V., Reukov V.L., Tagirov B.R.* The state of platinum in pyrrhotite: X-ray absorption spectroscopy study and implications for the role of Fe sulfides as platinum carriers // *Mineral. Magazine*. 2021. V. 85. № 6. P. 846–861.
- Gervilla F., Kojonen K.* The platinum-group minerals in the upper section of the Keivitsansarvi Ni–Cu–PGE deposit, northern Finland // *Can. Mineral.* 2002. V. 40. P. 377–394.
- Holwell D.A., Adeyemi Z., Ward L.A., Smith D.J., Graham S.D., McDonald I., Smith J.W.* Low temperature alteration of magmatic Ni–Cu–PGE sulfides as a source for hydrothermal Ni and PGE ores: A quantitative approach using automated mineralogy // *Ore Geol. Rev.* 2017. V. 91. P. 718–740.
- Knight R.D., Prichard H.M., Ferreira Filho C.F.* Evidence for As contamination and the partitioning of Pd into pentlandite and Co⁺ platinum group elements into pyrite in the Fazenda Mirabela Intrusion, Brazil // *Econ. Geol.* 2017. V. 112. № 8. P. 1889–1912.
- Large R.R., Maslennikov V.V., Robert F., Danyushevsky L.V., Chang Z.* Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log deposit, Lena gold province, Russia // *Econ. Geol.* 2007. V. 102. № 7. P. 1233–1267.
- Majzlan J., Makovicky M., Makovicky E., Rose-Hansen J.* The system Fe–Pt–S at 1100°C // *Can. Mineral.* 2002. V. 40. № 2. P. 509–517.
- Makovicky E., Karup-Møller S., Makovicky M., Rose-Hansen J.* Experimental studies on the phase systems Fe–Ni–Pd–S and Fe–Pt–Pd–As–S applied to PGE deposits // *Mineralogy and Petrology*. 1990. V. 42. № 1. P. 307–319.
- Makovicky M., Makovicky E., Rose-Hansen J.* Experimental evidence on the formation and mineralogy of platinum and palladium ore deposits // *Mineral deposits within the European Community*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1988. P. 303–317.
- Makovicky M., Makovicky E., Rose-Hansen J.* The phase system Pt–Fe–As–S at 850°C and 470°C // *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*. 1992. № 10. P. 441–453.
- Mills K.C.* Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. Butterworths, London. 1974. 845 p.
- Oberthür T., Cabri L.J., Weiser T.J., McMahon G., Mueller P.* Pt, Pd and other trace elements in sulfides of the Main Sulfide Zone, Great Dyke, Zimbabwe; a reconnaissance study // *Can. Mineral.* 1997. V. 35. № 3. P. 597–609.
- Orberger B., Vymazalová A., Wagner C., Fialin M., Gallien J.P., Wirth R., Pašava J., Montagnac G.* Biogenic origin of intergrown Mosulphide and carbonaceous matter in Lower Cambrian black shales (Zunyi Formation, southern China) // *Chem. Geol.* 2007. V. 238. P. 213–231.
- Pašava J., Ackerman L., Halodová P., Pour O., Durišová J., Zaccarini F.A., Aiglsperger T., Vymazalová A.* Concentrations of platinum-group elements (PGE), Re and Au in arsenian pyrite and millerite from Mo–Ni–PGE–Au black shales (Zunyi region, Guizhou Province, China): Results from LA-ICPMS study: *European Journal of Mineralogy*. 2017. V. 29. P. 623–633.
- Pašava J., Zaccarini F., Aiglsperger T., Vymazalová A.* Platinum-group elements (PGE) and their principal carriers in metal-rich black shales: An overview with a new data from Mo–Ni–PGE black shales (Zunyi region, Guizhou Province, south China) // *J. of Geosciences*. 2013. V. 58. P. 209–216.
- Piña R., Gervilla F., Barnes S.J., Oberthür T., Lunar R.* Platinum-group element concentrations in pyrite from the Main Sulfide Zone of the Great Dyke of Zimbabwe // *Mineral. Deposita*. 2016. V. 51. № 7. P. 853–872.
- Piña R., Gervilla F., Barnes S.J., Oberthür T., Lunar R.* Platinum-group element abundances in pyrite from the main sulfide zone, Great Dyke, Zimbabwe (ext. abs.) // *Society for Geology Applied to Mineral Deposits (SGA), Biennial Meeting, 13th, Nancy, France*. 2015. P. 971–974.
- Piña R., Gervilla F., Barnes S.J., Ortega L., Lunar R.* Distribution of platinum-group and chalcophile elements in the

- Aguablanca Ni–Cu sulfide deposit (SW Spain): Evidence from a LA-ICP-MS study // *Chem. Geol.* 2012. V. 302. P. 61–75.
- Piña R., Gervilla F., Barnes S.J., Ortega L., Lunar R.* Partition coefficients of platinum group and chalcophile elements between arsenide and sulfide phases as determined in the Beni Bousera Cr–Ni mineralization (North Morocco) // *Econ. Geol.* 2013. V. 108. № 5. P. 935–951.
- Smith J.W., Holwell D.A., McDonald I.* Precious and base metal geochemistry and mineralogy of the Grasvally Norite–Pyroxenite–Anorthosite (GNPA) member, northern Bushveld Complex, South Africa: implications for a multistage emplacement // *Mineral. Deposita.* 2014. V. 49. № 6. P. 667–692.
- Tauson V.L., Lipko S.V., Arsen'ev K.Y., Mikhlin Y.L., Babkin D.N., Smagunov N.V., Pastushkova T.M., Voronova I.Yu., Belozeroва O.Y.* Dualistic distribution coefficients of trace elements in the system mineral–hydrothermal solution. Platinum and silver in pyrite // *Geochemistry International.* 2017. V. 55. № 9. P. 753–774.
- Toulmin III.P., Barton Jr P.B.A.* thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1964. V. 28. № 5. P. 641–671.
- Yang S.H., Maier W.D., Hanski E.J., Lappalainen M., Santaguida F., Mänttä S.* Origin of ultra-nickeliferous olivine in the Kevitsa Ni–Cu–PGE-mineralized intrusion, northern Finland // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* 2013. V. 166. P. 81–95.
- Zaccarini F., Garuti G., Fiorentini M.L., Locmelis M., Kollegger P., Thalhammer O.A.* Mineralogical hosts of platinum group elements (PGE) and rhenium in the magmatic Ni–Fe–Cu sulfide deposits of the Ivrea Verbano Zone (Italy): an electron microprobe study // *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen.* 2014. V. 191. P. 169–187.