

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРВИЧНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ
РУДНЫХ ТЕЛ В МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ
(на примере систем Fe—Ni—S и Cu—Fe—S)**

В.И. Косяков, Е.Ф. Сиякова*

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

** Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*

Большинство исследователей связывают зональность массивных рудных тел сульфидных медно-никелевых месторождений типа Норильска с гипотезой о фракционной кристаллизации сульфидного магматического расплава. При теоретическом описании процесса фракционирования компонентов для интерпретации результатов минералогических исследований рудных тел обычно используют уравнение Рэлея или его модификации. Однако оно не применимо для описания кристаллизации многокомпонентного расплава и, тем более, сокристаллизации нескольких фаз. В работе приведены строгие уравнения, позволяющие описать распределение компонентов в направленно закристаллизованном образце. Проанализировано влияние фазовых реакций на последовательное выделение фаз при кристаллизации и формирование первичной зональности образца. Этот подход позволяет рассчитывать кривые распределения компонентов и пути кристаллизации по количественной модели фазовой диаграммы. Приведены примеры экспериментального исследования процесса фракционирования в системах Fe—Ni—S и Cu—Fe—S, которые можно рассматривать как моделирующие образование богатых никелем или медью типов сульфидных руд. Одновременно такие исследования позволяют получать важную качественную и количественную информацию о равновесных фазовых диаграммах геохимических систем. Продемонстрировано применение направленной кристаллизации для определения уравнений фазовых реакций, определения зависимости коэффициентов распределения от состава расплава, построения путей кристаллизации, эволюции положения коннод при однофазной и котектической кристаллизации. На примере системы Fe—Ni—S выведены все возможные виды зонального строения образцов после фракционной кристаллизации. Сформулированы основные закономерности процесса фракционирования, которые применимы и к системам большей компонентности, в частности к системе Cu—Fe—Ni—S, которую широко используют при моделировании процессов формирования зональных медно-никелевых сульфидных руд.

Фракционная кристаллизация, зональность, системы Fe—Ni—S и Cu—Fe—S, Cu—Ni сульфидные руды.

**PHYSICOCHEMICAL PREREQUISITES FOR THE FORMATION OF PRIMARY OREBODY ZONING
AT COPPER-NICKEL SULFIDE DEPOSITS (by the example of the systems Fe—Ni—S and Cu—Fe—S)**

V.I. Kosyakov and E.F. Sinyakova

The zoning of massive orebodies at Cu-Ni sulfide deposits such as Noril'sk is commonly explained by fractional crystallization of sulfide magmatic melt. On the theoretical description of fractionation of its components, the results of mineralogical studies of orebodies are usually interpreted using the Rayleigh equation or its modification. But this equation is not applicable to describe crystallization of multicomponent melt and cocrystallization of several phases. In this work we present strict equations describing the distribution of components in a directly crystallized sample.

We analyzed the influence of phase reactions on the successive formation of phases during crystallization and on the formation of primary zoning in the sample. This approach permits one to compute the component distribution curves and the crystallization paths by the quantitative phase diagram model. An experimental study of fractionation in the systems Fe—Ni—S and Cu—Fe—S was carried out. They can be regarded as systems modeling formation of Ni- or Cu-rich sulfide ores. Such studies also yield qualitative and quantitative information about the phase diagrams of geochemical systems.

We demonstrated that directed crystallization can be applied to determine the equations of phase reactions and the dependence of partition coefficients on the melt composition and to construct the paths of crystallization and evolution of the tie-line position during one-phase and cotectic crystallization. By the example of the system Fe—Ni—S, all possible types of sample zoning after fractional crystallization are shown.

The main regularities of fractionation have been formulated, which are also applicable to multicomponent systems, e.g., Cu—Fe—Ni—S, which is widely used on the modeling of formation of zonal Cu-Ni sulfide ores.

Fractional crystallization, zoning, systems Fe—Ni—S and Cu—Fe—S, Cu-Ni sulfide ores

ВВЕДЕНИЕ

Массивные рудные тела медно-никелевых месторождений типа Норильска и Седбери удобно рассматривать как физико-химические иерархические системы со сложной макроструктурой минеральных парагенезисов и с неоднородным распределением фаз и компонентов. Проблема реконструкции истории образования этих объектов связана с построением иерархической системы качественных и количественных моделей, отражающих совокупность процессов, которые могли привести к наблюдаемым результатам петрологических и геохимических исследований как самого рудного тела, так и окружающих его пород. Физико-химическая система, имитирующая состав и свойства медно-никелевых руд, обладает рядом особенностей, которые необходимо учитывать как при создании моделей, так и при интерпретации результатов моделирования и сопоставлении их с данными наблюдений.

1. Данные химических анализов показывают, что в рудах присутствует большое число элементов Периодической системы с содержанием выше пределов их обнаружения. Это дает основание рассматривать рудное тело как многокомпонентную химическую систему. В медно-никелевых рудах помимо Fe, Cu, Ni и S обычно присутствуют Co, As, Bi, Sn и другие элементы, а также примеси ЭПГ (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), Ag и Au. Сложность описания процессов с большим числом компонентов делает целесообразным подразделение компонентов на основные (рудообразующие) и примесные. Это позволяет снизить компонентность моделируемой химической системы и отдельно рассматривать физико-химические процессы в системе, состоящей только из основных компонентов, а поведение компонентов с невысоким содержанием и тем более микропримесей рассматривать на фоне эволюции основной системы. Однако подобные упрощения связаны с опасностью возникновения принципиальных ошибок. Так, наблюдаемый в геохимических объектах минеральный состав обычно богаче набора фаз, представленных в упрощенной системе. Это может привести к кажущемуся нарушению правила фаз или к присутствию фаз, состав которых не удастся выразить через концентрации компонентов системы. Так как примеси способны влиять на термодинамическую стабильность фаз, они могут изменять топологию некоторых областей фазовой диаграммы. Так, при исследовании псевдобинарного разреза $Fe_xNi_{0,49-x}S_{0,51}$ обнаружено, что при добавке малых количеств палладия капли обогащенной этой примесью жидкости появляются в области существования моносльфидного твердого раствора на 450–500 °C ниже температуры солидуса [Синякова и др., 2001]. Тем не менее при моделировании процессов образования сульфидных медно-никелевых месторождений обычно рассматривают фазовые отношения и процессы в системе Cu–Fe–Ni–S. Существование руд, обедненных медью или никелем, позволяет в некоторых случаях ограничиться рассмотрением тройных систем Cu–Fe–S и Fe–Ni–S. Такие упрощения связаны как с дефицитом информации о фазовых диаграммах и свойствах многокомпонентных сульфидных систем, так и снижением размерности моделируемых систем и более простым их поведением.

2. Образование медно-никелевых сульфидных месторождений является следствием комплекса сложных геологических процессов [Добрецов и др., 2010]. В настоящее время наиболее распространена гипотеза о магматогенной природе сульфидных медно-никелевых месторождений [Naldrett, 1973, 2004, 2010; Годлевский, Лихачев, 1979; Дистлер и др., 1979, 1988; Генкин и др., 1981; Налдретт, 1984; Лихачев, 1988; Спиридонов, 2010]¹. В этом случае образование рудных тел происходит в результате кристаллизации сульфидной магмы после внедрения расплавленного массива в полость силикатных пород [Лихачев, 1988]. Отмечено, что характерной особенностью таких месторождений является их *внутренняя зональность* [Налдретт, 1984], связанная с неоднородным распределением меди, никеля и ЭПГ в объеме рудного тела. Для Октябрьского месторождения Норильского рудного узла составлены карты как минеральной, так и химической (для меди и ЭПГ) зональности [Дистлер, 1994; Naldrett, 2004].

Дж. Холи [Hawley, 1965] впервые предложил гипотезу о решающей роли фракционной кристаллизации при формировании зональности сульфидных руд применительно к месторождению Фруд. А. Дж. Налдретт [1984] сравнил три возможных процесса, которые могли привести к зональности месторождения Страткона: последовательное внедрение порций одной магмы, разделение элементов в расплаве, находящемся в условиях термического градиента, и фракционная кристаллизация расплава. Минералогические и химические данные лучше всего согласуются с последней гипотезой. В настоящее время она поддерживается большинством исследователей. При этом предполагают, что при охлаждении граница между закристаллизованным веществом и сульфидной магмой постепенно продвигается через объем полости, т.е. протекает направленная кристаллизация расплава. Коэффициенты диффузии в кристаллах и в расплаве отличаются на несколько порядков, а составы расплава и сосуществующих твердых фаз неодинаковы. Это приводит к закономерному изменению состава фаз, т.е. к фракционной кристаллизации. Идеализированная схема этого процесса приведена на рис. 1.

¹Ряд авторов предполагают возможность участия флюидных фаз в процессах магматогенного образования сульфидных руд Норильских месторождений [Золотухин и др., 1975; Рябов и др., 2001]

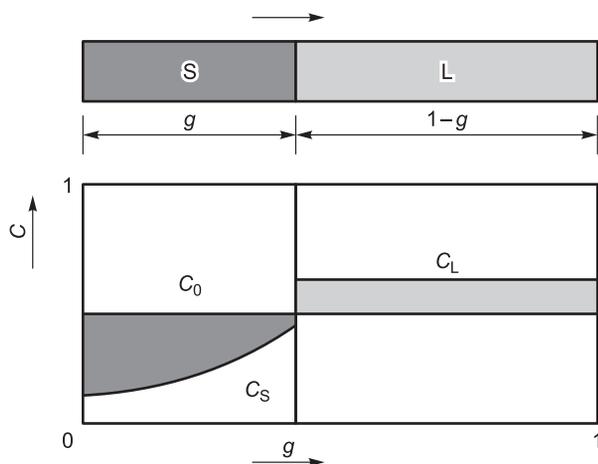


Рис. 1. Идеализированная схема фракционной кристаллизации расплава и схема распределения одного из компонентов в закристаллизованном образце и в расплаве в некоторый момент процесса затвердевания.

S — твердый слиток, L — расплав, C_L , C_S и C_0 — концентрации компонента в расплаве, кристалле и в исходном образце, g — доля закристаллизовавшегося расплава.

3. Кристаллизация многокомпонентного расплава даже в условиях, далеких от равновесия, происходит в виде цепочки фазовых реакций, определяемых равновесной фазовой диаграммой². Развитие металлургии меди и никеля и петрологии сульфидных

медно-никелевых месторождений стимулировало изучение фазовых соотношений в системе Cu–Fe–Ni–S и ограничивающих тройных системах. Найдено, что четверная система характеризуется специфическими особенностями, влияющими на процессы кристаллизации сульфидного расплава и эволюцию фазового состава при охлаждении. Во-первых, следует отметить чрезвычайно большое число фаз. Так, только в граничной системе Cu–Fe–S присутствуют три жидкие фазы (металлический и сульфидный расплавы и раствор сульфидов в жидкой сере) и около 30 сульфидных минералов [Воган, Крейг, 1981]. Это обуславливает многообразие возможных фазовых реакций и сложность фазовой диаграммы. Такая особенность, а также специфические физико-химические свойства системы (агрессивность расплавов, наличие летучего компонента, заторможенность ряда фазовых реакций, влияние примесей, в первую очередь кислорода, на результаты экспериментов) явились причиной недостаточной изученности фазовых диаграмм. Так, до сих пор имеются расхождения в описании диаграммы системы Fe–Ni–S, диаграмма плавкости системы Cu–Fe–S изучена фрагментарно, только недавно на основе опубликованных данных описана ее топология [Kullerud et al., 1969; Naldrett, 2004; Fleet, 2006; Сняжкова, 2007; Косяков, 2008; Тэйлор, Ли, 2009]. Сведения о фазовых соотношениях в системе Cu–Fe–Ni–S ограничиваются схемами изотермических сечений при 1000, 850, 760, 650, 600, 550, 500 и 400 °C [Craig, Kullerud, 1969; Hill, 1984; Перегоедова и др., 1995; Peregoedova, Ohnenstetter, 2002; Raghavan, 2004a,b]. Почти нет данных о диаграмме плавкости, описывающей фазовые соотношения с участием расплава и твердых фаз.

Во-вторых, многие из минералов являются нестехиометрическими фазами или твердыми растворами с широкими областями гомогенности. При понижении температуры размер области гомогенности обычно уменьшается, либо твердый раствор распадается на изоструктурные фазы. Кроме того, экспериментальные результаты свидетельствуют о разнообразных фазовых реакциях, протекающих в субсолидусной области и приводящих к образованию новых фаз. Некоторые фазы, например, промежуточный $Cu_{1+x}Fe_{1-x}S_2$ и хизлевудитовый $(Fe_2Ni_{1-z})_{3\pm 8}S_2$ твердые растворы, не закаляются, т.е. процессы их распада протекают с высокой скоростью. Поэтому некоторые первичные минералы не сохраняются в рудном теле или частично распадаются при охлаждении от температуры кристаллизации до температуры, при которой скорость твердофазных реакций становится пренебрежимо малой³. Именно эти продукты твердофазных превращений являются составляющими парагенезисов, которые наблюдаются в сульфидных медно-никелевых рудах. Для учета твердофазных процессов необходимо знать субсолидусные фазовые диаграммы, которые изучены гораздо хуже, чем диаграммы плавкости, а экспериментальные данные в этой области еще менее надежны.

4. Сульфиды переходных металлов характеризуются сравнительно высокой теплопроводностью твердых фаз и расплава и небольшой вязкостью сульфидных расплавов по сравнению с силикатными, процессы фракционирования которых рассматривались в ряде работ, например [Арискин, Бармина, 2000; Шарапов и др., 2000]. При подобных условиях затвердевания это должно приводить к меньшим отклонениям от равновесия и к большей вероятности реализации квазиравновесного или близкого к нему режима кристаллизации сульфидных магм.

² Сведения о равновесной фазовой диаграмме необходимо учитывать даже при анализе процессов, протекающих вдали от равновесия. Например, в работе [Косяков, Цветков, 2009] показано, что с помощью равновесной фазовой диаграммы можно объяснить фазовый состав образцов, полученных закалкой расплава и содержащих большее число фаз, чем допускает правило фаз Гиббса. Рассмотренные трехкомпонентные оксидные образцы состояли из пяти кристаллических фаз, перечень которых был определен из фазовой диаграммы.

³ Этот температурный порог соответствует ~ 200–300 °C. Так, оценочная величина характерного времени спекания порошков фторидов РЗЭ при 211, 316 и 420 °C равна 4 млрд, 2 млн и 10 тыс. лет соответственно [Федоров, 2010].

ЗОНАЛЬНОЕ СТРОЕНИЕ РУДНЫХ ТЕЛ

Результаты изучения массивных рудных тел магматогенных медно-никелевых месторождений показывают неоднородность их строения как по минеральным ассоциациям, присутствующим в разных участках рудного тела, так и по среднему химическому составу. Причем эти характеристики могут изменяться в пределах рудного тела почти скачкообразно. В результате в нем возникает определенная последовательность зон с разным типом руд [Дистлер и др., 1975, 1988; Генкин и др., 1981; Дистлер, 1994; Naldrett, 2004]. Такие последовательности не обязательно одинаковы в разных месторождениях, но накопленные результаты свидетельствуют о частичном подобии строения месторождений и позволяют классифицировать их по типам зональности. Показана связь между такими типами и средним химическим составом руд. В литературе имеется ряд обзоров по описанию и первичной классификации разновидностей зональности рудных тел для отдельных групп месторождений [Генкин и др., 1981; Дистлер и др., 1988; Czamanske et al., 1992; Naldrett, 1997, 2004; Ballhaus et al., 2001; Додин, 2002]. Отмечено также закономерное изменение состава внутри зон в рудных телах, которое в некоторых источниках называют скрытой зональностью [Генкин и др., 1981; Дистлер, 1994; Дистлер и др., 1979, 1988]. Наблюдаемые особенности строения массивных рудных тел сульфидных медно-никелевых месторождений типа Норильска и Седбери согласуются с гипотезой о том, что они образовались в результате фракционной кристаллизации сульфидных магм [Li, Naldrett, 1994; Генкин и др., 1981; Li et al., 1992; Дистлер и др., 1988; Налдретт, 1984; Naldrett, 1997, 2004; Додин, 2002, Barnes et al., 2006]. При интерпретации минералогических данных о строении рудных тел обычно используют информацию о равновесных фазовых диаграммах систем из основных рудообразующих компонентов и допущение о затвердевании сульфидных магм по механизму квазиравновесной фракционной кристаллизации.

При анализе кристаллизации сульфидных магм предполагают, что затвердевающая магма изолирована от внешних воздействий стенками интрузивной полости, причем взаимодействием сульфидного расплава с вмещающими породами можно пренебречь. Кроме того, полагают, что после образования рудного тела оно не подвергается воздействию внешней среды, т.е. его состав и структура отражают условия его образования. В этом случае суммарное количество любого компонента в кристаллической массе и расплаве постоянно в течение всего процесса кристаллизации. Термонд [Термонд, 1962] предложил называть подобные кристаллизационные системы консервативными. Для того чтобы в результате кристаллизации происходило фракционирование компонентов, приводящее к макроскопически неоднородному распределению компонентов в образце⁴, необходимо, чтобы граница раздела между жидкостью и твердым телом была сплошной и постепенно проходила через объем образца. Скорость перемещения границы раздела должна быть достаточно велика, чтобы диффузией в твердых фазах можно было пренебречь, и достаточно мала, чтобы диффузия и конвекция в расплаве обеспечивали различимый уровень его перемешивания. Интенсивность диффузионного перемешивания определяется критерием Пекле $Pe = vL/D$ (v — скорость движения фронта кристаллизации, D — коэффициент диффузии, L — длина диффузионного пути) [Мюллер, 1991]. В твердой фазе и в неподвижной жидкости величину L можно приравнять характерному размеру образца, а в перемешиваемой жидкости — толщине неоднородного по составу слоя расплава у фронта кристаллизации. Расчеты распределения примеси при направленной кристаллизации неподвижного расплава [Косяков и др., 1972] показали, что при $Pe < \sim 0.1$ можно считать, что диффузия обеспечивает выравнивание фазы по составу, а при $Pe > \sim 10$ диффузионным массопереносом можно пренебречь.

Различные особенности фракционной кристаллизации многокомпонентных расплавов описаны в многочисленных работах, из которых отметим лишь некоторые, в основном ориентированные на исследование распределения фаз и компонентов в направленно закристаллизованных образцах [Shimazu, 1959; Косяков и др., 1991; Косяков, 1993, 1998; Арискин, Бармина, 2000] или формирования макроструктуры таких образцов [Флеминг, 1977; Nathtan, 1978; Brandeis, 1984; Шарапов, Черепанов, 1986; Marsh, 1989; Шарапов и др., 1995]. Состав и структура закристаллизованного образца определяется свойствами химической системы и условиями проведения процесса. При уменьшении скорости кристаллизации ниже некоторого предела реализуется квазиравновесный режим, при котором распределение фаз и компонентов в закристаллизованном образце в пределах точности используемых методов анализа определяется только его составом и равновесной фазовой диаграммой.⁵ В таком режиме скорость массопереноса в твердых фазах пренебрежимо мала, расплав однороден по составу, а на фронте кристаллизации поддерживается термодинамическое равновесие. Единственной координатой процесса в этом случае является

⁴ Далее мы будем называть *образцом* как рудное тело, образованное при затвердевании природной магмы, так и слиток, полученный направленной кристаллизацией в лабораторном эксперименте.

⁵ Возможен случай кристаллизации метастабильных фаз, когда выделение некоторых фаз кинетически затруднено, а результат кристаллизации определяется метастабильной диаграммой, на которой отсутствуют области кристаллизации таких фаз.

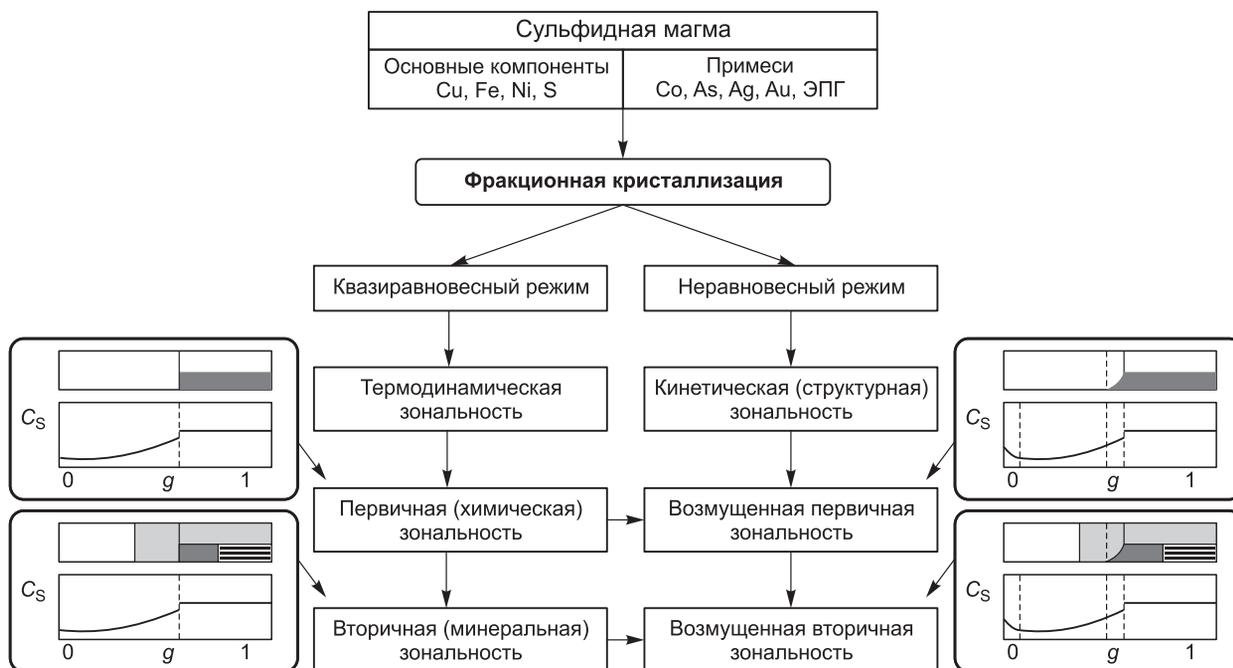


Рис. 2. Типы неоднородности при фракционной кристаллизации расплава, схемы зонального строения образцов и распределения одного из компонентов в них.

массовая или мольная доля закристаллизовавшегося расплава g . Это свойство квазиравновесного процесса делает его масштабно инвариантным по отношению к распределению фаз и компонентов в образцах и позволяет применять результаты лабораторных экспериментов для объяснения закономерностей затвердевания природных магм, хотя отношение характерных размеров образцов составляет 10^4 — 10^6 . Действительно, в эксперименте используют образцы длиной около 80 мм и диаметром ~ 7 мм, а протяженность отдельных тел массивных сульфидных руд достигает 1.5 км в длину и несколько сотен метров в ширину [Дистлер, 1994].

Образец, полученный направленной (фракционной) кристаллизацией, состоит из зон с разным фазовым составом. На рис. 2 схематично представлены результаты фракционной кристаллизации, протекающей в квазиравновесном и неравновесном режимах. Рассмотрим особенности квазиравновесного режима, при котором из расплава кристаллизуются твердые растворы (очевидно, что приведенное ниже описание процесса легко распространить на кристаллизацию фаз постоянного состава).

Изменение состава фаз в квазиравновесном процессе полностью определяется термодинамическими свойствами системы. Концентрация i -го компонента в твердом растворе C_{Si} в каждой из зон закономерно изменяется при увеличении g . При переходе от одной зоны к другой на кривых распределения $C_{Si}(g)$ наблюдается разрыв. Зависимость концентрации расплава C_{Li} от g при этом претерпевает излом. Химическая неоднородность образца сохраняется при его охлаждении до комнатной температуры. Она описывается кусочно-гладкими кривыми распределения компонентов. Сегменты кривых с непрерывным распределением всех компонентов соответствуют кристаллизации определенной фазовой ассоциации. Разрыв на кривых распределения всех или некоторых компонентов означает переход к выделению другой фазовой ассоциации. Таким образом, химическая неоднородность образца позволяет определить последовательность смены фазовых ассоциаций, образующихся непосредственно в процессе затвердевания образца, т.е. его первичную или химическую зональность [Косяков, Синякова, 2010]. Первичная зональность иллюстрируется верхней левой схемой (см. рис. 2). На ней изображен образец, состоящий из двух зон, первая из которых состоит из одной фазы, вторая — из двух фаз. Ниже схематично изображено распределение одного из компонентов в этом образце.

В то же время из-за субсолидусных фазовых реакций некоторые первичные фазы, выделившиеся из расплава, частично распадаются при охлаждении с образованием включений вторичных фаз, либо исчезают в результате таких реакций. Если первичные фазы являются твердыми растворами, механизм их распада может зависеть от состава. В этом случае первичная зона образца, в которой выделился твердый раствор, разделяется на вторичные зоны с разным фазовым составом. Таким образом, в образце формируется вторичная (минеральная) зональность [Косяков, Синякова, 2010]. При этом распределение

компонентов в образце не изменяется, а фазовый состав образца усложняется (см. рис. 2, левая схема, внизу).

Увеличение скорости кристаллизации приводит к неравновесному режиму кристаллизации. При этом у фронта кристаллизации формируется диффузионный слой, состав которого отличается от состава основной массы расплава. Если при кристаллизации твердого раствора состав расплава у фронта кристаллизации достигает моновариантной линии, то возможно выделение второй фазы на фронте кристаллизации даже в том случае, если состав основной массы расплава находится внутри области однофазной кристаллизации. Это приводит к формированию переходной области между двумя зонами [Косяков, 1975]. В этом случае зональность закристаллизованного образца определяется не только термодинамическими, но и кинетическими факторами. Отметим, что такие явления как концентрационное переохлаждение, возможность образования кристаллов второй фазы перед фронтом кристаллизации и другие кинетические факторы могут усложнять строение области перехода от одной зоны к другой [Чалмерс, 1968; Флемингс, 1977; Борисов, 1987; Kocks et al., 1998]. В результате формируется возмущенная первичная зональность образца, закристаллизованного в неравновесных условиях (см. рис. 2, правая схема, вверху). При охлаждении такого образца происходят твердофазные реакции как в зонах, так и в переходных областях. При этом в образце возникает возмущенная вторичная зональность, которая зависит не только от термодинамических свойств системы, но и от условий кристаллизации (см. рис. 2, правая схема, внизу). Отметим, что если скорость кристаллизации не очень велика, возмущенная первичная и вторичная зональность будет совпадать внутри зон, а толщина переходных областей между зонами будет расти при увеличении скорости кристаллизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФРАКЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСПЛАВОВ

Первые эксперименты по фракционной кристаллизации были связаны с решением проблем очистки металлов, солей и полупроводников от примесей и для управления составом образцов при получении монокристаллов из расплава [Пфанн, 1960; Тёрмонд, 1962; Вайнгард, 1967; Теория..., 1968; Вигдорович и др., 1976]. Позднее метод кристаллизации был применен при получении монокристаллов бинарных твердых растворов, в первую очередь полупроводников, затем солевых и металлических систем [Вильке, 1968; Pumphin, 1975; Kaldis, 1985; Горелецкий, 2002; Müller, 2004]. Направленную кристаллизацию в окрестности стационарных точек успешно применяли для получения монокристаллов бинарных и тройных фторидных твердых растворов в качестве оптических сред [Fedorov, Osiko, 2005], а вдали от таких точек — при получении монокристаллов соединений, плавящихся с разложением, или претерпевающих фазовый переход [Лодис, 1974]. В работе [Багдасаров, 1987] отмечено, что скорость кристаллизации расплава, необходимая для получения монокристаллов высокого качества, в среднем уменьшается на порядок при увеличении числа компонентов системы на единицу. Поэтому кристаллизацию многокомпонентных расплавов проводят в режиме, близком к квазиравновесному. Возможность реализации квазиравновесного режима в лабораторных или промышленных установках позволяет получать информацию о равновесных фазовых диаграммах многокомпонентных систем из экспериментов по направленной кристаллизации. Впервые этот метод был применен Дж. МакХью и В. Тиллером для построения линии солидуса по известной линии ликвидуса в системе $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{--Bi}_2\text{Te}_3$ [Тиллер, 1968]. Позднее направленную кристаллизацию использовали для построения фазовых диаграмм бинарных систем с полупроводниковыми фазами и металлами [Глазов, Земсков, 1967; Вигдорович и др., 1976; Кристаллизация..., 1987], а также для нитратных и галогенидных бинарных систем [Киргинцев, Косяков, 1968; Киргинцев и др., 1977].

Для описания диаграммы плавкости многокомпонентной системы достаточно знать поверхность (или гиперповерхность) ликвидуса и закон, связывающий каждую точку этой поверхности с соответствующей точкой на поверхности солидуса. Этот закон, отражаемый на изотермических сечениях диаграмм как система коннод, можно записать в виде зависимостей коэффициентов распределения компонентов от состава расплава. Метод направленной кристаллизации, осуществляемый в квазиравновесном режиме, позволяет определить такие зависимости для систем с любой компонентностью. Тем не менее в литературе отсутствуют, за исключением немногих сообщений (например, [Киргинцев и др., 1970]), результаты исследования квазиравновесной направленной кристаллизации трехкомпонентных расплавов. Систематическое исследование трех- и четырехкомпонентных сульфидных систем методом направленной кристаллизации проводится авторами настоящей работы начиная с 2001 г. [Косяков и др., 2001; Снякова и др., 2004; Косяков, Снякова, 2005, 2010; Снякова, 2007; Снякова, Косяков, 2007, 2009].

Информация о диаграмме плавкости многокомпонентной системы, т.е. о всех элементах поверхности ликвидуса и положении конод в двухфазных областях, позволяет рассчитать распределение фаз и компонентов в образце заданного состава и определить его первичную зональность [Косяков, Снякова, 2010]. Для получения представлений о поведении системы при фракционной кристаллизации в случае

Таблица 1. Список фаз с их обозначениями и формулами

| Фаза | Обозначение | Формула |
|---------------------------------------|-------------|--|
| Первичные фазы | | |
| Расплав | L | — |
| Твердая сера | S | — |
| Моносulfидный тв. р-р | Fe-mss | $(\text{Fe}_z\text{Ni}_{1-z})\text{S}_{1\pm x}$ |
| Пирротиновый тв. р-р | poss | $(\text{Fe}_z\text{Cu}_{1-z})\text{S}_{1\pm x}$ |
| Хизлевудитовый тв. р-р | hzss | $(\text{Fe}_z\text{Ni}_{1-z})_{3\pm x}\text{S}_2$ |
| — | β_1 | тв. р-р на основе Ni_3S_2^* |
| — | β_2 | тв. р-р на основе Ni_4S_3^* |
| Промежуточный тв. р-р | iss | $\text{Cu}_{1+x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$ |
| Борнитовый тв. р-р | bnss | $\text{Cu}_{5\pm z}\text{Fe}_{1\pm x}\text{S}_4$ |
| Ваэсит | vs | NiS_2 |
| Пирит | py | FeS_2 |
| Тенит | tn | тв. р-р Fe с Ni со структурой $\gamma\text{-Fe}$ |
| $\delta\text{-Fe}$ | δ | — |
| Продукты распада первичных фаз | | |
| Пирротин | po | Fe_{1-x}S |
| Троилит | tr | FeS |
| Пентландит | pn | $(\text{Fe}_z\text{Ni}_{1-z})_{9+x}\text{S}_8$ |
| Аваруит | aw | FeNi_3 |
| Хизлевудит | hz | Ni_3S_2 |
| Халькопирит | cp | CuFeS_2 |
| Изокубанит | cb | CuFe_2S_3 |
| Хейкокит | hc | $\text{Cu}_{0.92}\text{Fe}_{1.29}\text{S}_{2.00}$ |
| Мойхукит | mh | $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ |
| Примитивная кубическая фаза | pc | $\sim \text{Cu}_{0.92}\text{Fe}_{1.29}\text{S}_{2.00}$ |

Примечание. тв. р-р — твердый раствор; некоторые из фаз, указанных как первичные, могут образовываться в результате субсолидусных реакций.

* Для этих фаз не предложено тривиального названия и их обозначают через β_1 и β_2 [Kitakaze, Sugaki, 2001].

Приготовление образца и условия синтеза. Исходный состав образцов и условия экспериментов приведены в табл. 2. Синтез образцов массой 9—14 г проводили из особо чистых Fe, Ni и Cu (99.99 %) и аналитически чистой серы (99.9999 %). Исходная смесь компонентов была нагрета до плавления в вакуированном кварцевом контейнере, выдержана в расплавленном состоянии в течение 2 сут и затем закалиена на воздухе.

Направленную кристаллизацию проводили вертикальным методом Бриджмена. По сравнению с горизонтальным вариантом этого метода он обеспечивает симметричное тепловое поле, позволяет реализовать плоский фронт кристаллизации [Рост..., 1977] и обеспечить большой (20—30 °C/см) температурный градиент вблизи фронта кристаллизации, необходимый для подавления влияния концентрационного переохлаждения. Процесс проводили в вертикальной двухзонной печи с диафрагмой (рис. 3). В этом случае тепловая конвекция обычно незначительна, так как горячий и легкий расплав расположен выше холодного и тяжелого, а плотности первичных сульфидов близки. Это препятствует конвективному перемешиванию расплава и появлению связанной с ней полосчатости кристаллов. Контейнер с образцом помещали в верхнюю зону печи и нагревали до расплавления образца. Затем его опускали в холодную зону со скоростью $2.25 \cdot 10^{-8}$ м/с. Температурные условия проведенных экспериментов по

дефицита такой информации необходимо знать основные закономерности этого процесса. При этом нужно выделить два основных момента: 1) распределение компонентов в зонах, 2) особенности изменения фазового состава при переходе от одной зоны к другой. Эта же информация нужна для интерпретации экспериментальных данных по направленной кристаллизации многокомпонентных расплавов.

Цель настоящей работы — описание возможных физико-химических причин образования первичной зональности массивных рудных тел месторождений типа Норильска и Седбери. Для решения этой проблемы в работе проведен анализ поведения тройных систем при квазиравновесной фракционной кристаллизации расплавов. Результаты проиллюстрированы экспериментальными данными по направленной кристаллизации расплавов в рудно-магматических системах Fe–Ni–S и Cu–Fe–S. Обозначения основных фаз в этих системах даны в табл. 1.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА ПО НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВОВ В СИСТЕМАХ Fe–Ni–S И Cu–Fe–S

Возможность экспериментального исследования фазовых диаграмм систем Fe–Ni–S, Cu–Fe–S и Cu–Fe–Ni–S методом направленной кристаллизации показана в работах [Косяков и др., 2001; Косяков, Синякова, 2005, 2010; Синякова, 2007; Синякова, Косяков, 2007, 2009]. Сульфидные расплавы, особенно обогащенные железом, могут взаимодействовать с кварцем в присутствии даже следов кислорода. Наличие серы как летучего компонента заставляет проводить кристаллизацию в вакуированном контейнере. Если при кристаллизации расплав обогащается серой, давление внутри кварцевой ампулы постепенно повышается, что может привести к ее разрушению. Эти особенности, затрудняющие проведение эксперимента, необходимо учитывать при разработке методики кристаллизации сульфидных расплавов.

Таблица 2. Характеристика экспериментов по направленной кристаллизации образцов

| Номер образца | Состав исходного расплава, ат. % | | | | Температура, °С | |
|---------------|----------------------------------|-------|-------|------|-----------------|-------|
| | S | Fe | Ni | Cu | T_1 | T_2 |
| I | 45.0 | 42.5 | 12.5 | 0 | 1010 | 680 |
| II | 46.70 | 26.65 | 26.65 | 0 | 970 | 724 |
| III | 43.0 | 28.5 | 28.5 | 0 | 860 | 636 |
| IV | 47.0 | 18.0 | 35.0 | 0 | 962 | 727 |
| V | 48.0 | 10.0 | 42.0 | 0 | 967 | 633 |
| VI | 48.0 | 0 | 52.0 | 0 | 943 | 672 |
| VII | 39.0 | 38.0 | 23.0 | 0 | 889 | 645 |
| VIII | 50.0 | 25.0 | 0 | 25.0 | 905 | 534 |
| IX | 50.0 | 35.6 | 0 | 14.4 | 970 | 605 |

Примечание. T_1 и T_2 — температура в нижнем конце кварцевого контейнера в начале и в конце кристаллизации.

направленной кристаллизации даны в табл. 2. После окончания кристаллизации ампулу закаливали на воздухе со средней скоростью ~ 100 град/мин.

Полученные образцы состояли в основном из сульфидов железа, никеля, железа и меди. Общая длина закристаллизованных образцов равнялась 70—90 мм. Все слитки были разрезаны сечениями, перпендикулярными продольной оси, на 20—30 частей, каждая из которых была взвешена. Затем часть из них была использована для приготовления аншлифов. Отметим, что разрезание образца алмазной пилой связано с потерей части вещества. Пусть слиток разделен на N проб, требуется определить массовую долю образца g , соответствующую n пробам. Обозначим через m массу одной пробы, а через Δm — массу, теряемую при приготовлении пробы. Очевидно, что $g = n(m + \Delta m)/N(m + \Delta m) = n/N$. В этом идеализированном случае потери вещества при распиловке образца не влияют на величину g . В реальности различие в размерах проб приводит к появлению соответствующих ошибок, но их величина мала и существенно не сказывается на точности расчетов значений C_L и k .

Методы исследования закристаллизованных образцов. Микроструктуры образцов исследовали на оптическом и электронном микроскопах. Рентгенографическая диагностика фаз выполнена на дифрактометре ДРОН-3, Cu K_{α} , Ni фильтр. Химический состав фаз на шлифе в полученных образцах определяли с помощью микрорентгеноспектрального анализа на микроанализаторах Camebax Micro (аналитик Е.Н. Нигматулина) и Camebax SX50 в лаборатории микроанализов Университета Нанси, Франция. В качестве эталонов применяли FeS или CuFeS₂, Cu₂S, медь, никель или FeNiCo. Измерения проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 20 нА, время счета — от 10 до 120 с. Минимальный уровень определения содержания элементов был (мас. %): Fe — 0.03, Cu — 0.06, Ni — 0.05, S — 0.02.

В результате направленной кристаллизации образцов были получены слитки, состоящие из однофазных участков либо из эвтектической смеси фаз. В системе Fe–Ni–S однофазные участки состоят из твердых растворов: моносульфидного (mss), хизлевудитового (hzss) и тенита (tn); в системе Cu–Fe–S — из пирротинового (Fe₂Cu_{1-z})S_{1±δ} (poss) и промежуточного Cu_{1+x}Fe_{1+x}S₂ (iss) твердых растворов. В большинстве исследованных образцов твердые растворы содержали включения, образовавшиеся при частичном распаде первичных фаз. В монокристаллической матрице mss присутствовали пластинчатые включения тенита (обр. I) или пентландита (образцы II—IV); при распаде poss образовывались включения изокубанита (обр. IX). В образцах V и VI включения в матрице mss отсутствовали. Продуктами субсолидусного распада hzss была мелкозернистая смесь пентландита, хизлевудита и тенита. В результате распада iss образовывались низкотемпературные минералы семейства халькопирита, изокубанит и борнит.

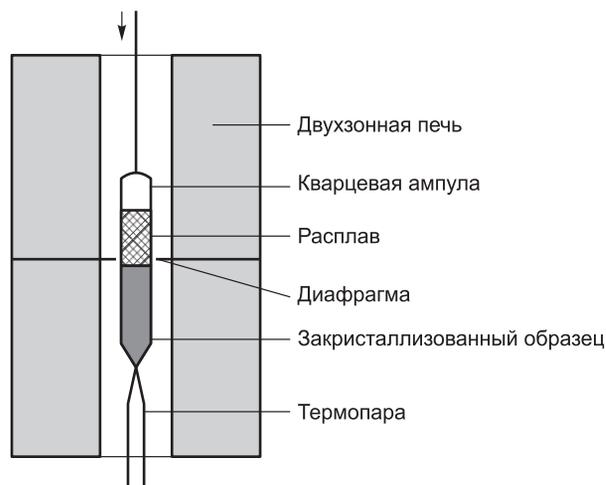


Рис. 3. Схема установки для направленной кристаллизации.

Для определения состава гомогенных фаз использовали зонд с диаметром пятна 2—5 мкм, а для измерения среднего состава продуктов распада первичных фаз — зонд диаметром от 50 до 170 мкм. Контроль материального баланса данных химического анализа выполнялся с точностью 2 %. Стандартные отклонения составляли (ат. %): 0.3 для Fe, Ni и Cu и 0.2 для S (при анализе зондом диаметром ~ 3 мкм) и 1—3 для Ni, Cu и Fe и 1—2 для S (при анализе зондом диаметром > 50 мкм). Средний состав смеси крупнозернистых фаз определяли по методике, описанной в [Косяков, Синякова, 2005].

Отметим, что полученные результаты совпадают с собственными и литературными данными по изучению фазовых равновесий в системах Ni–Fe–S и Cu–Fe–S методами ДТА и изотермического отжига [Kullerud et al., 1969; Минералы..., 1974; Raghavan, 2004; Синякова, 2007; и др.]. Этот факт мы рассматриваем как экспериментальное доказательство реализации квазиравновесного режима в наших экспериментах.

Обработка кривых распределения. В настоящей работе направленная кристаллизация проводилась в консервативной системе, в которой отсутствовали источники или стоки компонентов. Проведенная нами в работе [Косяков, Синякова, 2005] оценка доли серы в газовой фазе над расплавом состава Fe = 10, Ni = 42, S = 48 ат. % при температуре 900 °С дала величину $2.9 \cdot 10^{-6}$. Следовательно, присутствие серы в ней не должно сказаться на результатах эксперимента. Поэтому уравнение материального баланса i -го компонента в процессе консервативной направленной кристаллизации многокомпонентного расплава можно записать в виде

$$C_i^L = \frac{C_{i0} - \int_0^g C_i^S dg}{1 - g}. \quad (1)$$

Здесь g — массовая или мольная доля закристаллизовавшегося расплава, C_{i0} — концентрация i -го компонента в исходном слитке (мас. % или ат. % соответственно), C_i^S — концентрация i -го компонента в твердом образце слитка, соответствующая координате g , C_i^L — средняя концентрация i -го компонента в расплаве в этот же момент времени. Это уравнение позволяет в произвольный момент кристаллизации рассчитать состав расплава по результатам измерения состава твердого слитка. При использовании формулы (1) предполагали, что компоненты равномерно распределены по поперечному сечению слитка. Для проверки этого допущения мы исследовали несколько поперечных сечений методом микрорентгеноспектрального анализа и измерили состав в 30—40 точках каждого сечения. Кроме того, постоянство составов гомогенных фаз в разных участках образца было проконтролировано микрорентгеноспектральным анализом, проведенным по профилям с шагом 3—10 мкм. Наблюдаемый разброс состава в обоих случаях находился в пределах стандартных отклонений элементного анализа образца. Полученные нами результаты по направленной кристаллизации (Fe, Ni)- и (Fe, Cu)-сульфидных расплавов хорошо согласуются с литературными и собственными данными, полученными методом изотермического отжига. Это обстоятельство свидетельствует о протекании кристаллизации в квазиравновесном режиме. В этом случае экспериментальные значения коэффициентов распределения компонентов в пределах экспериментальной погрешности совпадают с равновесными, определяемыми диаграммой плавкости исследуемой системы. Пути кристаллизации и положение коннод, определенных из экспериментов, также должны отвечать равновесной фазовой диаграмме [Косяков, Синякова, 2001, 2005, 2010; Синякова, Косяков, 2007, 2009].

Термический анализ. Направленная кристаллизация дает информацию о составе сосуществующих жидкой и твердых фаз в произвольный момент процесса, но не дает информации о температуре ликвидуса вдоль пути кристаллизации. Для ее измерения были синтезированы образцы массой ~ 0.2 г в вакуированных и запаянных кварцевых термоаналитических ячейках. Температура плавления образцов была измерена методом безэталонного производного термического анализа (ПТА) [Пилюян, 1964] на установке, описанной в [Алабужев, 1969]. Скорость нагревания 15 град/мин. Тестирование термодпары проводили по температурам плавления золота и фазового перехода в K_2SO_4 . Погрешность регистрации температуры плавления образцов ± 5 °С.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ

Уравнения Рэлея. Проблема фракционирования при фазовых переходах впервые рассмотрена Рэлеем для процесса открытого испарения жидкого раствора [Rayleigh, 1896; Maaløe, 1976]. Изменение состава бинарной жидкости описывается (в наших обозначениях) интегральным уравнением

$$\ln \frac{Q}{Q_0} = \int_{C_0}^{C_L} \frac{dC_L}{C_V - C_L}, \quad (2)$$

где Q_0 и Q — количество жидкости в начале процесса и в текущий момент, C_L и C_V — концентрации компонента в жидкости и паре, C_0 — его концентрация в исходной жидкости. В области разбавленных растворов, когда применим закон Генри ($\kappa = C_L / C_V = \text{const}$), это уравнение принимает вид [Rayleigh, 1902; Maaløe, 1976]

$$\ln \frac{Q}{Q_0} = \frac{\kappa}{1 - \kappa} \ln \frac{C_L}{C_0}. \quad (3)$$

Поведение примеси при фракционной кристаллизации описывается аналогичным уравнением, выведенным в работах [Gulliver, 1922; Hayes, Chipman, 1939; McFee, 1947; Pfann, 1952], в связи с работами по кристаллизационной очистке и получению монокристаллов. Концентрация примеси в кристалле и в расплаве изменяется в процессе затвердевания по уравнениям

$$C_S = kC_0(1 - g)^{k-1}, \quad (4a)$$

$$C_L = C_0(1 - g)^{k-1}. \quad (4б)$$

Здесь $k = C_S / C_L$ — коэффициент распределения, который полагается постоянным. Уравнения (3) и (4б) совпадают, если $\kappa = 1/k$.

Если в материаловедческой литературе (4) чаще всего называют уравнением Пфанна, геохимикам оно известно как уравнение Рэлея. Отметим, что условие $k < 1$ не может соблюдаться во всем интервале концентраций. Кроме того, это уравнение неприменимо, в общем случае, для описания кристаллизации многокомпонентного твердого раствора, так как в этом случае коэффициенты распределения компонентов зависят от состава расплава. Зависимости коэффициентов распределения компонентов между мss и расплавом от состава расплава в системах Fe–Ni–S и Cu–Fe–Ni–S измерены в работах [Fleet, Pan, 1994; Ebel, Naldrett, 1997; Сиянова, Косяков, 2006]. Уравнение (4) тем более не применимо при многофазной кристаллизации⁶. Несмотря на указанные ограничения, уравнение (4a) использовали в ряде работ для интерпретации распределения компонентов в сульфидных медно-никелевых месторождениях [Li, Naldrett, 1994; Ebel, Naldrett, 1997; Barnes et al., 1997, 2006; Ballhaus et al., 2001; Naldrett, 2004], хотя авторы обычно отмечали приближенность этого уравнения. Подобный подход использовали для описания процессов направленной кристаллизации многокомпонентных расплавов в магматических камерах [Исаенко и др., 1976; Шарапов и др., 1976]. Известны его модификации, учитывающие зависимость k от состава или от g [Косяков, Киргинцев, 1970; Maaløe, 1976; Кристаллизация..., 1987]. Однако для общего рассмотрения однофазной кристаллизации многокомпонентных расплавов правильнее использовать уравнение (1), также выведенное Рэлеем [Rayleigh, 1902; Maaløe, 1976]. Описание квазиравновесной однофазной и многофазной фракционной кристаллизации с более общих позиций приведено, например, в [Nathan, 1978; Арискин, Френкель, 1982; Косяков и др., 1991; Косяков, 1998; Арискин, Бармина, 2000].

Однофазная кристаллизация. Пусть из трехкомпонентного расплава состава (C_{1L}, C_{2L}) кристаллизуется твердый раствор состава (C_{1S}, C_{2S}). Концентрация компонентов выражена в массовых или мольных долях. Изменение состава фаз при кристаллизации описывается системой уравнений

$$\frac{d \ln C_{1L}}{d \ln(1 - g)} = k_1 - 1, \quad \frac{d \ln C_{2L}}{d \ln(1 - g)} = k_2 - 1, \quad (5)$$

$$C_{1L} = C_{10} \text{ и } C_{2L} = C_{20} \text{ при } g = 0. \quad (6)$$

Здесь C_{10} и C_{20} — концентрации компонентов в исходном образце (мас. или мол. %). Из уравнений ясно, что для описания процесса нужно знать зависимость коэффициентов распределения компонентов от состава расплава $k_1(C_{1L}, C_{2L})$ и $k_2(C_{1L}, C_{2L})$. Температура в уравнениях (5) не входит, т.е. процессы фракционирования однозначно отражаются на треугольнике составов.

Изменение состава расплава и твердого раствора при кристаллизации удобно изобразить в виде траекторий на концентрационном треугольнике. Первая из них описывается уравнением [Schreinemakers, 1901]

$$\frac{d \ln C_{1L}}{d \ln C_{2L}} = \frac{k_1 - 1}{k_2 - 1}, \quad (7)$$

⁶ За исключением кристаллизации эвтектического сплава постоянного состава. В этом случае распределение примеси описывается уравнением (4), в котором C_S — среднее содержание примеси в твердом слитке, а k — средний коэффициент распределения примеси между твердыми фазами и расплавом.

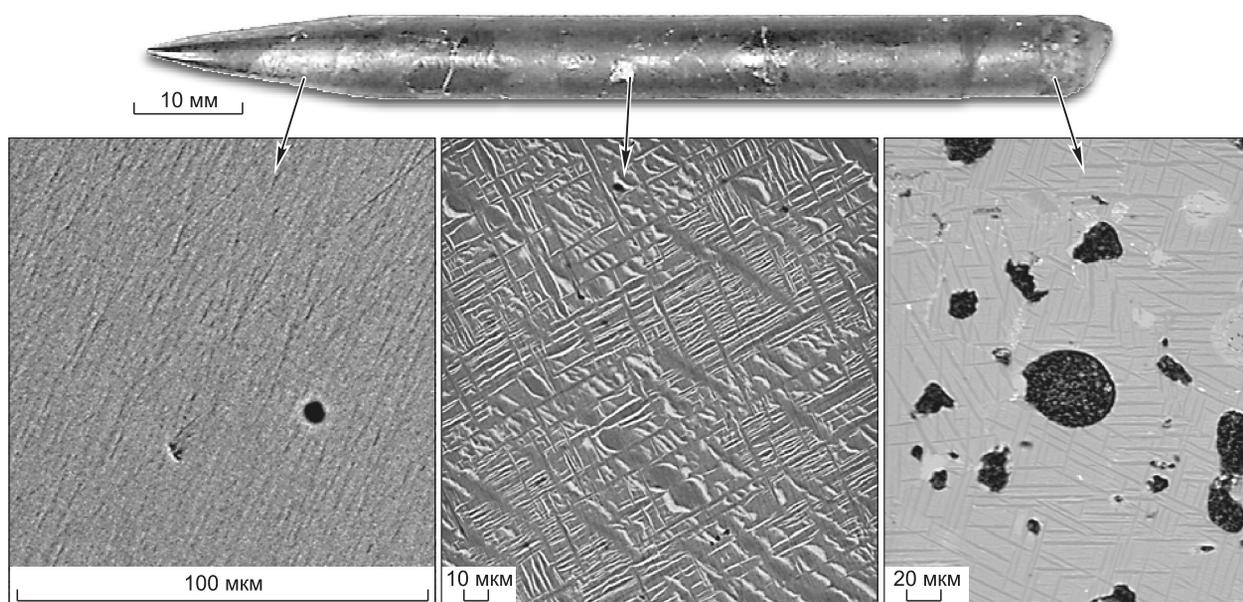


Рис. 4. Образец, полученный направленной кристаллизацией расплава состава CuFeS_2 (вверху) и микроструктура трех поперечных сечений слитка (внизу).

позволяющим построить траекторию $C_{1L} = f(C_{2L})$ для заданного состава исходного расплава (C_{10}, C_{20}). Очевидно, что если взять второй расплав, состав которого (C'_{10}, C'_{20}) лежит на этой траектории и провести направленную кристаллизацию, вторая траектория, начиная с точки (C'_{10}, C'_{20}), совпадет с траекторией первого слитка. Траекторию состава твердой фазы легко построить с использованием данных о коэффициентах распределения компонентов.

Если в равновесии с расплавом сосуществует стехиометрическое соединение $A_aB_bY_y$ ($a + b + y = 1$), то $k_1 = a/C_{1L}$, $k_2 = b/C_{2L}$, $k_3 = y/C_{3L}$. Концентрации компонентов в расплаве при кристаллизации

Таблица 3. Химический состав iss и рассчитанные коэффициенты распределения элементов между iss и расплавом

| g | Состав iss, ат. % | | | k (iss/L) | | |
|------|-------------------|-------|-------|-------------|------|------|
| | Fe | S | Cu | Fe | S | Cu |
| 0.01 | 29.07 | 48.87 | 22.07 | 1.16 | 0.98 | 0.88 |
| 0.04 | 28.84 | 48.91 | 22.25 | 1.13 | 0.99 | 0.89 |
| 0.09 | 28.72 | 48.73 | 22.55 | 1.17 | 0.97 | 0.89 |
| 0.16 | 28.68 | 48.42 | 22.89 | 1.18 | 0.96 | 0.90 |
| 0.19 | 28.36 | 48.63 | 22.99 | 1.18 | 0.97 | 0.90 |
| 0.22 | 28.39 | 48.65 | 22.99 | 1.18 | 0.97 | 0.90 |
| 0.28 | 28.15 | 48.50 | 23.35 | 1.19 | 0.96 | 0.90 |
| 0.32 | 28.09 | 48.43 | 23.48 | 1.20 | 0.96 | 0.90 |
| 0.37 | 28.06 | 48.55 | 23.40 | 1.22 | 0.96 | 0.89 |
| 0.46 | 27.69 | 48.60 | 23.71 | 1.24 | 0.95 | 0.89 |
| 0.49 | 27.59 | 48.78 | 23.64 | 1.26 | 0.95 | 0.88 |
| 0.56 | 26.91 | 48.02 | 25.07 | 1.28 | 0.93 | 0.93 |
| 0.59 | 26.49 | 48.10 | 25.41 | 1.28 | 0.92 | 0.94 |
| 0.62 | 26.58 | 48.44 | 24.99 | 1.31 | 0.92 | 0.91 |
| 0.69 | 26.52 | 47.93 | 25.55 | 1.40 | 0.90 | 0.92 |
| 0.73 | 25.83 | 47.92 | 26.26 | 1.45 | 0.88 | 0.94 |
| 0.77 | 25.23 | 47.86 | 26.91 | 1.54 | 0.86 | 0.96 |

изменяются по линейному закону $C_{1L} = a - (a - C_{10})g$, $C_{2L} = b - (b - C_{20})g$. Траектория состава расплава на концентрационном треугольнике описывается уравнением

$$C_{1L} = 1 - \frac{1 - C_{10}}{1 - C_{20}}(1 - C_{2L}), \quad (8)$$

т.е. является прямолинейным отрезком, выходящим из точки (C_{10}, C_{20}) .

Кристаллизацию однофазного слитка проиллюстрируем на примере образца состава CuFeS_2 (табл. 2, обр. VIII), показанного на рис. 4. Часть слитка до $g \sim 0.8$ была образована из *iss*, что соответствует экспериментальным данным [Минералы, 1974] и топологической схеме фазовой диаграммы, построенной в [Косяков, 2008]. При охлаждении *iss* распался с образованием мелкодисперсной смеси тетрагонального и кубического халькопирита. Размер включений увеличивался по мере роста g . Конечная часть образца состояла из смеси *iss*, борнита, ковеллина.

В табл. 3 приведены результаты химического анализа *iss* в слитке и рассчитанные коэффициенты распределения компонентов между *iss* и сульфидным расплавом. По этим данным были построены кривые распределения макрокомпонентов и зависимости их коэффициента (k) между *iss* и сульфидным расплавом от содержания S в расплаве (рис. 5). В процессе кристаллизации расплав обогащается серой и медью и обедняется железом.

Поведение системы при фракционной кристаллизации удобно иллюстрировать изображением на концентрационном треугольнике траекторий изменения состава расплава (AB) и твердого слитка (CD), а также веера коннод (рис. 6).

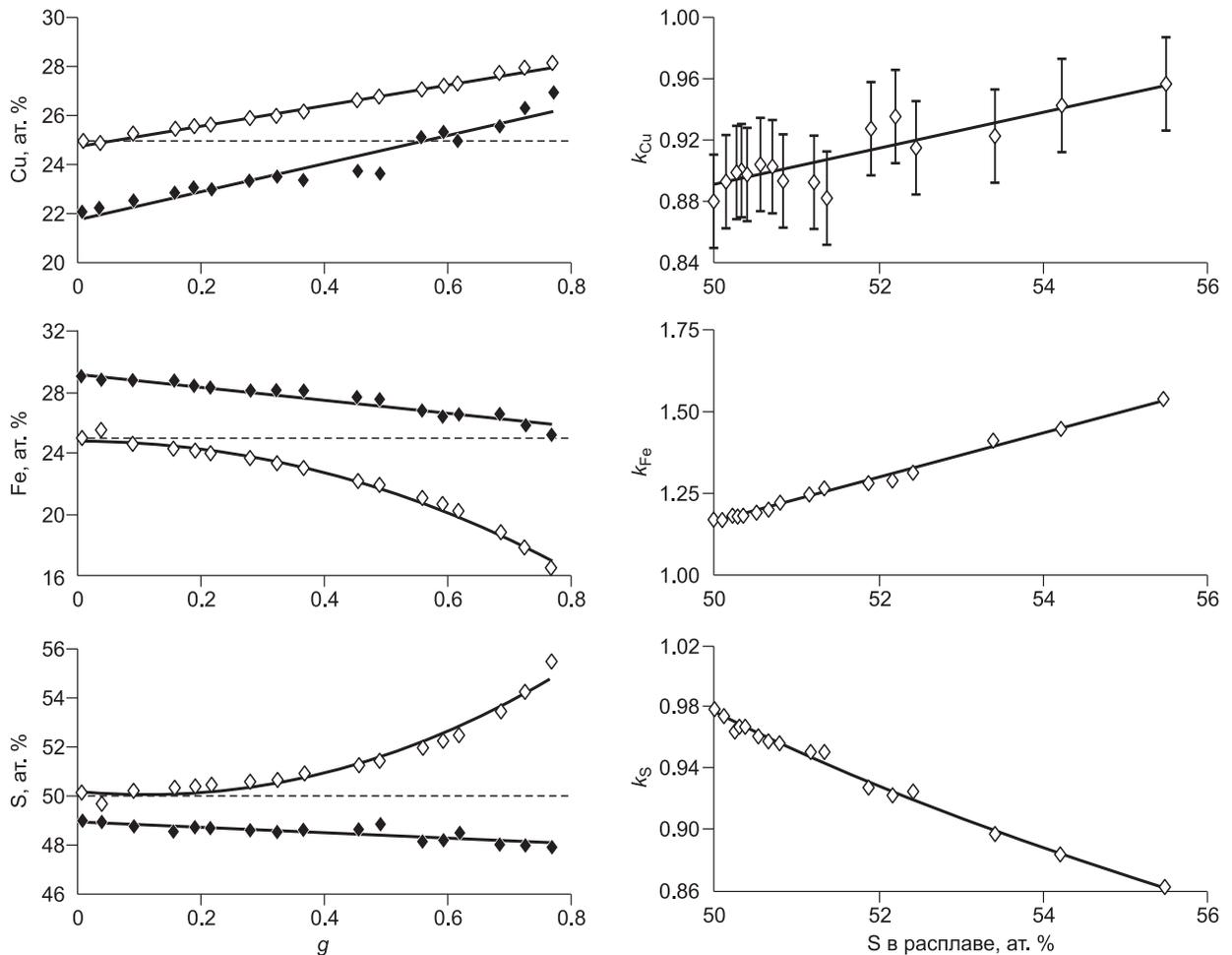


Рис. 5. Распределение компонентов в обр. VIII и зависимость их коэффициентов распределения от концентрации S в расплаве.

На кривых распределения светлые ромбы соответствуют концентрации элементов в расплаве, залитые — в твердой фазе. Штриховой горизонтальной показана концентрация компонента в исходном расплаве.

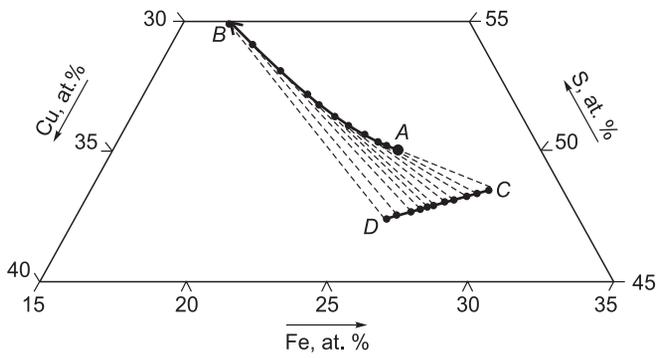


Рис. 6. Отображение результатов направленной кристаллизации на треугольнике составов:

A — исходный расплав; *AB* и *CD* — траектории изменения состава расплава и твердого образца; штриховыми линиями показана трансформация коннод в процессе кристаллизации; *AC* — коннода в момент начала кристаллизации; *BD* — коннода при $g \sim 0.8$.

фазовой диаграммы были получены термограммы образцов, составы которых лежат на траектории изменения состава расплава. Объединение их с данными направленной кристаллизации позволило построить политермический разрез фазовой диаграммы системы Cu–Fe–S криволинейной поверхностью (рис. 7).

Для исследования области кристаллизации *mss* в системе Fe–Ni–S была проведена кристаллизация шести образцов (см. табл. 2). Начальная часть полученных образцов состояла из *mss*.

На рис. 8 показан фрагмент концентрационного треугольника Fe–Ni–S в области кристаллизации *mss*. На нем изображены траектории изменения состава расплава и твердого слитка и трансформации положения коннод в процессе направленной кристаллизации образцов III, IV и V. Для обр. III путь кристаллизации IIIA прямолинеен, а для более богатых никелем образцов IVB и VC — слегка искривлен. Для построения поверхности ликвидуса для слитков III и V методом ПТА измерены температуры плавления вдоль пути кристаллизации по методике, описанной выше. Кроме того, для всех образцов температуры плавления были рассчитаны по математической модели поверхности ликвидуса [Sinyakova et al., 1999]. Оба способа дали близкие результаты. По полученным данным построены разрезы фазовых диа-

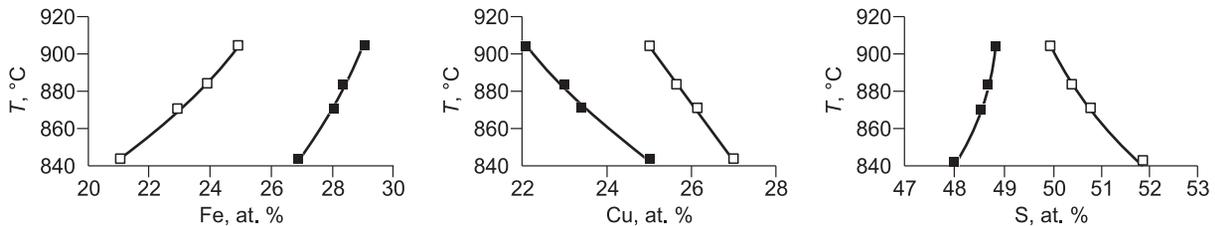


Рис. 7. Политермический разрез фазовой диаграммы Cu–Fe–S вдоль пути кристаллизации образца в области кристаллизации *iss*.

Светлые и заливные квадраты относятся к отрезкам путей кристаллизации на поверхностях ликвидуса и солидуса соответственно.

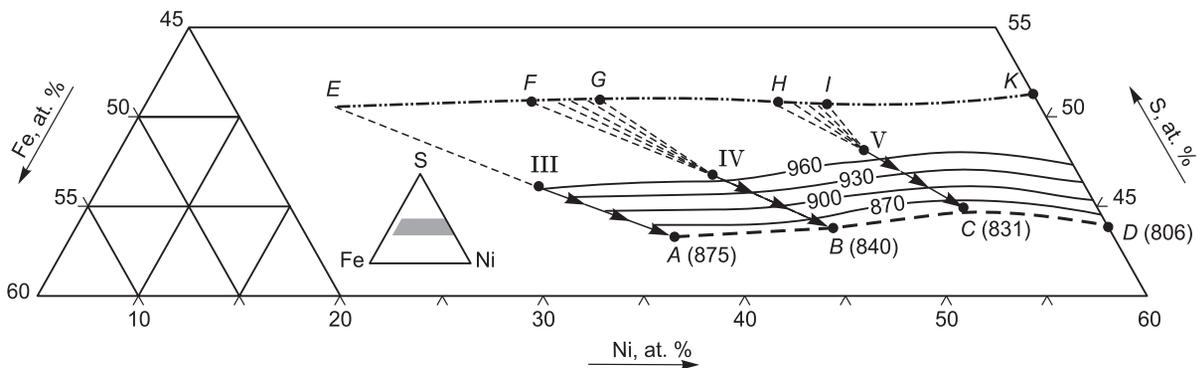


Рис. 8. Фрагмент фазовой диаграммы системы Fe–Ni–S и результаты направленной кристаллизации образцов III, IV и V.

Точки III–V соответствуют составам исходных образцов, линия EFGHIK приближенно отражает положение поверхности солидуса, линии IIIA, IVB и VC показывают изменение состава расплава в процессе направленной кристаллизации, а отрезки FG и HI — траектории изменения состава *mss* на поверхности солидуса. Штриховая линия ABCD отвечает моновариантной линии на поверхности ликвидуса для реакции $L + mss \rightarrow hzss$, тонкими штриховыми линиями показана трансформация коннод в процессе кристаллизации.

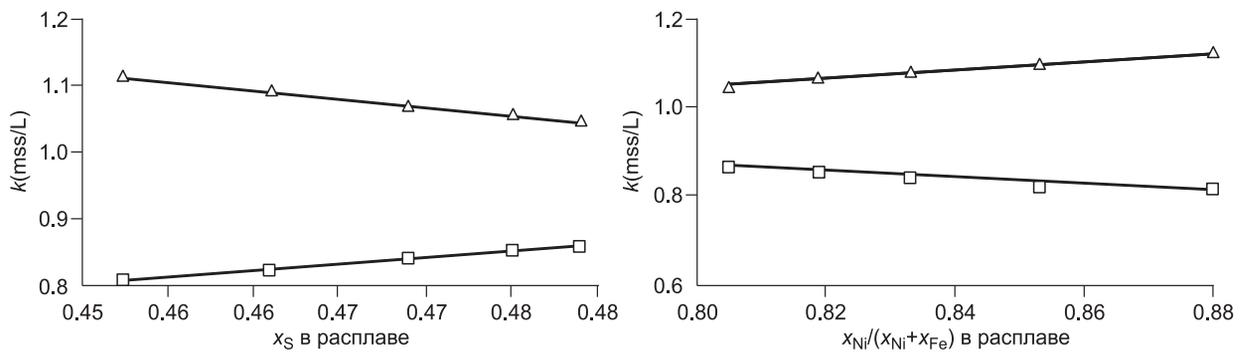


Рис. 9. Зависимости k_S (треугольники) и k_{Ni} (квадраты) от x_S и $x_{Ni}/(x_{Ni} + x_{Fe})$ в расплаве вдоль пути кристаллизации образца V.

грамм линейчатыми поверхностями между траекториями на ликвидусе и солидусе в области кристаллизации mss [Косяков, Синякова, 2005]. Полученные результаты в совокупности с информацией о фазовой диаграмме Ni—S [Binary..., 1992] были использованы для построения участков поверхностей ликвидуса и солидуса (см. рис. 8).

Полученные данные использовали для построения зависимостей коэффициентов распределения компонентов от состава расплава. Для примера на рис. 9 показаны функции k_{Ni} и k_S от $y = x_S$ или $x_{Ni}/(x_{Ni} + x_{Fe})$ для образца V, которые хорошо аппроксимируются прямолинейными отрезками $k_i = a_i + b_i y_i$. Подобное поведение характерно для всех образцов. Коэффициенты a_i и b_i приведены в табл. 4. Такая аппроксимация была использована для экстраполяции результатов экспериментов в область больших концентраций серы (до x_S , близких к 0.52).

Данные направленной кристаллизации, дополненные информацией из работ [Kullerud et al., 1969; Федорова, Синякова, 1993; Ebel, Naldrett, 1996; Karup-Moller, Makovicky, 1998; Sugaki, Kitakaze, 1998; Синякова, Косяков, 2006], были использованы для построения изолиний коэффициентов распределения S, Fe и Ni в области первичной кристаллизации mss (рис. 10). Видно, что сера концентрируется при кристаллизации в mss ($k_S > 1$). Значения k_S вблизи $x_S \sim 52\%$ близки к единице. В пределах экспериментальной погрешности зависимости $k_S = f(x_S, x_{Ni})$ на концентрационном треугольнике близки к прямым, параллельным Fe—Ni стороне (см. рис. 10, а). Никель при кристаллизации mss обогащает остаточный расплав ($k_{Ni} < 1$). Изолинии k_{Ni} также примерно прямолинейны (см. рис. 10, б). Зависимость $k_{Fe} = f(x_S, x_{Ni})$ является более сложной и менее удобной для аналитической аппроксимации (см. рис. 10, в). Полученные результаты исчерпывающим образом описывают фракционирование компонентов при затвердевании расплава в области кристаллизации mss в системе Fe—FeS—NiS—Ni.

Многофазная кристаллизация. При направленной кристаллизации из трехкомпонентного расплава может выделяться одна, две или три фазы. Состав расплава, находящегося в равновесии с двумя твердыми фазами, описывается котектической кривой, проекцию которой на треугольник составов запишем в виде $C_{2L}^* = F(C_{1L}^*)$. Распределение компонентов в расплаве описывается этой функцией в сочетании с уравнением

$$\frac{d \ln C_{1L}^*}{d \ln(1-g)} = k_1^{*\alpha} \varphi^\alpha + k_1^{*\beta} (1-\varphi^\alpha) - 1. \quad (9)$$

Таблица 4. Коэффициенты уравнения $k_{Ni,S} = a_i + b_i x_i$

| Номер образца | $k_{Ni}(x_S, x_{Ni}/(Ni+Fe))$ | | | | $k_S(x_S, x_{Ni}/(Ni+Fe))$ | | | |
|---------------|-------------------------------|--------|------------------|------------------|----------------------------|---------|------------------|------------------|
| | a_S | b_S | $a_{Ni/(Ni+Fe)}$ | $b_{Ni/(Ni+Fe)}$ | a_S | b_S | $a_{Ni/(Ni+Fe)}$ | $b_{Ni/(Ni+Fe)}$ |
| I | -0.4032 | 1.1851 | 0.1809 | -0.2538 | 2.2685 | -2.5857 | 0.9762 | 0.5995 |
| II | -0.2503 | 1.1093 | 0.3444 | -0.2367 | 2.5098 | -3.1232 | 0.8138 | 0.7076 |
| III | -1.4265 | 4.1253 | 0.9466 | -0.8886 | 2.5479 | -3.1467 | 0.7396 | 0.6742 |
| IV | -0.0794 | 1.6309 | 1.0673 | -0.5685 | 2.2852 | -2.5587 | 0.4869 | 0.8910 |
| V | -0.0913 | 1.9878 | 1.4526 | -0.7338 | 2.2491 | -2.5169 | 0.2892 | 0.9351 |
| VI | 0.5723 | 0.7939 | — | — | 2.046 | -2.0718 | — | — |

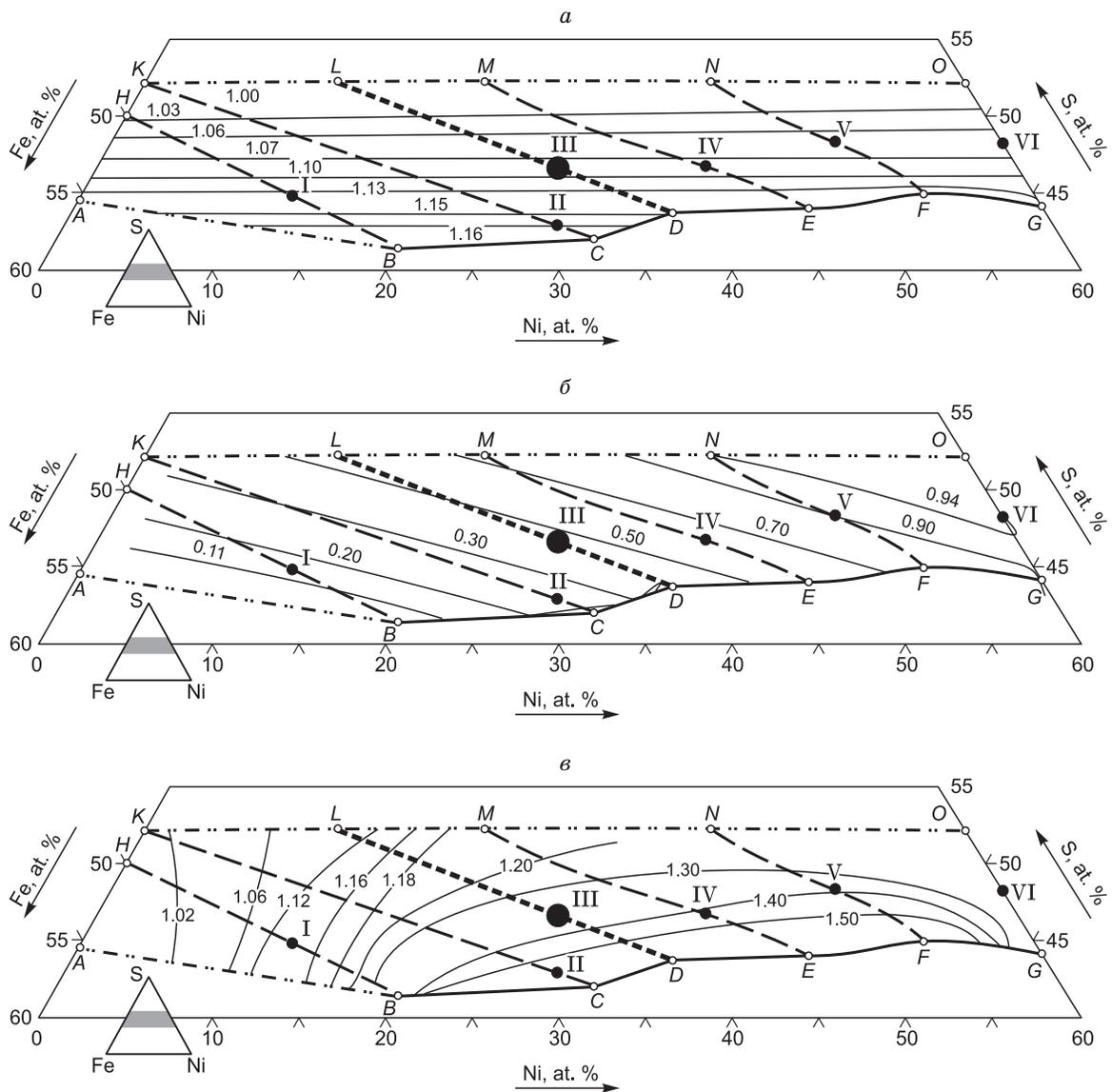


Рис. 10. Поле первичной кристаллизации *mss* в системе Fe–Ni–S с изолиниями коэффициентов распределения S (*a*), Ni (*б*) и Fe (*в*).

Точки I–VI соответствуют составам исходных образцов, *AB* — котектическая линия $L \rightarrow mss + tn$, *BCDEFG* — моновариантная линия $L + mss \rightarrow hzss$. Линии *IB*, *IC*, *IID*, *IVE*, *VF*, *VIG* показывают изменение составов расплавов при кристаллизации соответствующих образцов. Линии *IH*, *IK*, *III*, *IVM*, *VN*, *VI O* — экстраполированные участки траекторий изменения состава расплава при направленной кристаллизации. Цифрами обозначены изолинии k_S , k_{Ni} и k_{Fe} .

Долю фазы α в двухфазном образце можно найти по уравнению

$$\varphi^\alpha = \frac{C_{1L}^* (k_1^{*\beta} - 1) - C_{2L}^* (dC_{1L}^*/dC_{2L}^*) (k_2^{*\beta} - 1)}{C_{1L}^* (k_1^{*\beta} - k_1^{*\alpha}) - C_{2L}^* (dC_{1L}^*/dC_{2L}^*) (k_2^{*\beta} - k_2^{*\alpha})}. \quad (10)$$

Звездочками отмечены величины, характеризующие моновариантное равновесие. Для решения этой системы уравнений необходимо использовать функции $C_{1L}^* = F(C_{2L}^*)$ и $k_1^{*\alpha} = f_1^\alpha(C_{1L}^*, C_{2L}^*)$, $k_1^{*\beta} = f_1^\beta(C_{1L}^*, C_{2L}^*)$, $k_2^{*\alpha} = f_2^\alpha(C_{1L}^*, C_{2L}^*)$, $k_2^{*\beta} = f_2^\beta(C_{1L}^*, C_{2L}^*)$, задаваемые фазовой диаграммой. В результате решения получаются зависимости $C_{1L}^*(g)$ и $C_{2L}^*(g)$, описывающие изменение состава расплава при кристаллизации. Используя данные об изменении коэффициентов распределения вдоль моновариантной линии, можно построить кривые распределения компонентов в фазах α и β и определить изменение доли этих фаз в

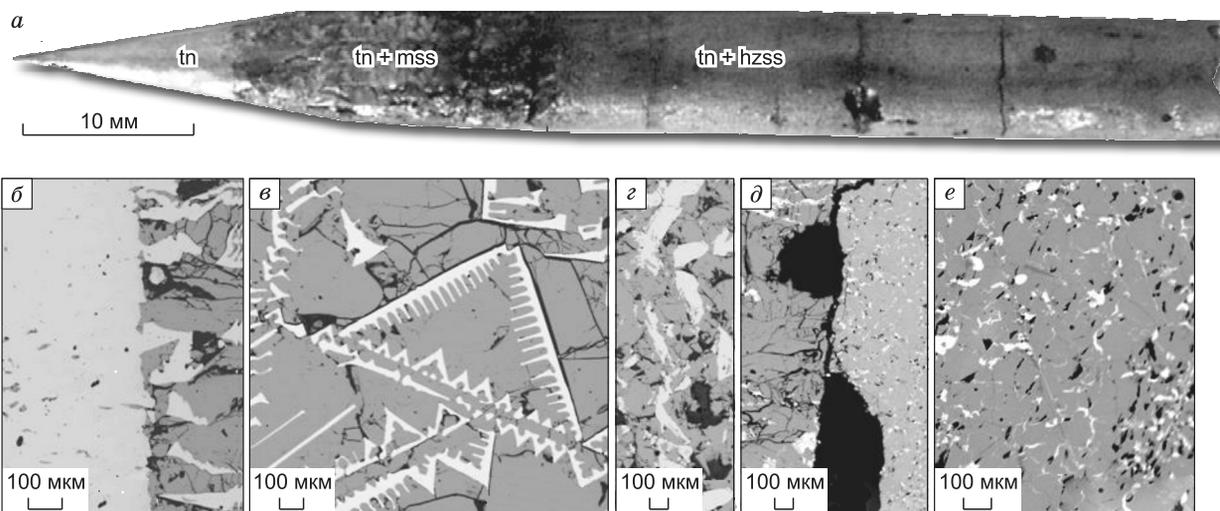


Рис. 11. Образец VII после направленной кристаллизации и последующего охлаждения.

a — фото слитка, на котором видны границы между первичными зонами: $tn / tn + mss / tn + hzss$, *б–e* — микрофотографии сечений: *б* — граница между tn (слева) и котектикой mss (серая матрица) + tn (светлые дендриты) (справа); *в, г* — дендритная и хлопьевидная формы выделения tn в эвтектике ($mss + tn$); *д* — граница между котектическими сплавами $mss + tn$ (слева) и ($hzss + tn$) (справа); *е* — продукты распада котектической смеси tn и $hzss$, включающие pn (серая матрица), tn (светлые включения разной генерации) и tr (темно-серые включения).

котектической смеси. При кристаллизации тройной эвтектики состав расплава равен среднему составу слитка, т. е. составы фаз постоянны и не зависят от g .

Рассмотрим пример двухфазной кристаллизации в системе Fe–Ni–S (обр. VII). Состав исходного расплава находится в области первичной кристаллизации тенита (см. табл. 2). В соответствии с диаграммой плавкости системы Fe–FeS–NiS–Ni [Sinyakova et al., 1999] в процессе направленной кристаллизации этого образца в слитке должна наблюдаться следующая последовательность выделения фаз: $tn / tn + mss / tn + hzss$. Она проявляется в изменении химического состава первичных фаз вдоль слитка. Реальная структура образца осложнена присутствием продуктов субсолидусного разложения первичных фаз при их охлаждении до комнатной температуры (рис. 11). Полученный слиток состоял из трех визуально различимых зон (см. рис. 11, *a*). Первая зона до $g \sim 0.06$ представляла собой матрицу тенита с включениями троилита (см. рис. 11, *б* — левая часть фото). Вероятнее всего, эти включения образовались в результате частичного распада тенита в субсолидусной области из-за ретроградного характера растворимости серы в тените. Граница между первой и второй зонами слитка показана на рис. 11, *б*. Вторая зона до $g \sim 0.5$ состояла из троилита с крупными включениями дендритов (см. рис. 11, *б, в*) или зерен (см. рис. 11, *г, д*) тенита. На рис. 11, *д* показана граница между второй и третьей зонами слитка. Третья зона образована из мелкодисперсной котектической смеси $tn + hzss$ (см. рис. 11, *д, е*). Первичный тенит представлен зернами размером до 40–50 мкм. При охлаждении $hzss$ образуется матрица пентландита с включениями зерен троилита размером до 20 мкм и тонких вытянутых включений тенита шириной до 10 мкм.

Изменение состава фаз при кристаллизации показано на рис. 12. В начале процесса кристаллизуется тенит, а сера отщесняется в расплав. На участке от $g \sim 0.05$ до ~ 0.56 протекает моновариантная котектическая реакция $L = mss + tn$. При этом tn обогащается Ni, а mss представляет собой пирротин с примесью Ni. В инвариантной точке при $g \sim 0.56$ протекает реакция $L + mss = hzss + tn$ и далее кристаллизуется котектика $hzss + tn$. Состав расплава в инвариантной точке равен Fe = 37.4, Ni = 22.4, S = 40.2 ат. %. Кривая изменения состава расплава заканчивается в точке бинарной эвтектики в системе Ni–S. В соответствии с этим при $g = 1$ содержание железа в металлической, сульфидной и жидкой фазах равно нулю.

Влияние фазовых реакций на кривые распределения. Моновариантные реакции. Очевидно, что вероятность того, что точка, соответствующая составу исходного расплава, принадлежит моновариантной линии, весьма мала. Пусть она находится в поле кристаллизации фазы α , тогда эта фаза образует первую зону слитка. Когда траектория расплава достигает моновариантной линии, происходит фазовая реакция, в результате которой образуется новая фаза β (рис. 13). При перитектической реакции фаза α растворяется в расплаве, а фаза β кристаллизуется из него. Так как при направленной кристаллизации

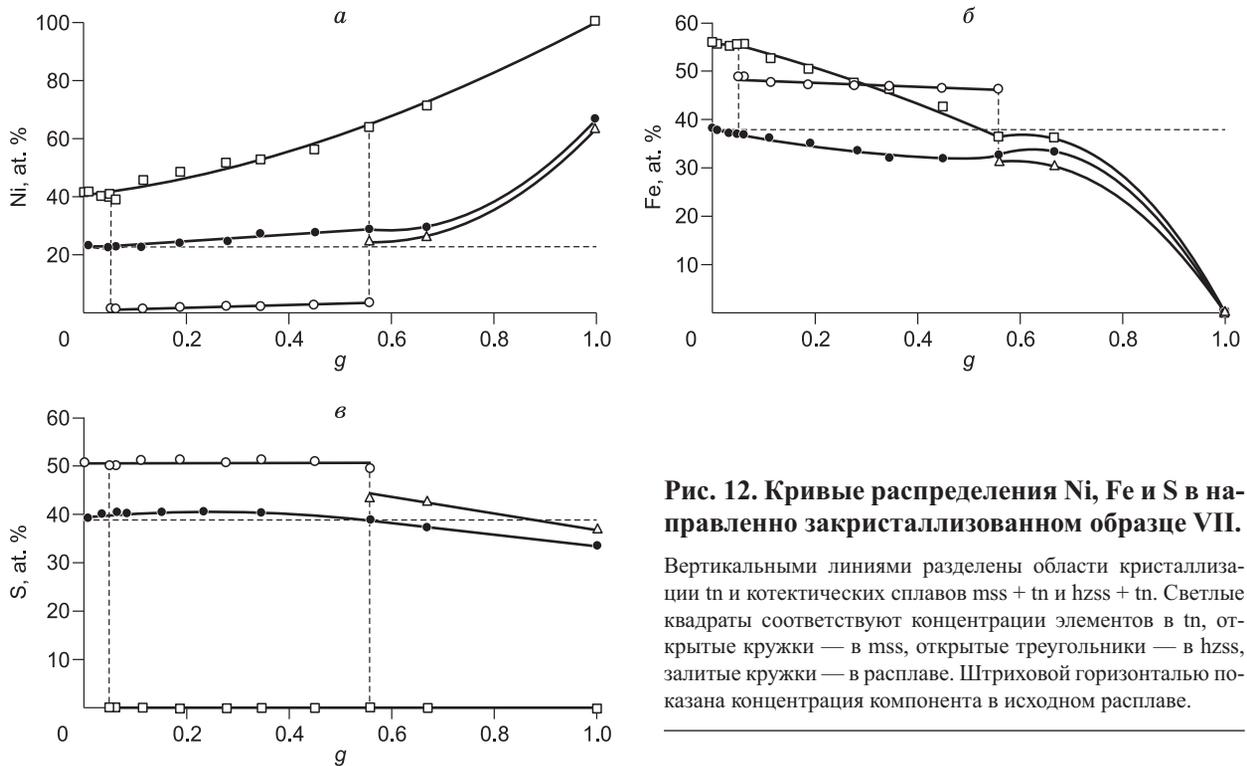


Рис. 12. Кривые распределения Ni, Fe и S в направленно закристаллизованном образце VII.

Вертикальными линиями разделены области кристаллизации tn и котектических сплавов mss + tn и hzss + tn. Светлые квадраты соответствуют концентрации элементов в tn, открытые кружки — в mss, открытые треугольники — в hzss, залитые кружки — в расплаве. Штриховой горизонтальной показана концентрация компонента в исходном расплаве.

фазовая реакция протекает на фронте кристаллизации, траектория расплава в точке на моновариантной линии претерпевает излом и из поля кристаллизации фазы α на поверхности ликвидуса переходит в поле кристаллизации фазы β , из которой и состоит вторая зона слитка. На рис. 14 показан обр. IX (см. табл. 2), состоящий из двух однофазных зон. В начальный период кристаллизации выделяется ross, вторая зона образца состоит из iss. Резкая граница между участками еще раз свидетельствует о реализации равновесного режима. Эта граница соответствует перитектической реакции, сопровождающейся скачкообразным изменением состава твердого образца и изломом на зависимости $C_L(g)$, как показано на рис. 15. Изображение траекторий состава расплава и веера коннод при кристаллизации твердых растворов ross и iss для этого образца показаны на рис. 16.

Известно, что эвтектическая складка на поверхности ликвидуса может перейти в перитектическую [Элерс, 1975] (рис. 17). На начальном участке кристаллизации траектория расплава проходит между составами фаз α и β , что соответствует эвтектической кристаллизации $L = \alpha + \beta$. В точке T коннода βL лежит на касательной к траектории, далее составы обеих фаз лежат по одну сторону от траектории расплава, т.е. протекает перитектическая реакция $L + \alpha = \beta$. До точки T траектория ab проходит вдоль эвтектической складки, в точке T траектория bc переходит в область кристаллизации фазы β .

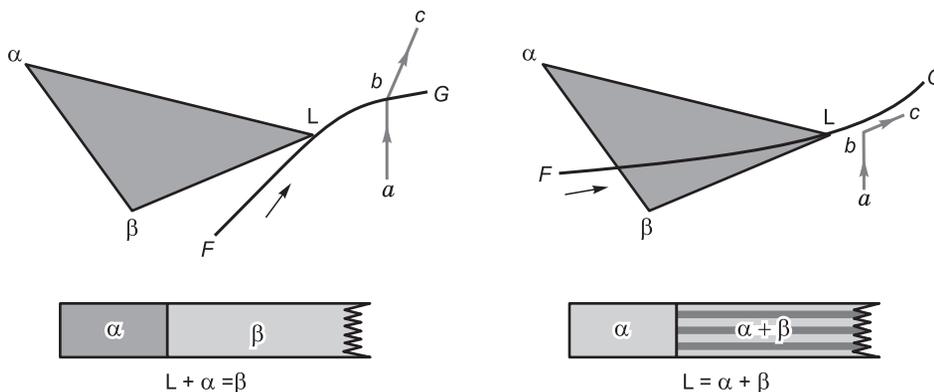


Рис. 13. Перитектическая и котектичная моновариантные линии (FG), коннодный треугольник $L\alpha\beta$, траектории состава расплава (abc) на поверхности ликвидуса и схемы первой и второй зон слитка, полученного направленной кристаллизацией.

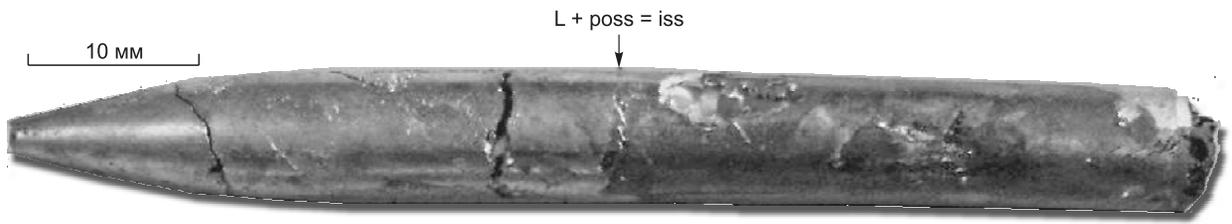


Рис. 14. Образец IX, полученный направленной кристаллизацией.

На границе между первым и вторым участками, отвечающими выделению poss и iss, протекает моновариантная реакция $L + poss = iss$.

Инвариантные реакции. Инвариантное равновесие $La\beta\gamma$ осуществляется между расплавом и тремя твердыми фазами. Инвариантной точке L на поверхности ликвидуса инцидентны три моновариантные линии $La\beta$, $La\gamma$ и $L\beta\gamma$. Вероятность попадания траектории состава расплава в инвариантную точку непосредственно из области кристаллизации одной из фаз пренебрежимо мала, и поэтому она может прийти в инвариантную точку только вдоль котектической линии. На рис. 18 показаны все возможные варианты траекторий в окрестности инвариантных точек на поверхности ликвидуса и зональное строение направленно-закристаллизованного образца. Граница между зонами отвечает инвариантной реакции.

На рис. 18.1 показан фрагмент фазовой диаграммы в окрестности точки тройной эвтектики E , соответствующей реакции $L = \alpha + \beta + \gamma$. В нее входят три котектических линии. Если траектория расплава попадает на одну из них, далее она движется вдоль этой линии и заканчивается в точке тройной эвтектики (линия aE). В слитке, полученном направленной кристаллизацией, будут присутствовать двухфазная зона $\alpha + \beta$ и трехфазная зона $\alpha + \beta + \gamma$.

На рис. 18.2—18.4 показаны возможные варианты диаграммы в окрестности перитектической точки P , соответствующей реакции $L + \alpha = \beta + \gamma$. В эту точку входят две линии и выходит одна, которая может быть котектической (см. рис. 18.2—18.3) или перитектической (см. рис. 18.4). В первом случае траектория состава расплава aPb после точки P идет вдоль котектической линии Pb (см. рис. 18.2—18.3). Полученный образец будет состоять из зон $\alpha + \beta$ и $\beta + \gamma$. В случае, показанном на рис. 18.4, траектория состава расплава движется вдоль отрезка aP , а затем переходит в поле кристаллизации фазы γ . В результате в образце присутствуют зоны $\alpha + \beta$ и γ .

На рис. 18.5—18.7 показаны варианты фрагмента фазовой диаграммы в окрестности инвариантной точки, соответствующей реакции $L + \alpha + \beta = \gamma$. В эту точку S входит одна линия, а выходит две. Траектория идет вдоль моновариантной котектической линии aS и далее продолжается вдоль котектической складки Sb (см. рис. 18.5—18.6) либо переходит в область однофазной кристаллизации γ (см. рис. 18.7). Соответствующие схемы зонального строения образцов показаны на рисунке.

Пример прохождения траектории расплава через инвариантную точку, соответствующий рис. 18.3, показан на рис. 19. Экспериментальные кривые распределения компонентов для этого примера приведены выше (см. рис. 12). Граница между второй и третьей зонами образца соответствует реакции $L + mss =$

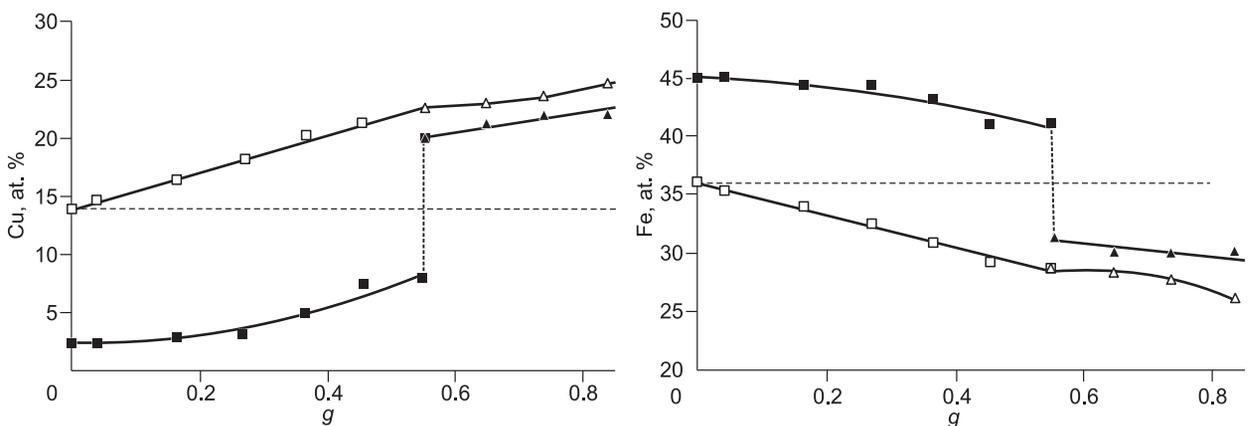


Рис. 15. Изменение концентрации меди и железа в твердом образце и в расплаве при направленной кристаллизации образца, показанного на рис. 14.

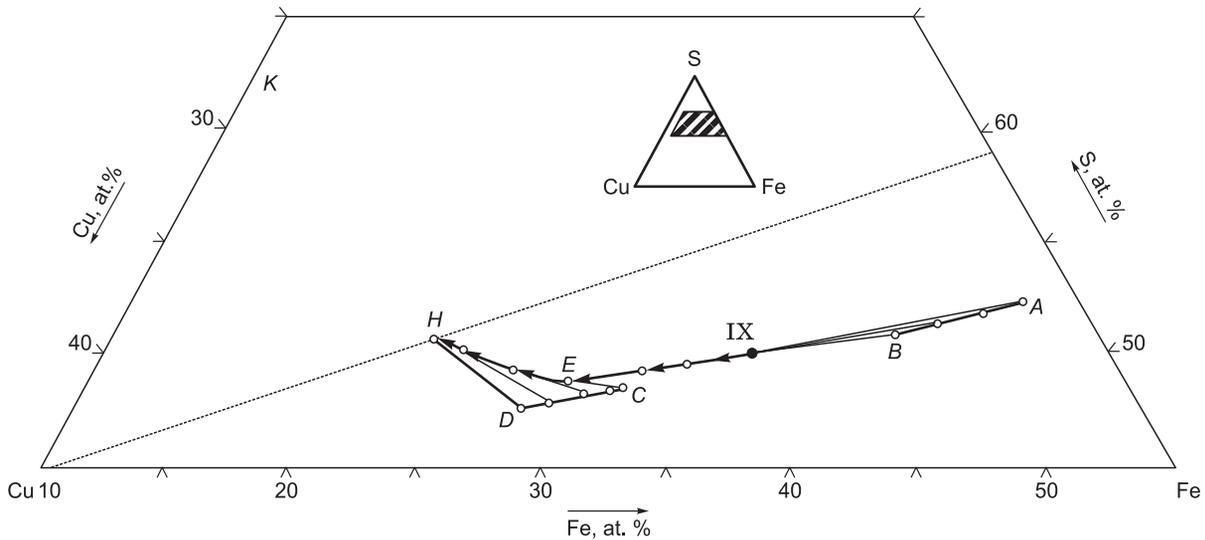


Рис. 16. Траектории изменения состава расплава и твердых растворов *ross* и *iss* при кристаллизации образца IX.

Пунктирной линией показана граница между гомогенным сульфидным расплавом и областью расслаивания жидкости на сульфидный расплав и раствор на основе жидкой серы, IX — исходный состав расплава исследованного образца, AB и CD — траектории изменения составов пирротинового и промежуточного твердых растворов, IXE и EH — соответствующие траектории изменения состава расплава при их кристаллизации. Сплошными тонкими линиями показана трансформация коннод в процессе кристаллизации образца.

= *hzss* + *tn*. Зона левее границы состоит из котектической смеси *mss* + *tn*, при переходе через инвариантную точку возникает другая котектическая зона *hzss* + *tn*. На рис. 19 показана трансформация коннодных треугольников в процессе фракционной кристаллизации. При инвариантной реакции конноды образуют трапецию *ABPC*, в вершинах которой лежат составы расплава и трех твердых растворов, находящихся в термодинамическом равновесии.

Виды первичной зональности. Последовательность зон в направленно-закристаллизованном образце зависит как от строения фазовой диаграммы, так и от состава исходного расплава. Одну и ту же последовательность фаз можно получить при кристаллизации образцов, составы которых заполняют некоторую область на фазовой диаграмме. Поэтому концентрационный треугольник разбивается на области, каждая из которых отвечает определенному виду зональности [Косяков, 1993, 1998].

Схема поверхности ликвидуса системы Fe–Ni–S показана на рис. 20. Линия $\text{Fe}_{0.48}\text{S}_{0.52}\text{—Ni}_{0.48}\text{S}_{0.52}$ соответствует максимальным температурам плавления моносульфидного твердого раствора, на рис. 20 она показана как линия FeS–NiS. Концентрационный треугольник разбивается этой линией на две части, которые удобно рассматривать как подсистемы Fe–FeS–NiS–Ni и FeS–NiS–S. Поверхность ликвидуса подсистемы Fe–FeS–NiS–Ni построена по экспериментальным данным [Косяков и др., 1996; Sinyakova et al., 1999]. На диаграмме присутствуют пять областей первичной кристаллизации фаз: $\delta\text{-Fe}$, *tn* — твердый Fe–Ni раствор со структурой $\gamma\text{-Fe}$, *mss* — моносульфидный твердый раствор, β_1 — твердый раствор на основе Ni_3S_2 и β_2 — твердый раствор на основе Ni_4S_3 . Отметим, что фазы β_1 и β_2 близки по составу, их существование на-

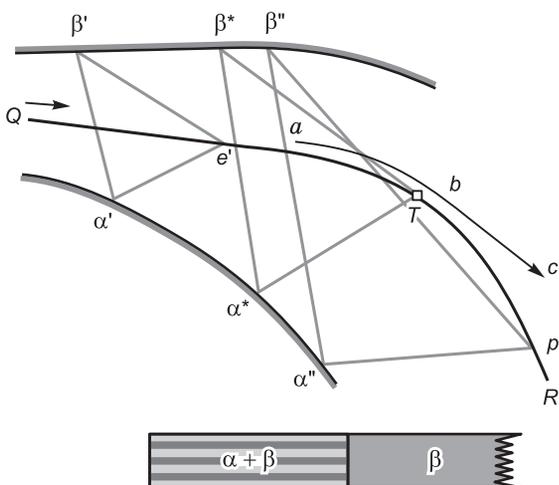


Рис. 17. Схема перехода эвтектической складки QT в перитектическую TR, траектория изменения состава расплава *abc* в окрестности точки перехода T.

Показаны коннодные треугольники $e'\alpha'\beta'$ и $p''\alpha''\beta''$ на эвтектическом и перитектическом участках соответственно и в переходной точке $T\alpha^*\beta^*$.

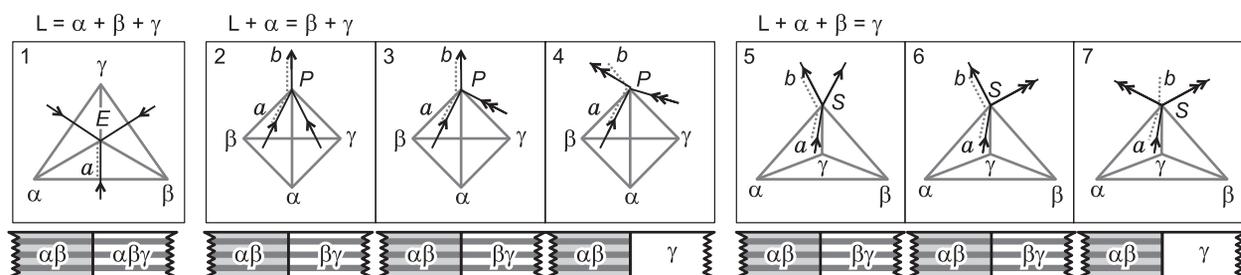


Рис. 18. Инвариантные фигуры, моновариантные линии в окрестности инвариантных точек на поверхности ликвидуса и схемы зон в образцах, полученных направленной кристаллизацией в случае, когда траектория расплава проходит через инвариантную точку.

Простыми и двойными стрелками показаны котектические и перитектические линии на поверхности ликвидуса. aE , aPb и aSb — траектории состава расплава. 1—7 — пояснения в тексте.

давно доказано для бинарной системы Ni–S [Kitakaze, Sugaki, 2001]. Положение полей первичной кристаллизации этих фаз в тройной системе неизвестно, поэтому их часто объединяют в единое поле кристаллизации [Sinyakova et al., 1999; Raghavan, 2004a], которое в работе [Федорова, Сияякова, 1993] обозначено как $hzss$. Такое упрощенное представление поверхности ликвидуса использовано на рис. 19. На рис. 20 схематично показаны поля кристаллизации обеих фаз β_1 и β_2 . Граница между областями кристаллизации этих фаз показана линией Rp_2 . Отметим, что на отрезке PR , ограничивающем область кристаллизации mss , имеется точка M с максимальной температурой [Косяков, Сияякова, 2004, 2005]. Состав инвариантной точки P был оценен в работе [Sinyakova et al., 1999], позднее координаты точки P были уточнены [Сияякова, 2007].

Выше отмечено, что траектория расплава заканчивается в точке с минимальной температурой вдоль пути кристаллизации. В области составов Fe–FeS–NiS–Ni все траектории заканчиваются в точке e_2 бинарной эвтектики $L + Ni + \beta_1$. Эта область на рис. 20 разделена на 9 участков, каждый из которых отвечает определенной последовательности выделения фаз при направленной кристаллизации образца, состав которого находится внутри этого участка. Например, состав образца, показанного на рис. 11, принадлежит участку 3. Поэтому первая зона образца должна состоять из тенита tn , вторая зона — из котектики $tn + mss$, а третья зона — из котектики $hzss (\beta_1) + tn$. Именно такая последовательность получена в эксперименте по направленной кристаллизации. Таким образом, в рассматриваемой подсистеме возможно 9 типов первичной зональности образцов, полученных фракционной кристаллизацией расплава.

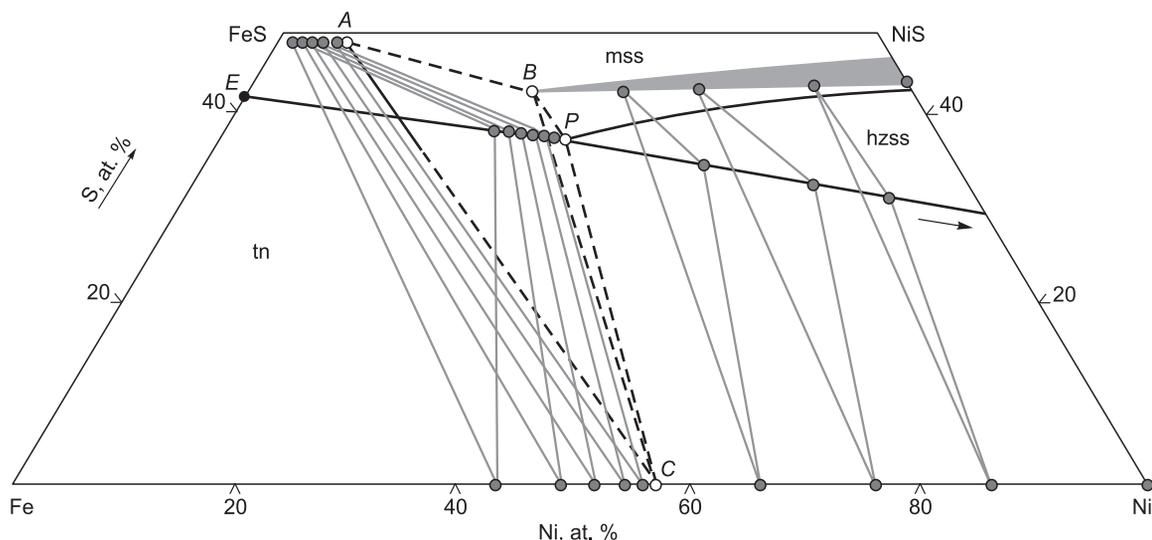


Рис. 19. Фазовая диаграмма системы Fe–FeS–NiS–Ni, на которой показана трансформация коннодных треугольников при протекании моновариантных реакций $L = tn + mss$ и $L = tn + hzss$.

Штриховые линии $ABPC$ соответствуют инвариантной реакции $L + mss = hzss + tn$. Коннодные треугольники показаны по данным направленной кристаллизации образца, показанного на рис. 11.

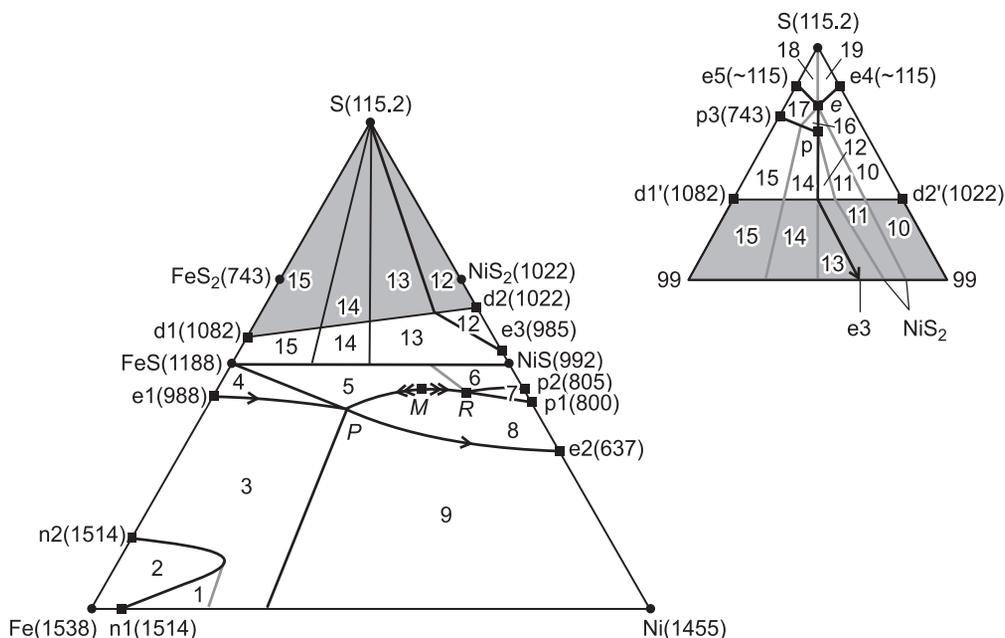


Рис. 20. Схема разбиения симплекса фазовой диаграммы на области с разной зональностью образцов:

1) $tn / \delta / tn / tn + mss / \beta_1 + hzss$; 2) $\delta / tn / tn + mss / \beta_1 + hzss$; 3) $tn / tn + mss / \beta_1 + hzss$; 4) $mss / mss + tn / \beta_1 + tn$; 5) $mss / \beta_1 / \beta_1 + tn$; 6) $mss / \beta_2 / \beta_1 / \beta_1 + tn$; 7) $\beta_2 / \beta_1 / \beta_1 + tn$; 8) $\beta_1 / \beta_1 + tn$; 9) $tn / \beta_1 + tn$; 10) $vs / vs + S / vs + py + S$; 11) $vs / vs + py / vs + py + S$; 12) $vs / vs + mss / vs + py / vs + py + S$; 13) $mss / vs + mss / vs + py / vs + py + S$; 14) $mss / py / vs + py / vs + py + S$; 15) $mss / py / py + S / vs + py + S$; 16) $py / py + vs / vs + py + S$; 17) $py / py + S / vs + py + S$; 18) $S / py + S / vs + py + S$; 19) $S / vs + S / vs + py + S$. Затенена область расслаивания расплава на две жидких фазы: сульфидный расплав L' и раствор сульфидов в жидкой сере L'' . Увеличенный фрагмент показывает область, богатую серой. Цифры в скобках — температура ($^{\circ}C$).

Поверхность ликвидуса подсистемы FeS–NiS–S схематично построена в настоящей работе на основе данных о системах Fe–S, Ni–S [Binary..., 1992] и по изотермическим сечениям диаграммы Fe–Ni–S, построенным Куллерудом [Kullerud et al., 1969]. Она состоит из областей первичной кристаллизации mss , py , vs , S (мы не рассматриваем области кристаллизации разных кристаллических модификаций серы). Кроме того, в этой области присутствует обширное поле двухфазной жидкости $L' + L''$. Все траектории расплава в этой области диаграммы заканчиваются в точке e тройной эвтектики $L_2 + py + vs$. Эта часть концентрационного треугольника разделена на 10 участков с разной последовательностью выделения фаз при кристаллизации. Таким образом, в системе Fe–Ni–S могут реализоваться 19 типов первичной зональности при фракционной кристаллизации расплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведем обобщение описанных выше результатов и оценим возможность их применения к системам большей компонентности, в том числе и к процессам затвердевания многокомпонентных сульфидных магм.

Закономерности первичной зональности. Проведенный анализ позволяет сформулировать основные закономерности квазиравновесной фракционной кристаллизации трехкомпонентных расплавов⁷, имеющие значение для моделирования затвердевания сульфидных магм.

- Исходный состав расплава, вероятнее всего, принадлежит области первичной кристаллизации одной из фаз.

- Траектория состава расплава на поверхности ликвидуса начинается в точке исходного состава и последовательно проходит через элементы поверхности ликвидуса фазовой диаграммы: бивариантные поля, моновариантные линии, инвариантные точки. Траектории изменения состава твердых фаз расположены на сопряженных элементах поверхности солидуса.

⁷Здесь не рассматриваются случаи расслаивания расплава и кристаллизации твердых растворов в окрестности стационарных точек на поверхности ликвидуса: точек максимума, минимума и седловых точек. Эти случаи рассмотрены в [Fedorov, 2005].

- Каждому из отрезков траектории расплава соответствует зона в закристаллизованном образце, состоящая из одной, двух или трех фаз. Количество фаз в соседних зонах совпадает или отличается на единицу.

- При переходе от одного участка к другому траектория расплава претерпевает излом, а зависимость среднего состава образца изменяется скачкообразно.

- Траектории состава тройного расплава могут принадлежать только полям первичной кристаллизации или моновариантным линиям двухфазной котектической кристаллизации.

- Траектория заканчивается в точке вдоль пути кристаллизации, соответствующей составу расплава с минимальной температурой кристаллизации.

- Диаграмма плавкости однозначно определяет все возможные типы первичной (химической) зональности при квазиравновесной фракционной кристаллизации. В сочетании с субсолидусной диаграммой она определяет все возможные типы вторичной (минеральной) зональности.

- Выделенная на концентрационном симплексе область возможных составов сульфидных магм в рамках принятой модельной химической системы определяет возможные типы зональности медно-никелевых месторождений.

- Из проведенного анализа следует возможность реализации разных вариантов зональности при небольшом изменении состава исходного расплава. Так, при переходе через границу $x_S = 0.52$ в системе Fe–Ni–S траектории состава расплава кардинально изменяются. Поэтому область возможных составов сульфидных руд может разделяться на подобласти, каждой из которых должна соответствовать своя последовательность выделения фаз из расплава при фракционной кристаллизации.

Аналогичные закономерности должны соблюдаться и для систем из большего числа компонентов.

Применение результатов к экспериментальному моделированию фракционирования сульфидных расплавов. Экспериментальные результаты по фракционной кристаллизации, приведенные в настоящей работе, а также в работах [Косяков, Синякова, 2004, 2005; Синякова, Косяков, 2009], согласуются с проведенным теоретическим анализом. Наблюдаемая в образцах первичная зональность соответствует диаграммам плавкости систем Fe–Ni–S и Cu–Fe–S. Отметим, что состав первичных твердых растворов, полученных при однофазной или при котектической кристаллизации, закономерно изменяется в процессе фракционирования. Эти закономерности вытекают из результатов химического анализа образцов.

Следует отметить, что после образования рудного тела возможны смещения его частей относительно друг друга в результате тектонических деформаций или по другим причинам [Налдретт, 1984; Дистлер и др., 1988]. Так, в рудах месторождения Фалконбридж отношение $Cu/(Cu + Ni)$ соответствует лишь начальной стадии фракционной кристаллизации [Налдретт, 1984]. В этом случае предметом исследования специалистов могут оказаться лишь фрагменты закристаллизованного рудного массива, исследование которых может не соответствовать некоторым из сформулированных выше закономерностей фракционной кристаллизации. Еще одной причиной кажущегося нарушения таких закономерностей могут быть малые размеры некоторых зон, особенно соответствующих конечным стадиям кристаллизации. Если такие зоны существуют, но не обнаружены или не включены в описание рудного тела, интерпретация минералогических данных с позиций фракционной кристаллизации может быть существенно затруднена.

О вторичной зональности образцов. Наблюдаемая минеральная зональность закристаллизованного образца, как правило, не совпадает с его первичной (химической) зональностью. Это обусловлено процессами твердофазной трансформации первичных фаз при охлаждении. Из-за зависимости механизмов твердофазного распада от состава твердого раствора вторичная зональность обычно сложнее первичной зональности, так как процессы распада часто приводят к увеличению числа зон в образце. Поэтому реальная минералогическая зональность образца отражает не только процессы фракционной кристаллизации, но и последующие твердофазные превращения. Это обстоятельство также необходимо иметь в виду при интерпретации минералогических данных.

О поведении систем большей компонентности при фракционной кристаллизации. Проведенный в настоящей работе анализ позволил рассмотреть основные особенности распределения фаз и компонентов при квазиравновесной фракционной кристаллизации трехкомпонентных расплавов. Отметим, что результаты кристаллизации расплавов в системах Fe–Ni–S и Cu–Fe–S можно рассматривать как первое приближение к описанию кристаллизации богатых никелем или богатых медью сульфидных руд. Для более полного понимания процессов затвердевания типичных сульфидных медно-никелевых магм необходим анализ поведения системы Cu–Fe–Ni–S. К сожалению, как упоминалось выше, данные по фазовой диаграмме этой системы пока недостаточны для надежного прогноза результатов квазиравновесной фракционной кристаллизации. Наиболее быстрый способ исследования при дефиците информации — проведение имитационных экспериментов по квазиравновесной направленной кристаллизации синтетических сульфидных магматических расплавов [Синякова, Косяков, 2007]. Отметим, что данные

по зональности образцов и распределению компонентов по их объему дают надежные сведения о фазовой диаграмме модельной системы и количественные характеристики фазовых отношений в ней. Такой подход особенно эффективен для многокомпонентных систем, экспериментальные данные по которым всегда дефицитны, а прогнозы обычно основаны на использовании сильно упрощенных моделей.

Об ограничениях и дополнительных возможностях описанного подхода. Изложенные выше результаты согласуются с рядом важных особенностей распределения фаз и элементов в рудных телах сульфидных медно-никелевых месторождений. Используемая модель фракционной кристаллизации основана на использовании допущений о квазиравновесности процесса и консервативности кристаллизационной системы. Для проверки первого допущения были оценены критерии Пекле в лабораторных экспериментах и при затвердевании магматических расплавов с использованием приведенных в литературе расчетных данных о скоростях кристаллизации интрузивов [Черепанов и др., 2005]. Оказалось, что полученные значения критериев близки по величине. Поэтому можно ожидать, что затвердевание сульфидных магм протекает в условиях, не очень далеких от равновесных. Об этом же свидетельствуют близкие значения коэффициентов распределения макрокомпонентов и примесей, определенных при обработке данных об их распределении в рудах и измеренных в лабораторных экспериментах. Так, коэффициент распределения меди между *mss* и расплавом, измеренный для руд месторождения Садбери, равен 0.15 [Li, Naldrett, 1994], в то время как экспериментальные значения в зависимости от состава расплава лежат в интервале 0.1—0.3 [Barnes et al., 2006]. И, наконец, в пользу реализации близкого к равновесному режима кристаллизации сульфидных магм свидетельствуют малые толщины переходной прослойки между соседними зонами рудного тела по сравнению с размером зоны. Поэтому можно полагать, что минеральный и химический состав при переходе от зоны к зоне изменяется практически скачкообразно, как это наблюдалось в лабораторных экспериментах. Подобное поведение относится не только к макрокомпонентам, но и к примесям ЭПГ [Дистлер, 1994].

Представление о консервативности кристаллизационной системы означает, что в процессе кристаллизации в расплав не добавляются или из него не выводятся основные компоненты и примеси. Идеальной системой, соответствующей этим представлениям, является интрузивная полость, заполненная расплавом и не сообщающаяся с внешней средой. В действительности могут реализоваться более сложные варианты, связанные с присутствием дополнительных источников или стоков компонентов. Отметим, что даже в этом случае остаются в силе основные причины, приводящие к зональности затвердевшей сульфидной массы. Однако при этом уравнение материального баланса в виде (1) уже не должно соблюдаться и отклонения от него будут нарастать с увеличением мощности источника или стока компонента. Уравнения для описания фракционирования многокомпонентных расплавов в системах с источниками и стоками компонентов приведены в [Kosyakov, 2000].

Выше говорилось о принципиальной неприменимости уравнения Рэлея для описания кристаллизации многокомпонентных расплавов. Тем не менее ряд авторов получал правдоподобное описание фракционирования элементов при кристаллизации *mss* из расплава в системе Cu–Fe–Ni–S при использовании этого уравнения. Этот результат мог получиться при стечении следующих обстоятельств. Во-первых, авторы рассматривали кристаллизацию начального участка однофазного образца, в процессе которой изменение состава расплава не очень велико и коэффициенты распределения компонентов изменяются в небольших пределах. Так, на рис. 10, *a* равновесный коэффициент распределения серы изменяется от 1 до 1.15. Кроме того, возможен случай, когда коэффициент распределения одного из компонентов почти постоянен вдоль пути кристаллизации. Из рис. 10, *б* видно, что k_{Ni} может изменяться в пределах от 0.1 до > 0.9 , но траектории изменения состава расплава почти совпадают с изолиниями коэффициента распределения. Отметим, что для описания поведения железа (см. рис. 10, *в*) эти приближения неприменимы.

Из сказанного выше очевидна важность детального исследования распределения основных рудообразующих компонентов и фаз в объеме рудного тела с последующим построением его «химического и фазового томографических портретов». Они отражают результаты «природного эксперимента», который мы видим и можем изучать, но точные условия проведения которого нам неизвестны. Для интерпретации данных «природного эксперимента» мы вынуждены использовать те или иные модели, основанные на определенной системе допущений. Гипотеза о фракционной кристаллизации, по-видимому, является наиболее подходящей для объяснения первичной (химической) зональности рудных тел. На первый взгляд, вся необходимая информация для ее применения содержится в упомянутом выше химическом томографическом портрете. Действительно, если использовать эту гипотезу в сочетании с предположением о консервативности кристаллизационной системы и реализации квазиравновесного режима, по такому портрету можно восстановить историю затвердевания рудного тела, т.е. построить изолинии *g*, определить значения этой величины при переходе от одной зоны к другой, сопоставить эти значения с изоконцентрами в рудном теле, построить изоконцентраты для описания эволюции состава магмы при затвердевании, а также, при наличии дополнительной информации, построить изолинии тем-

ператур затвердевания вдоль объема рудного тела⁸. Однако надежность воссозданной таким образом истории фракционного затвердевания магматического расплава определяется правильностью модели. Заключение об ее адекватности невозможно без знания взаимосвязи между фазовой диаграммой и закономерностями процесса фракционирования и без экспериментального подтверждения этих закономерностей. Именно этому посвящена настоящая работа. Вопросы о формировании «фазового портрета» рудного тела остались за пределами этой статьи. Мы планируем рассмотреть их в одном из следующих сообщений. Это же можно сказать и о закономерностях примесной зональности, имеющей особое значение для сульфидных медно-никелевых месторождений, которые частично рассмотрены нами в работах [Синякова, Косяков, 2007, 2009; Косяков, Синякова, 2010].

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 09-05-00357-а, 12-05-00099-а и гранта Отделения наук о Земле № ОНЗ-2.1.

ЛИТЕРАТУРА

Алабужев Б.А. Установка дифференциального и производного термического анализа // Экспериментальные исследования по минералогии (1968—1969 гг.). Новосибирск, ИГиГ СО АН СССР, 1969, 168 с.

Арискин А.А., Френкель М.Я. Моделирование фракционной кристаллизации основных силикатных расплавов на ЭВМ // Геохимия, 1982 (3), с. 338—356.

Арискин А.А., Бармина Г.С. Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. М., Наука, МАИК «Наука/Интерпериодика», 2000, 363 с.

Багдасаров Х.С. Физико-химические основы высокотемпературной кристаллизации и методы выращивания монокристаллов // Итоги науки и техники. М., ВИНТИ, 1987, т. 21. с. 1—140.

Борисов В.Т. Теория двухфазной зоны металлического слитка. М., Металлургия, 1987, 224 с.

Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов. М., Мир, 1967, 159 с.

Вигдорович В.Н., Вольпян А.Е., Курдюмов Г.М. Направленная кристаллизация и физико-химический анализ. М., Химия, 1976, 200 с.

Вильке К.-Т. Методы выращивания кристаллов. Л., Недра, 1968, 423 с.

Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М., Мир, 1981, 575 с.

Генкин А.Д., Дистлер В.В., Гладышев Г.Д., Филимонова А.А., Евстигнеева Т.Л., Коваленкер В.А., Лапутина И.П., Смирнов А.В., Гроховская Т.Л. Сульфидные медно-никелевые руды Норильских месторождений. М., Наука, 1981, 234 с.

Глазов В.М., Земсков В.С. Физико-химические основы легирования полупроводников. М., Наука, 1967, 371 с.

Годлевский М.Н., Лихачев А.П. Условия зарождения и кристаллизации рудоносных магм, формирующих медно-никелевые месторождения // Основные параметры процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск, Наука, 1979, т. 1, с. 109—118.

Горелецкий В.И., Гринев Б.В., Заславский Б.Г., Смирнов Н.Н., Суздаль В.С. Рост кристаллов. Галогениды щелочных металлов. Харьков, Акта, 2002, 536 с.

Дистлер В.В. Платиновая минерализация Норильских месторождений / Геология и генезис месторождений платиновых металлов. М., Наука, 1994, с. 7—35.

Дистлер В.В., Генкин А.Д., Филимонова А.А., Хитров В.Г., Лапутина И.П. Зональность медно-никелевых руд Талнахского и Октябрьского месторождений // Геология рудных месторождений, 1975 (2), с. 16—27.

Дистлер В.В., Смирнов А.В., Гроховская Т.Л., Филимонова А.А., Муравицкая Г.Н. Стратификация, скрытая расслоенность и условия образования дифференцированных трапповых интрузий // Условия образования магматических рудных месторождений. М., Наука, 1979, с. 211—269.

Дистлер В.В., Гроховская Т.Л., Евстигнеева Т.Л., Служенкин С.Ф., Филимонова А.А., Дюжиков О.А., Лапутина И.П. Петрология сульфидного магматического рудообразования. М., Наука, 1988, 230 с.

Добрецов Н.Л., Борисенко А.С., Изох А.Э., Жмодик С.М. Термохимическая модель пермотриасовых мантийных плюмов Евразии как основа для выявления закономерностей формирования и прогноза медно-никелевых, благородно- и редкометалльных месторождений // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (9), с. 1159—1187.

⁸ Следует отметить, что масса магматического расплава может начать затвердевать одновременно из нескольких центров на стенках интрузивной полости. Это должно приводить к сложным формам зональности, которые наблюдаются во многих рудных телах [Генкин и др., 1981; Naldrett, 2004].

Додин Д.А. Металлогения Таймыро-Норильского региона (север Центральной Сибири). СПб., Наука, 2002, 822 с.

Золотухин В.В., Рябов В.В., Васильев Ю.Р., Шатков В.А. Петрология Талнахской рудоносной дифференцированной трапповой интрузии. Новосибирск, Наука, 1975, 436 с. (Труды СО АН СССР, вып. 186).

Исаенко Л.И., Киргинцев А.Н., Шарапов В.Н. Механизм направленной кристаллизации при дифференциации магмы в камере // Геология и геофизика, 1976 (8), с. 120—128.

Киргинцев А.Н., Косяков В.И. Применение направленной кристаллизации для построения линии солидуса в системе $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ // Изв. АН СССР, Сер. Хим. наук, 1968, вып. 19, с. 2208—2214.

Киргинцев А.Н., Алой А.С., Косяков В.И. Направленная кристаллизация твердых растворов $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3$ с примесями нитратов рубидия и цезия // Радиохимия, 1970, т. 12 (5), с. 743—745.

Киргинцев А.Н., Исаенко Л.И., Исаенко В.А. Распределение примеси при направленной кристаллизации. Новосибирск, Наука, 1977, 256 с.

Косяков В.И. Консервативная направленная кристаллизация двухкомпонентных расплавов // Изв. АН СССР, Серия химических наук, 1975, № 2, вып. 1, с. 25—44.

Косяков В.И. Направленная кристаллизация в системах с фазами постоянного состава // Сибирский хим. журнал, 1993, Вып. 3. с. 56—61.

Косяков В.И. Возможности использования направленной кристаллизации для решения задач петрологии // Геология и геофизика, 1998, т. 39 (9), с. 66—77.

Косяков В.И. Топологический анализ диаграммы плавкости системы Cu--Fe--S // Журнал неорганической химии, 2008, т. 53 (6), с. 1020—1026.

Косяков В.И., Киргинцев А.Н. Уравнения кривых распределения при направленной кристаллизации с учетом концентрационной зависимости коэффициента распределения // Журн. физ. химии, 1970, т. 44 (7), с. 1646—1650.

Косяков В.И., Снякова Е.Ф. Исследование моновариантной перитектической реакции в трехкомпонентной системе Fe--Ni--S методом направленной кристаллизации // Журнал неорганической химии, 2004, т. 49 (10), с. 1070—1075.

Косяков В.И., Снякова Е.Ф. Направленная кристаллизация железо-никелевых сульфидных расплавов в области образования моносульфидного твердого раствора // Геохимия, 2005, № 4, с. 415—428.

Косяков В.И., Цветков Е.Г. Формирование фазового состава неравновесных образцов, полученных при быстром затвердевании оксидных расплавов // Изв. РАН, Серия физическая, 2009, т. 73 (8), с. 1208—1210.

Косяков В.И., Снякова Е.Ф. Первичная, вторичная и примесная зональность медно-никелевых руд при фракционной кристаллизации сульфидных расплавов // Докл. РАН, 2010, т. 432 (6), с. 805—810.

Косяков В.И., Кудрин В.Д., Яушева Л.В., Киргинцев А.Н. Распределение примесей в конечном слитке при направленной кристаллизации неперемешиваемого расплава // Изв. АН СССР, Сер. хим. наук, 1972, вып. 2, с. 40—47.

Косяков В.И., Буждан Я.М., Шестаков В.А. Термодинамический анализ квазиравновесной направленной кристаллизации многокомпонентных расплавов // Неформальные математические модели в химической термодинамике. Новосибирск, Наука, 1991, с. 130—153.

Косяков В.И., Краева А.Г., Федорова Ж.Н., Снякова Е.Ф. Топологический анализ эволюции фазовых равновесий в системе Fe--Ni--S в области $x_S \leq 0,5$ при понижении температуры // Геология и геофизика, 1996, т. 37 (12), с. 7—17.

Косяков В.И., Снякова Е.Ф., Ненашев Б.Г. О механизме образования пентландита в системе Fe--Ni--S // Докл. АН, 2001, т. 381 (6), с. 814—817.

Кристаллизация из расплавов / Под ред. К. Хайна, Э. Бурига. М., Металлургия, 1987, 320 с.

Лихачев А.П. Генетические модели сульфидно-никеленосных формаций в связи с другими эндогенными формациями / Рудообразование и генетические модели эндогенных рудных формаций. Новосибирск, Наука, 1988, с. 158—172.

Лодис Р. Рост монокристаллов. М., Мир, 1974, 540 с.

Минералы. Справочник. Диаграммы фазовых равновесий. Вып. 1. Фазовые равновесия, важные для природного минералообразования. М., Наука, 1974, 514 с.

Мюллер Г. Выращивание кристаллов из расплава. Конвекция и неоднородности. М., Мир, 1991, 143 с.

Налдретт А.Дж. Сульфидные никелевые месторождения: классификация, состав, генезис // Генезис рудных месторождений. М., Мир, 1984, т. 2, 405 с.

Перегаедова А.В., Федорова Ж.Н., Синякова Е.Ф. Физико-химические условия образования пентландита в медьсодержащих сульфидных парагенезисах (по экспериментальным данным) // Геология и геофизика, 1995, т. 36 (3), с. 98—105.

Пилюян Г.О. Введение в теорию термического анализа. М., Наука, 1964, 231 с.

Пфанн В.Дж. Зонная плавка. Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии. М., 1960, 272 с.

Рост кристаллов. Теория роста и методы выращивания кристаллов / Ред. К. Гудман. М., Мир, 1977, т. 1, 362 с.

Рябов В.В., Шевко А.Я., Гора М.П. Магматические образования Норильского района. т. 1. Петрология траппов. Новосибирск, Изд-во Нонпарель, 2001, 408 с.

Синякова Е.Ф. Процессы минералообразования в системе Fe–Ni–S с примесями платиновых металлов (по экспериментальным данным): Автореф. дис. ... д.г.-м.н. Новосибирск, ИГМ СО РАН, 2007, 33 с.

Синякова Е.Ф., Косяков В.И. Фазовые соотношения и фугитивность серы в системе Fe–FeS–NiS–Ni при температуре 900 °С // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (7), с. 838—849.

Синякова Е.Ф., Косяков В.И. Экспериментальное моделирование зональности сульфидных медно-никелевых руд // Докл. РАН, 2007, т. 417, № 4, с. 522—527.

Синякова Е.Ф., Косяков В.И. Экспериментальное моделирование зональности богатых медью сульфидных руд медно-никелевых месторождений // Докл. РАН, 2009, т. 426 (5), с. 668—673.

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. 1364—1369.

Синякова Е.Ф., Косяков В.И., Ненашев Б.Г. Коэффициенты распределения родия между расплавом и моносульфидным твердым раствором при направленной кристаллизации расплава в системе Fe–FeS–NiS–Ni // Докл. РАН, 2004, т. 396 (5), с. 670—674.

Спиридонов Э.М. Рудно-магматические системы Норильского рудного поля // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (9), с. 1379—1395.

Теория и практика выращивания кристаллов / Ред. Дж.Дж. Гилман. М., Металлургия, 1968, 582 с.

Тёрмонд. Управление составом полупроводников методами кристаллизации // Полупроводники / Ред. Н.Б. Хенней. М., Изд-во иностр. лит., 1962, 667 с.

Тиллер В.А. Теория и практика выращивания кристаллов. М., Металлургиздат, 1968, 294 с.

Тэйлор Л.А., Ли Я. Включения сульфидов в алмазах не являются моносульфидным твердым раствором // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (12), с. 1547—1559.

Федоров П.П. Применение третьего закона термодинамики к диаграммам состояния // Журн. неорганической химии, 2010, № 11, с. 1825—1844.

Федорова Ж.Н., Синякова Е.Ф. Экспериментальное исследование физико-химических условий образования пентландита // Геология и геофизика, 1993, т. 34 (2), с. 84—92.

Флемингс М. Процессы затвердевания. М., Мир, 1977, 423 с.

Чалмерс Б. Теория затвердевания. М., Металлургия, 1968, 120 с.

Черепанов А.Н., Черепанова В.К., Шарапов В.Н. О возможной роли термоконцентрационной конвекции при фракционировании компонентов в базитовых интрузивах // Докл. РАН, 2005, т. 404 (4), с. 542—546.

Шарапов В.Н., Черепанов А.Н. Динамика дифференциации магм. Новосибирск, Наука, 1986, 188 с.

Шарапов В.Н., Исаенко Л.И., Киргинцев А.Н. Физические условия разделения компонентов при направленной кристаллизации магмы в камере // Геология и геофизика, 1976 (10), с. 91—103.

Шарапов В.Н., Черепанов А.Н., Попов В.Н. Термодинамические условия развития и вырождения структурных фаций магматических тел // Геология и геофизика, 1995, т. 36 (12), с. 80—98.

Шарапов В.Н., Акимцев В.А., Доровский В.Н., Перепечко Ю.В., Черепанов А.Н. Динамика развития рудно-магматических систем зон спрединга. Новосибирск, НИЦ ОИГГМ СО РАН, 2000, 405 с.

Элерс Э. Интерпретация фазовых диаграмм в геологии. М., Мир, 1975, 300 с.

Ballhaus C., Tredoux M., Spath A. Phase relation in the Fe–Ni–Cu–PGE–S system at magmatic temperature and application to massive sulphide ores of the Sudbury igneous complex // J. Petrol., 2001, v. 42 (10), p. 1911—1926.

Barnes S.-J., Makovicky E., Makovicky M., Rose-Hansen J., Karup-Moller S. Partition coefficients for Ni, Cu, Pd, Pt, Rh, and Ir between monosulfide solid solution and sulfide liquid and the formation of

compositionally zoned Ni-Cu sulfide bodies by fractional crystallization of sulfide liquid // *Canad. J. Earth Sci.*, 1997, v. 34 (4), p. 366—374.

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 // *Contr. Miner. Petrol.*, 2006, v. 152, p. 187—200.

Binary alloy phase diagrams / Ed. T.B. Massalski. Second Edition. ASM International, Materials Park, Ohio, 1992, v. 2.

Brandeis G., Jaupart C., Allegre C.J. Nucleation, crystal growth and the thermal region of cooling magmas // *J. Geophys. Res.*, 1984, v. 89 (B12), p. 10161—10177.

Craig J.R., Kullerud G. Phase relations in the Cu-Fe-Ni-S system and their application to magmatic ore deposits // *Econ. Geol. Monograph* / Ed. Wilson H.D.B. 1969, v. 4, p. 344—358.

Crystal growth of electronic materials. North-Holland / Ed. E. Kaldis. Amsterdam a.o. 1985, 384 p.

Czamanske G.K., Kunilov V.E., Zientek M.L., Cabri L.J., Likchachev A.P., Calk L.C., Oscarson R.L. A proton-microprobe study of magmatic sulfide ores from the Noril'sk-Talnakh district, Siberia // *Canad. Miner.*, 1992, v. 30, p. 249—287.

Ebel D.S., Naldrett A.J. Fractional crystallization of sulfide ore liquids at high temperatures // *Econ. Geol.*, 1996, v. 91, p. 607—621.

Ebel D.S., Naldrett A.J. Crystallization of sulfide liquids and the interpretation of ore composition // *Canad. J. Earth Sci.*, 1997, v. 34, p. 352—365.

Fleet M.E. Phase equilibria at high temperature // *Rev. Miner. Geochem.*, 2006, v. 61, p. 365—419.

Fleet M.E., Pan Y. Fractional crystallization of anhydrous sulfide liquid in the system Fe-Ni-Cu-S, with application to magmatic sulfide deposits // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 58, p. 3369—3377.

Fedorov P.P., Osiko V.V. Crystal growth of fluorides // *Bulk crystal growth of electronic, optical and optoelectronic materials* / Ed. P. Capper. Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications. West Sussex, UK, John Wiley & Son, Ltd. 2005, p. 339—356.

Gulliver G.H. *Metallic Alloys* (Appendix), London, 1922.

Hawley J.E. Upside-down zoning at Frood, Sudbury, Ontario // *Econ. Geol.*, 1965, v. 60, p. 529—57.

Hayes A., Chipman J. Mechanism of solidification and segregation in low-carbon rimming-steel ingot // *Trans. Amer. Inst. Mining Met. Engrs.*, 1939, v. 135, p. 85—125.

Hill B.R.E.T. Experimental study of phase relations at 600 °C in a portion of the Fe-Ni-Cu-S system and its application to natural sulphide assemblages // *Sulphide deposits in mafic and ultramafic rocks*. London, Institution of Mining and Metallurgy, 1984, p. 14—21.

Karup-Moller S., Makovicky E. The phase system Fe-Ni-S at 900 °C // *N. Jb. Miner. Mh.*, 1998, № 8, p. 373—384.

Kitakaze A., Sugaki A. Study of the Ni_{3+x}S₂ phase in the Ni-S system with emphasis on the phases of high-form Ni₃S₂ (β₁) Ni₄S₃ (β₂) // *N. Jb. Miner. Mh.*, 2001, v. 1, p. 41—48.

Kocks U.F., Tomé C.N., Wenk H.-R. *Texture and anisotropy*. Cambridge Univer. Press, 1998, 676 p.

Kosyakov V.I., Pylneva N.A. Directional crystallization of multi-component melts in conservative and nonconservative systems // *Abstracts 1st Asian Conf. on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-1)*, 2000 (Japan, Senday), p. 382—383.

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.

Li C., Naldrett A.J. A numerical model for the compositional variations of Sudbury sulfide ores and its application to exploration // *Econ. Geol.*, 1994, v. 89, p. 1599—1607.

Li C., Naldrett A.J., Coats C.J.A., Johannessen P. Platinum, palladium, gold and copper-rich stringers at the Strathcona Mine, Sudbury: their enrichment by fractionation of a sulfide liquid // *Econ. Geol.*, 1992, v. 87, p. 1584—1598.

Maaløe S. Quantitative aspects of fractional crystallization of major elements // *J. Geol.*, 1976, v. 84, p. 81—96.

Marsh B.D. Crystal size distribution (CSD) in rocks and kinetic and dynamic crystallization (1. Theory) // *Contr. Miner. Petrol.*, 1989, v. 99, p. 377—291.

McFee R.H. Foreign ion rejection in the growth of sodium chloride single crystal from the melt // *J. Chem. Phys.*, 1947, v. 15 (12), p. 856—861.

Müller G., Motois J.-J., Rudolph P. *Crystal growth: from fundamentals to technology*. Elsevier, Amsterdam a.o. 2004, 422 p.

- Naldrett A.J.** Nickel sulfide deposits — their classification and genesis, with special emphasis on deposits of volcanic association // *Canad. Inst. Mining Metallurgy Trans.*, 1973, v. 76, p. 183—201.
- Naldrett A.J.** Magmatic sulfide deposits. Geology, geochemistry and exploration. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2004, 724 p.
- Naldrett A.J.** From the mantle to the bank: the life of a Ni-Cu-(PGE) sulfide deposit // *South African J. Geol.*, 2010, v. 113.1, p. 1—32.
- Naldrett A.J., Ebel D.S., Asif M., Morrison G., Moore C.M.** Fractional crystallization of sulfide melts as illustrated at Noril'sk and Sudbury // *Eur. J. Miner.*, 1997, v. 9, p. 365—377.
- Nathn H.D., Van Kirk C.K.** A model of magmatic crystallization // *J. Petrol.*, 1978, v. 19, Part 1, p. 66—94.
- Peregoedova A., Ohnenstetter M.** Collectors of Pt, Pd and Rh in a S-poor Fe–Ni–Cu sulfide system at 760 °C: experimental data and application to ore deposits // *Canad. Miner.*, 2002, v. 40, p. 527—561.
- Pfann W.G.** Principles of zone melting // *Trans. Amer. Inst. Mining Met. Engrs.*, 1952, v. 194, p. 747—753.
- Pumplin B.R.** Crystal growth. Pergamon Press. Oxford, 1975, 672 p.
- Raghavan V.** Phase diagram evaluations: section II Fe–Ni–S (Iron-Nickel-Sulfur) // *J. Phase Equilibria and Diffusion*, 2004a, v. 25 (4), p. 373—381.
- Raghavan V.** Cu–Fe–Ni–S (Copper-Iron-Nickel-Sulfur) // *J. Phase Equilibria and Diffusion*, 2004b, v. 25, № 5, p. 458—461.
- Rayleigh J.W.S.** Theoretical considerations respecting the separation of gases by diffusion and similar processes // *Phil. Mag.*, 1896, v. 42, p. 493—498.
- Rayleigh J.W.S.** On the distillation of binary mixtures // *Phil. Mag.*, 1902. ser. 6, v. 4, p. 521—537.
- Schreinmakers F.A.H.** Dampfdrucke ternarer Gemische // *Z. für Physik. Chemie.*, 1901, bd. 36, s. 413—449.
- Shimazu Y.A.** Thermodynamical aspect of the magmatic differentiation process // *J. Earth Sci., Nagoya Univ.*, 1959, v. 7 (1), p. 1—34.
- Sinyakova E.F., Kosyakov V.I., Shestakov V.A.** Investigation of the surface of the liquidus of the Fe–Ni–S system at $X_S \leq 0.51$ // *Metal. Mater. Trans.*, 1999, v. 30B, p. 715—722.
- Sugaki A., Kitakaze A.** High form of pentlandite and its thermal stability // *Amer. Miner.*, 1998, v. 83 (1—2), p. 133—140.

*Рекомендована к печати 16 февраля 2012 г.
Н.В. Соболевым*

*Поступила в редакцию 17 ноября 2010 г.,
после доработки — 23 января 2012 г.*