

## ПОВЕДЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ФРАКЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ Cu-Fe-Ni-СУЛЬФИДНЫХ РАСПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ As и Co

Е.Ф. Сinyaкова, В.И. Косяков\*

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

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

В настоящей работе для исследования поведения макрокомпонентов и примесей при фракционном затвердевании сульфидных расплавов и влияния мышьяка на благородные металлы в этом процессе была проведена квазиравновесная направленная кристаллизация расплава состава (ат. %): Fe 35.5, Ni 4.9, Cu 10.4, S 48.3 с добавкой по 0.1 Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au, Ag, As и Co, имитирующего средние по содержанию меди составы массивных руд медно-никелевых месторождений норильской группы. Установлена следующая последовательность выделения фаз из расплава mss (зона I) / mss + iss (зона II) / iss (зона III) ( $mss - (Fe_xNi_{1-x})S_{1+\delta}$ ,  $iss - (Fe_xCu_yNi_{1-x-y})S_{1-z}$ ), соответствующая распределению основных элементов вдоль образца (первичная зональность). Построены кривые распределения макрокомпонентов в I и II зонах образца и зависимости их коэффициентов распределения ( $k$ ) между твердыми растворами и сульфидным расплавом от доли закристаллизовавшегося расплава.

Определена вторичная (минеральная) зональность, образовавшаяся в результате субсолидусных фазовых превращений. В образце обнаружено пять подзон: mss + cp (Ia) / mss + cp + pn (Ib) / mss + pc + pn (IIa) / mss + pc + pn + bn (IIб) / pc + bn + pn + недиагностированные микронные фазы (III).

Изучены формы нахождения примесей в образце: 1) примеси, растворенные в первичных твердых растворах и в основных минералах, образованных в результате твердофазных превращений; 2) примеси, образующие собственные минеральные фазы. Определены коэффициенты распределения Co, Rh и Ru ( $mss/L$ ), Ru, Ir и Rh ( $mss/cp$ ) и Co, Rh и Pd ( $mss/pn$ ).

Выявлены минеральные формы нахождения благородных металлов: Pt<sub>3</sub>Fe, PtFe, Au, (Ag,Pd), (Au,Pt), Ag, Ag<sub>3</sub>Cu, Au<sub>3</sub>(Cu,Ag,Pd,Pt) и др., установлены закономерности их распределения в образце.

Показана склонность ряда примесей благородных металлов к взаимодействию с мышьяком, определены минеральные формы арсенидов и сульфидарсенидов благородных металлов, образовавшихся при фракционной кристаллизации (PtAs<sub>2</sub>, Pd<sub>3</sub>As, (RhAsS), (IrAsS), (Ir,Rh)AsS). Обнаружены каплевидные включения арсенидов благородных металлов, свидетельствующие о возможности расслаивания сульфидно-арсенидного расплава, содержащего эти примеси.

Наблюдаемые включения микроминералов на основе косвенных признаков разделены на первичные, кристаллизующиеся из расплава, и вторичные, образующиеся в результате твердофазных реакций.

Проведено сравнение результатов работы с опубликованными экспериментальными данными, полученными изотермическим отжигом, и особенностями поведения благородных металлов и мышьяка при формировании зональных массивных рудных тел месторождений типа Норильска и Седбери.

*Система Cu-Fe-Ni-S, фракционирование, направленная кристаллизация, зональность, платиноиды, As.*

## THE BEHAVIOR OF NOBLE-METAL ADMIXTURES DURING FRACTIONAL CRYSTALLIZATION OF As- AND Co-CONTAINING Cu-Fe-Ni SULFIDE MELTS

E.F. Sinyakova and V.I. Kosyakov

To study the behavior of macrocomponents and admixtures during the fractional crystallization of sulfide melts and the influence of As on noble metals in this process, we performed a quasi-equilibrium directional crystallization of melt of composition (at.%): Fe — 35.5, Ni — 4.9, Cu — 10.4, and S — 48.3, with admixtures of Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au, Ag, As, and Co (each 0.1 at.%), which imitates the average (by Cu contents) compositions of massive ores at the Noril'sk Cu-Ni deposits. The following sequence of phase formation from melt has been established: mss (zone I) / mss + iss (zone II) / iss (zone III) ( $mss$  is  $(Fe_xNi_{1-x})S_{1+\delta}$ ,  $iss$  is  $(Fe_xCu_yNi_{1-x-y})S_{1-z}$ ); it corresponds to the distribution of main elements along the sample (primary zoning). Distribution curves for macrocomponents in zones I and II of the sample were constructed, as well as the dependencies of their partition coefficients ( $k$ ) between solid solutions and sulfide melt on the fraction of crystallized melt.

The secondary (mineral) zoning resulted from subsolidus phase transformations has been revealed. Five subzones have been recognized: mss + cp (Ia) / mss + cp + pn (Ib) / mss + pc + pn (IIa) / mss + pc + pn + bn (IIb) / pc + bn + pn + unidentified microphases (III).

Admixture species in the sample were studied: (1) admixtures dissolved in primary solid solutions and in

main minerals resulted from solid-phase transformations and (2) admixtures forming their own mineral phases. The partition coefficients of Co, Rh, and Ru (mss/L), Ru, Ir, and Rh (mss/cp), and Co, Rh, and Pd (mss/pn) were determined.

Minerals of noble metals have been recognized: Pt<sub>3</sub>Fe, PtFe, Au, (Ag,Pd), (Au,Pt), Ag, Ag<sub>3</sub>Cu, Au<sub>3</sub>(Cu,Ag,Pd,Pt), etc., and the regularities of their distribution in the sample have been established.

It is shown that some noble-metal admixtures are prone to interact with As. Mineral arsenides and sulfarsenides of noble metals produced during fractional crystallization have been recognized: PtAs<sub>2</sub>, Pd<sub>3</sub>As, (RhAsS), (IrAsS), and (Ir,Rh)AsS. The discovered drop-like inclusions of noble-metal arsenides suggest the separation of the initial sulfide-arsenide melt into two immiscible liquids.

By indirect features, the micromineral inclusions are divided into primary, crystallized from melt, and secondary, produced in solid-phase reactions.

The results of study are compared with literature experimental data obtained by the isothermal-annealing method and with the behavior of noble metals and As during the formation of zonal massive orebodies at the Noril'sk- and Sudbury-type deposits.

*System Cu–Fe–Ni–S, fractionation, directional crystallization, zoning, PGE, As*

---

## ВВЕДЕНИЕ

В природных сульфидных магматических расплавах медно-никелевых месторождений типа Норильска, Бушвелда, Седбери помимо основных элементов Fe, Cu, Ni и S присутствуют микропримеси всех элементов платиновой группы (ЭПГ), Ag и Au, а также в небольших количествах примеси других элементов, в первую очередь As, Se, Te, Sb, Bi и Sn. Они могут входить в виде изоморфных примесей в основные рудообразующие минералы либо находиться в виде собственных минеральных фаз: сплавов, интерметаллидов, сульфидов, арсенидов, сульфоарсенидов, теллуридов и т.д. [Генкин, 1968; Cabri, Laflamme, 1976; Genkin, Evstigneeva, 1986; Дистлер и др., 1988; Дистлер, 1994; Петрология..., 1994; Cabri, 2002; Barnes et al., 2006; Dare et al., 2010]. В массивных рудных телах месторождений Норильска—Талнаха количество минералов ЭПГ увеличивается с ростом относительного содержания меди в рудах [Дистлер и др., 1988; Kozyrev et al., 2002; Naldrett, 2004; Спиридонов, 2010]. Характерной особенностью нахождения этих минералов в рудах является их тесная ассоциация друг с другом, причем число минералов в сростаниях доходит до шести-семи [Генкин, 1968; Спиридонов, 2010]. Исследование платиноносных россыпей также является важным источником информации о формах нахождения благородных металлов в материнских сульфидных месторождениях [Сидоров и др., 2004; Толстых и др., 2008, 2011].

К настоящему времени предложен ряд гипотез о механизмах поведения благородных металлов в процессах рудогенезиса. Наиболее распространена гипотеза об образовании массивных рудных тел медно-никелевых месторождений при фракционной кристаллизации многокомпонентного сульфидного расплава. Ее результатом является перераспределение основных и примесных компонентов в объеме рудного тела [Генкин и др., 1981; Naldrett et al., 1982, 1997; Налдретт, 1984; Дистлер и др., 1988; Li et al., 1992; Fleet et al., 1993; Li, Naldrett, 1994; Naldrett, 2004; Косяков, Синякова, 2005, 2010; Barnes et al., 2006; Синякова, Косяков, 2007, 2009]. Последовательное выделение основных минералов при фракционной кристаллизации расплава приводит к зональному строению рудного тела, а механизм фракционирования обеспечивает постепенное изменение его химического состава внутри каждой из зон. Дополнительные осложнения в поведение этой сложной химической системы вносят процессы твердофазных превращений, протекающих при охлаждении закристаллизованного массива до 400—200 °С. Некоторые исследователи наряду с факторами, определяющими поведение платиновых металлов при кристаллизации собственно сульфидной жидкости, признают значительную роль магматического флюида в концентрировании ЭПГ в образовании минералов этих металлов [Дистлер и др., 1999; Маракушев и др., 2003; Спиридонов, 2010]. Предполагается, что летучие компоненты мантийных магм участвуют в мобилизации и транспорте ЭПГ. В работах [Johan, Watkinson, 1985; Szentpeteri et al., 2002] предположена возможность образования новых минеральных форм ЭПГ в результате взаимодействия сульфидных руд с гидротермальными растворами.

Опубликованная информация о результатах минералогических исследований свидетельствует о специфическом влиянии мышьяка и кобальта на формы нахождения благородных металлов в медно-никелевых сульфидных рудах. Так, арсениды никеля и сульфоарсениды никеля и кобальта выступают в роли носителей ЭПГ. По результатам исследования образцов богатых мышьяком медно-никелевых руд были обнаружены свидетельства сульфид-арсенидного расслаивания расплава в виде арсенидных глобул в сульфидной матрице и показана корреляция между содержанием благородных металлов и мышьяком в минеральных ассоциациях [Leblanc et al., 1990; Merkle, 1992; Gervilla et al., 1996, 1998; Hanley,

2007; Dare et al., 2010]. Оказалось, что примеси Pt, Pd, Au, Bi, Te, Sb, Pb, Zn, Ag и Sn обогащают капли мышьяковистого расплава, взвешенные в сульфидной жидкости. Значения коэффициентов распределения благородных металлов между жидкими фазами, богатыми As или S, лежат в интервале от ~ 10 до 100.

Обычно полагают, что поведение основных компонентов и примесей при фракционной кристаллизации многокомпонентного сульфидного расплава определяется равновесной фазовой диаграммой системы, включающей все его компоненты. К настоящему времени получены данные о некоторых фрагментах фазовых диаграмм ряда тройных и четверных подсистем, в том числе и с участием платиновых металлов. Изученные изотермические сечения ЭПГ-содержащих систем в интервале температур 1200—400 °C включают практически все минеральные фазы и ассоциации, встречающиеся в медно-никелевых рудах [Makovicky, 2002]. Оценки коэффициентов распределения ЭПГ ( $k$ ) между моносульфидным твердым раствором (mss) и сульфидным расплавом показывают, что при кристаллизации из расплава Rh, Ru и Ir преимущественно переходят в mss, а Pt и Pd накапливаются в остаточном расплаве [Naldrett, 2010]. Введение мышьяка в ЭПГ-содержащие сульфидные системы усложняет строение фазовых диаграмм и увеличивает разнообразие минеральных фаз ЭПГ за счет образования арсенидов и сульфоарсенидов. Эти результаты подтверждаются исследованием фазовых диаграмм систем Pd–Ni–As при 790 и 450 °C [Gervilla, 1994], Pt–Fe–As–S при 850 °C и 470 °C [Makovicky et al., 1992; Makovicky, 2002], Pt–Pd–As–S при 1000 °C [Skinner et al., 1976] и 850 °C [Makovicky et al., 1990, 1992]. Согласно полученным данным, в системе Pt–Fe–As–S при 850 °C существуют четыре области расплава: 1) (Pt,As)-L, содержащий от 28 до 39 ат. % As и  $\leq 0.6$  ат. % Fe; 2) (Fe,As)-L при 24 ат. % Fe, протягивающийся в тройную систему до 23.7 ат. % Pt и содержащий до 2.6 ат. % S; 3) область L от серы до состава  $S_{0.18}As_{0.82}$  и 4) жидкий мышьяк. При этой температуре существуют твердые растворы на основе бинарных фаз  $PtAs_2$ , PtS,  $PtS_2$ , PtFe и  $Fe_{1-x}S$ . При температуре 470 °C в системе остается только (S,As)-расплав состава  $S_{1.0}-S_{0.41}As_{0.59}$ . В ассоциациях появляются дополнительные твердые фазы: изоферроплатина  $Pt_3Fe$ , арсениопирит (FeAsS), фаза (FeAs), леллингит (FeAs<sub>2</sub>), пирит (FeS<sub>2</sub>). Установлено, что сперрилит  $PtAs_2$  входит в основные фазовые ассоциации в широком интервале температур: от 1000 °C [Skinner et al., 1976] до 470 °C [Makovicky et al., 1992]. Добавление As в систему Pt–Fe–S оказывает сильное влияние на поведение (Pt,Fe)-сплавов при высоких температурах: изоферроплатина ( $Pt_3Fe$ ) сосуществует с (Pt,As)-L – PtS – PtFe [Makovicky, 2002]. В системе Pt–Pd–As–S при 850 °C найдены четыре области существования жидкости: 1) (Pt–Pd–As)-L примерно вдоль разреза  $Pt_7As_3-Pd_7As_3$ ; 2) взаимосвязанный с ним (Pd–As)-L, содержащий  $\leq 0.7$  ат. % Pt, оба расплава, по-видимому, растворяют небольшое количество S ( $\leq 1.5$  ат. %); 3) обширная область (As–S)-L, в котором наблюдается ограниченная растворимость как Pt, так и Pd; 4) сульфидный расплав в системе Pd–Pt–S, который расположен между 20 и 40 ат. % S на стороне, богатой Pd [Cabri et al., 1978], и содержит до 19 ат. % As [Makovicky et al., 1990; Makovicky, 2002]. При этой температуре стабильны четыре широкие области твердых растворов на основе Pd–Pt сплава (до 0.9 ат. % As), куперита (Pt,Pd)S (до 2.5 ат. % As, до 26 ат. % Pd), бреггита (Pd,Pt)S (0.6 ат. % As, до 15.5 ат. % Pd) и сперрилита (Pt,Pd)(As,S)<sub>2</sub> (до 14.6 ат. % Pd), а также два твердых раствора на основе  $PtS_2$  и  $Pd_{5-x}As_2$  с небольшими областями гомогенности (до 0.2 ат. % Pt). При 450 °C не кристаллизуется только (As,S) расплав, содержащий менее 59 ат. % As. В богатой мышьяком части системы доминируют твердофазные ассоциации, содержащие сперрилит. В равновесии с расплавом находятся следующие фазы:  $PtAs_2-PdAs_2-As-(S-As)-L$  (57.5 ат. % As),  $PtAs_2-PdAs_2-PdAsS-(S-As)-L$  (66.6 ат. % S),  $PdS-PdAs_2-PdAsS-(S-As)-L$  (70.7 ат. % S),  $PtAs_2-PdAs_2-As-(S-As)-L$  (57.5 ат. % As). Важными являются четырехфазная  $PtAs_2-PdAs_2-«Pd_5As_2»-PdAsS$  и трехфазная  $PdS-PdAsS-«Pd_5As_2»$  ассоциации.

Недавно Х.М. Хелми с сотрудниками [Helmy et al., 2010] сообщили результаты исследования поведения примесей As, Se, Sb, Te, Bi, Pt и Pd при кристаллизации из расплава mss в системе Cu–Fe–S. Показано, что при температуре 950 °C As концентрируется в сульфидном расплаве (L), причем значения  $k(As)$  mss/L существенно зависят от содержания серы в mss и соответственно  $f(S_2)$ :  $k(As)$  изменяется в интервале 0.01—0.39 при изменении отношения Me/S в mss в пределах 0.90—1.00 и  $\log f(S_2)$  в пределах –8...–1. Установлено, что в экспериментах, проводимых при высокой летучести серы, в газовой фазе As присутствовал вместе с S и при охлаждении конденсировался в виде As–S капель на стенках ампул. Эти наблюдения привели авторов к предположению о возможности частичного перехода мышьяка при кристаллизации природных магм сначала в сульфидный расплав, а затем в гидротермальные флюиды. Показано также, что Pt и Pd ведут себя по-разному в присутствии As в зависимости от их концентраций в исходном расплаве (г/т или до нескольких мас. %). Большое содержание примеси Pt в расплаве приводит к ранней кристаллизации сперрилита  $PtAs_2$ . Идиоморфные кристаллы этой фазы присутствуют в матрице mss. Если расплав обогащен Pd, после кристаллизации mss может происходить расслаивание расплава с образованием несмешивающихся Cu–Fe–S и Pd–Ni–As жидкостей: сферические капли арсенидного расплава присутствуют внутри сульфидной жидкости.

Следует также отметить, что в системе  $Me^1-Me^2-As-S$  могут образовываться индивидуальные и смешанные сульфоарсениды [Петрология..., 1994; Cabri, 2002]. В работе [Евстигнеева, Меркле, 2002] было проведено экспериментальное изучение двойных систем  $RhAsS-PtAsS$ ,  $RhAsS-RuAsS$ ,  $OsAsS-IrAsS$ ,  $PtAsS-IrAsS$  и  $RhAsS-PdAs$ . Установлены твердые растворы различной протяженности, например, в холлингвортит-иранситовой серии —  $RhAsS-(Rh_{0.75}Ir_{0.25})AsS$  и  $IrAsS-(Ir_{0.5}Rh_{0.5})AsS$ . Авторы выявили расхождения в составах синтезированных и природных фаз, особенно в рядах  $PtAsS-RhAsS$  и  $IrAsS-RhAsS$ . Составы природных сульфоарсенидов ЭПГ соответствуют более широким рядам твердых растворов.

Примесь кобальта обычно присутствует в виде твердых растворов в никелевых и железоникелевых минералах (например, образует  $Co$ -пентландит,  $(Fe,Co)$ -mss) или в арсенидах и сульфоарсенидах [Hem, Makovicky, 2001, 2004a,b; Fleet, 2006].

Несмотря на большой объем природных и экспериментальных данных о поведении примесей при кристаллизации и последующем охлаждении продуктов затвердевания в системе  $Cu-Fe-Ni-S$ , полученная информация недостаточна для понимания закономерностей распределения примесных элементов в рудных телах медно-никелевых месторождений. Отметим, что описанные в литературе экспериментальные результаты получены при исследовании фазовых равновесий методом изотермического отжига образцов. Если принять гипотезу о том, что некоторые массивные рудные тела образовались при фракционной кристаллизации сульфидной магмы, можно сделать вывод, что для исследования поведения ЭПГ в этом процессе целесообразно использовать метод направленной кристаллизации расплава, состав которого близок к составу природной сульфидной магматической жидкости. Обычно этот метод реализуют при постепенном затвердевании цилиндрического образца от одного конца к другому. В таком процессе расплав отделен от закристаллизовавшегося массива единой поверхностью раздела — фронтом кристаллизации. Различие составов расплава и сосуществующих твердых фаз приводит к фракционированию компонентов при кристаллизации, т.е. к постепенному изменению состава расплава и твердых растворов. При некотором составе расплава на фронте кристаллизации возможно протекание фазовой реакции, в результате которой могут исчезать некоторые из фаз, выделяющихся из расплава, и возникать новые фазы. Поэтому при кристаллизации многокомпонентного расплава обычно получается образец, состоящий из нескольких зон с разным фазовым составом [Косяков, 1998]. Еще раз отметим, что подобная зональность наблюдается и в природных рудных телах.

Коэффициенты диффузии примесей в расплаве при температуре ликвидуса выше на три-пять порядков, чем соответствующие коэффициенты в сосуществующих с расплавом твердых фазах, поэтому можно считать, что диффузией в твердых фазах при кристаллизации можно пренебречь. Пусть скорость кристаллизации настолько мала, что состав расплава выравнивается вследствие диффузии и конвекции, и в системе устанавливается термодинамическое равновесие между расплавом и поверхностью твердых фаз, примыкающих к фронту кристаллизации. Распределение фаз и компонентов в слитке в таком *квазиравновесном* режиме определяется только фазовой диаграммой и составом исходного расплава. Возможность реализации квазиравновесного режима в лабораторных условиях доказана многими авторами. Результаты направленной кристаллизации в таком режиме использовались для получения данных о равновесных фазовых диаграммах бинарных систем [Вигдорович и др., 1976; Кристаллизация..., 1987]. Примеры применения этого процесса для исследования фазовых диаграмм сульфидных систем и для моделирования фракционной кристаллизации сульфидных магм приведены в [Косяков, Синякова, 2005, 2010; Синякова, Косяков, 2007, 2009]. Перечислим основные достоинства применения метода направленной кристаллизации в квазиравновесном режиме для изучения поведения примесных элементов при фракционной кристаллизации многокомпонентных сульфидных расплавов. Во-первых, этот процесс позволяет в одном эксперименте получить большой набор данных о равновесной фазовой диаграмме многокомпонентной системы, образованной из основных и примесных компонентов. Во-вторых, в этих экспериментах обычно удается исследовать поведение основных и примесных элементов как непосредственно при кристаллизации, так и при последующем охлаждении закристаллизованного образца. В-третьих, этот метод позволяет определить последовательность выделения фаз при фракционной кристаллизации, что весьма сложно сделать по результатам изучения отожженных образцов.

Полученные к настоящему времени результаты показывают эффективность использования экспериментов по фракционной кристаллизации  $Cu-Fe-Ni-S$ -расплавов, допированных  $Co$ ,  $As$ , ЭПГ,  $Ag$ ,  $Au$  и другими примесями, для определения форм нахождения благородных металлов в основных сульфидных минералах, изучения последовательности выделения примесных минералов в процессе кристаллизации, получения количественных данных о равновесной фазовой диаграмме исследуемой многокомпонентной системы. Можно ожидать, что результаты подобных экспериментов могут отражать поведение примесей при кристаллизации природных сульфидных магм. Так как экспериментальное моделирование проводится в строго определенных физико-химических условиях, можно ожидать, что сопоставление результатов исследования направленно-закристаллизованных образцов с информацией о формах нахождения

примесей в природных объектах будет способствовать выработке адекватных представлений об их поведении при образовании рудных тел. Действительно, в направленно-закристаллизованных образцах присутствуют только те минеральные ассоциации, которые выделились из расплава или возникли в результате твердофазных процессов. Образцы природных руд часто содержат примеси вмещающих пород и, возможно, продуктов метаморфизма первичных сульфидных руд. Такое усложнение минерального состава образцов существенно затрудняет интерпретацию их предьстории.

В настоящей работе описаны результаты квазиравновесной направленной кристаллизации расплава состава (ат. %): Fe — 35.5, Ni — 4.9, Cu — 10.4, S — 48.3 с добавкой по 0.1 Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au, Ag, As и Co. Выбранный состав расплава имитирует средние по содержанию меди составы массивных руд медно-никелевых месторождений норильской группы [Czamanske et al., 1992; Naldrett, 2010].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исходный образец готовили из особо чистых Cu, Fe, Ni, Co, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au, Ag (99.99 %) и серы (99.9999 %). Мышьяк вводили в навеску в виде предварительно синтезированного из элементов  $As_2S_3$ . Смесь компонентов загружали в кварцевую пробирку, которую помещали в кварцевую ампулу, затем эвакуировали до остаточного давления  $1.5 \cdot 10^{-2}$  Па и запаивали. Навеску 11.2 г нагревали со скоростью около 100 град/сут до температуры 700 °С и в течение суток до плавления. Образец выдерживали в жидком состоянии в течение двух суток и закаливали на воздухе. Направленную кристаллизацию осуществляли методом Бриджмена, опуская эвакуированную до остаточного давления  $1.5 \cdot 10^{-2}$  Па кварцевую ампулу с гомогенным расплавом из горячей зоны в холодную со скоростью  $2.3 \cdot 10^{-8}$  м/с. Эти условия обеспечивали протекание процесса в квазиравновесном режиме [Косяков, Синякова, 2005]. Температура в нижнем конце кварцевого контейнера в начале кристаллизации была 1061 °С, в конце кристаллизации — 821 °С. Затем ампулу закаливали на воздухе со средней скоростью ~ 100 град/мин. Полученный слиток длиной ~ 75 мм и диаметром 7 мм разрезали на 20 частей перпендикулярно продольной оси. Из них готовили аншлифы, которые были изучены методами микроскопического, рентгенофазового и микрорентгеноспектрального (МРСА) анализов. Микрофотографии образцов получены на сканирующем электронном микроскопе фирмы LEO 1430VP (Аналитический центр, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН). Рентгенографический анализ проведен на дифрактометре ДРОН-3 (Си-излучение с графитовым монохроматором на отраженном пучке). В качестве внешнего стандарта использовали кремний высокой чистоты.

Микрорентгеноспектральный анализ фаз выполнен на микроанализаторах CAMEBAX MICRO и JXA-8100 (Аналитический центр ИГМ СО РАН, аналитик Е.Н. Нигматулина). В качестве эталонов применяли FeS, CuFeS<sub>2</sub>, Cu, Cu<sub>2</sub>S, FeNiCo, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au, Ag и FeAsS. Измерения проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 20 нА, время счета — 10 с (CAMEBAX MICRO) и 60 с (JXA-8100). Минимальный уровень определения содержания элементов был (мас. %) для Fe — 0.03, Cu — 0.04, Ni — 0.04, S — 0.02, Pt — 0.18, Pd — 0.06, Rh — 0.05, Ru — 0.04, Ir — 0.15, Au — 0.20, Ag — 0.09, Co — 0.04 и As — 0.06. При использовании МРСА гомогенные фазы анализировали зондом диаметром 3—5 мкм. Для усреднения состава мелкодисперсной смеси фаз использовали зонд, расфокусированный до 50 мкм. Контроль материального баланса данных химического анализа выполнялся с точностью 2 отн. %. Стандартные отклонения концентрации элементов в фазах составляли: Fe, Cu, Ni — 0.03, S — 0.02, Pt — 0.17, Pd, Rh — 0.05, Ru — 0.09, Ir — 0.15, Au — 0.20, Ag — 0.09, Co — 0.04 и As — 0.12 ат. %.

Из-за малых размеров некоторых включений минералов примесей ( $\leq 1\text{--}3$  мкм) их точный состав методом микрорентгеноспектрального анализа определить сложно, так как вместе с анализируемым включением в пятно зонда попадает материал матрицы. Химический состав таких включений дополнительно определяли под электронным сканирующим микроскопом фирмы LEO 1430VP с энергодисперсионным спектрометром.

Состав расплава в произвольный момент кристаллизации рассчитывали по уравнению материального баланса:

$$c_i^L = \frac{c_{i0} - \int_0^g c_i^S dg}{1 - g}.$$

Здесь  $g$  — мольная доля закристаллизовавшегося расплава ( $g = 0$  и  $1$  отвечает полностью расплавленному и полностью закристаллизованному образцу соответственно),  $c_{i0}$  — концентрация  $i$ -го компонента в исходном слитке,  $c_i^S$  — средняя концентрация  $i$ -го компонента на поверхности аншлифа с координатой  $g$ ,  $c_i^L$  — концентрация  $i$ -го компонента в расплаве. В этом уравнении не учитывается присутствие серы в газовой фазе, так как ее доля составляет ~  $10^{-4}$  % от общего количества серы в образце [Косяков, Синякова, 2005].

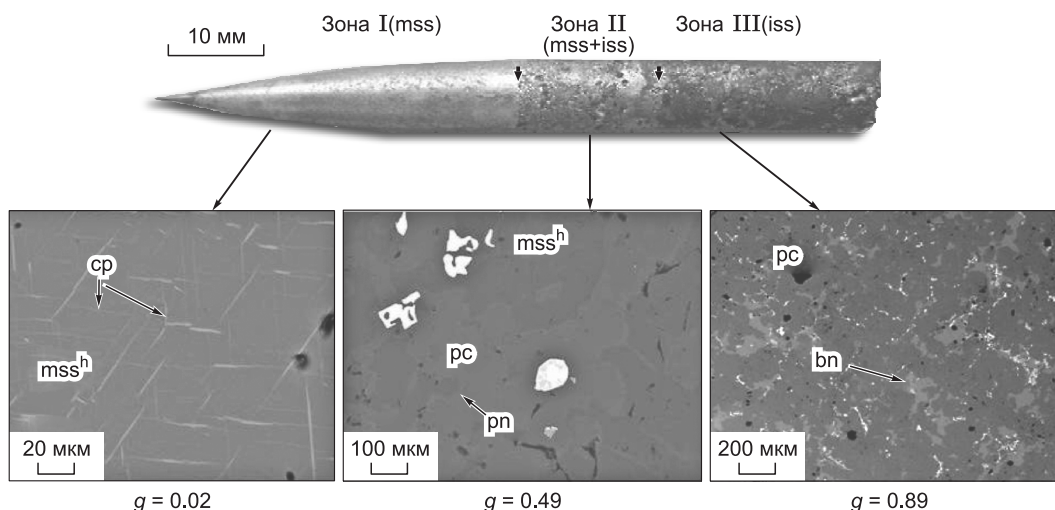
## РЕЗУЛЬТАТЫ

**Микроскопическое описание образца.** Направленно закристаллизованный образец и характерные микроструктуры различных его участков показаны на рис. 1. Визуально видно, что образец состоит из трех зон, отделенных друг от друга резкими границами. По данным химического анализа, состав образца в начальной зоне I ( $0 \leq g \leq \sim 0.5$ ) соответствует богатому железом моносulfидному твердому раствору Fe-mss ( $\text{Fe}_z\text{Ni}_{1-z}$ ) $\text{S}_{1+\delta}$ . Можно утверждать, что в начальный период кристаллизации из расплава выделяется именно эта фаза. В зоне II ( $\sim 0.5 \leq g \leq \sim 0.7$ ) выделялась смесь Fe-mss и iss ( $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{Ni}_{1-x-y-z}$ ) $\text{S}_{1-z}$  — промежуточного твердого раствора. Зона III ( $\sim 0.7 \leq g < 1$ ), по данным химического анализа, представляла собой iss.

Химический анализ позволяет определить первичную зональность образца, показывающую последовательность выделения фаз при направленной кристаллизации. При охлаждении закристаллизованного образца первичные фазы разлагались с образованием низкотемпературных фаз. Механизм распада твердых растворов зависит от их состава, что могло приводить к разделению первичных зон на подзоны с разным фазовым составом (табл. 1). Данные микроскопии и локального исследования шлифов показали, что первичные зоны делятся на подзоны с разным минеральным составом [Косяков, Синякова, 2010]. Зона I состоит из двух подзон. В подзоне Ia ( $0 \leq g \leq \sim 0.4$ ) Fe-mss трансформируется в низкотемпературный гексагональный mss<sup>h</sup>, пр. гр.  $P 6_3/mmc$  (см. табл. 2). В состав mss<sup>h</sup> ( $\text{Fe}_y\text{Ni}_z\text{Cu}_{1-y-z}$ ) $_{0.96}\text{S}$  входит 3.1—4.3 ат. % Ni и 0.8—1.2 ат. % Cu (см. табл. 1), при этом параметры кристаллической решетки слабо изменяются от  $a = 3.4541(6)\text{Å}$ ,  $c = 5.762(3)\text{Å}$  при  $g = 0.01$  до  $a = 3.4527(4)\text{Å}$ ,  $c = 5.749(2)\text{Å}$  при  $g = 0.23$  (см. табл. 2). В матрице mss<sup>h</sup> расположены ориентированные ламелли тетрагонального халькопирита, слабо обогащенного Fe и обедненного S по сравнению со стехиометрическим  $\text{CuFeS}_2$  (атомное отношение Fe/Cu  $\approx 1.1$ , (Fe + Cu)/S  $\approx 1.03$ ). В подзоне Ib ( $\sim 0.4 \leq g \leq \sim 0.5$ ) в матрице mss<sup>h</sup> дополнительно присутствуют микронные включения пентландита.

В результате распада первичных минералов зоны II — Fe-mss и iss — также образовалось две подзоны. В подзоне IIa ( $\sim 0.5 \leq g \leq \sim 0.6$ ) обнаружены крупнозернистый гексагональный богатый Fe-mss<sup>h</sup>, а также крупнозернистый твердый раствор с примитивной кубической решеткой ( $a = 5.316(2)\text{Å}$ ), описанный [Cabri, 1973] как pc-фаза. По данным химического анализа, состав pc-фазы близок к составу хейкокита (см. табл. 1). В этой же подзоне обнаружен богатый железом пентландит, образующий мелкие включения в матрицах mss<sup>h</sup> и pc-фазы и каймы вокруг зерен mss<sup>h</sup>. Подзона IIб ( $\sim 0.6 \leq g \leq \sim 0.7$ ) состоит из тех же фаз, но количество mss<sup>h</sup> заметно уменьшается, а в матрице pc-фазы дополнительно присутствуют выделения богатого медью борнита (см. табл. 1, рис. 2, а, б).

Зона III ( $\sim 0.7 \leq g < 1$ ) образована из продуктов распада промежуточного твердого раствора. Механизм его распада идентичен для всего интервала составов iss, поэтому эта зона не делится на подзоны. В матрице из pc-фазы хейкокитового состава находятся включения борнита и пентландита (см. табл. 1, 3).



**Рис. 1.** Образец после направленной кристаллизации и последующего охлаждения (вверху), на котором видны границы между первичными зонами: mss / mss + iss / iss. Микроструктура трех поперечных сечений слитка (внизу).

Обозначения: mss<sup>h</sup> — гексагональный моносulfидный твердый раствор, pc — фаза хейкокитового состава с примитивной кубической решеткой, pn — пентландит, cp — тетрагональный халькопирит, bn — борнит. Яркие включения — микрофазы благородных металлов, черные включения — поры в образце.

Таблица 1. Ассоциации и состав главных сульфидных минералов в образце в зависимости от g

g	Фазо- вый со- став	Химический состав												Сумма	
		Fe	Co	Ni	Cu	As	S	Ru	Rh	Pd	Ag	Au	Pt		Ir
<b>Подзона Ia</b>															
0.02	mss <sup>h</sup>	56.79	0.17	4.14	1.10	0.00	36.86	0.66	0.25	0.04	0.00	0.00	0.00	0.30	100.29
		44.84	0.13	3.11	0.76	0.00	50.69	0.29	0.11	0.02	0.00	0.00	0.00	0.07	—
	cp	31.56	0.04	0.59	32.28	0.00	33.47	1.01	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.35	99.46
		26.39	0.03	0.47	23.72	0.00	48.76	0.47	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	—
0.07	mss <sup>h</sup>	56.02	0.16	4.16	1.49	0.00	36.89	0.88	0.26	0.01	0.00	0.00	0.00	0.30	100.16
		44.32	0.12	3.13	1.04	0.00	50.83	0.38	0.11	0.01	0.00	0.00	0.00	0.07	—
	cp	31.69	0.02	0.48	31.81	0.00	33.36	0.87	0.25	0.02	0.00	0.00	0.00	0.24	98.74
		26.65	0.01	0.39	23.51	0.00	48.86	0.40	0.12	0.01	0.00	0.00	0.00	0.06	—
0.17	mss <sup>h</sup>	56.28	0.17	4.53	1.73	0.00	36.45	0.22	0.29	0.03	0.00	0.00	0.00	0.16	99.84
		44.63	0.13	3.41	1.21	0.00	50.36	0.09	0.13	0.01	0.00	0.00	0.00	0.04	—
	cp	32.81	0.05	0.61	30.83	0.00	32.97	0.64	0.21	0.01	0.00	0.00	0.00	0.34	98.47
		27.68	0.04	0.49	22.86	0.00	48.45	0.30	0.10	0.01	0.00	0.00	0.00	0.08	—
<b>Подзона Ib</b>															
0.35	mss <sup>h</sup>	55.10	0.17	5.75	1.55	0.00	37.07	0.13	0.29	0.04	0.00	0.00	0.00	0.14	100.22
		43.41	0.13	4.31	1.07	0.00	50.87	0.06	0.12	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	—
	cp	31.96	0.00	0.48	32.61	0.00	33.85	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	99.13
		26.60	0.00	0.38	23.86	0.00	49.07	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	—
pn	Данные энергодисперсионных спектров														
<b>Подзона IIa</b>															
0.49	mss <sup>h</sup>	55.60	0.17	5.53	1.26	0.00	37.45	0.00	0.12	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	100.14
		43.63	0.12	4.13	0.87	0.00	51.20	0.00	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	—
	pc	39.39	0.06	0.61	25.13	0.00	34.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	99.58
		32.29	0.05	0.47	18.10	0.00	49.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—
	pn*	36.28	0.35	25.88	3.36	0.00	33.06	0.00	0.23	0.16	0.09	0.02	0.00	0.00	99.42
		29.73	0.28	20.17	2.42	0.00	47.19	0.00	0.10	0.07	0.04	0.00	0.00	0.00	—
0.54	3 mss <sup>h</sup>	55.34	0.15	5.87	0.93	0.00	37.13	0.02	0.14	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	99.58
		43.69	0.11	4.41	0.64	0.00	51.07	0.00	0.06	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	—
	pc	37.50	0.02	0.74	27.68	0.00	33.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	99.76
		30.87	0.02	0.58	20.02	0.00	48.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—
	pn*	38.44	0.37	24.70	3.05	0.00	32.97	0.00	0.47	0.50	0.00	0.00	0.00	0.01	100.50
		31.27	0.29	19.12	2.18	0.00	46.73	0.00	0.21	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	—
	pn**	38.12	0.38	24.89	3.61	0.00	33.09	0.00	0.30	0.33	0.00	0.00	0.00	0.01	100.73
		30.91	0.29	19.20	2.58	0.00	46.74	0.00	0.13	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	—
<b>Подзона IIb</b>															
0.62	bn	5.56	0.02	0.00	74.01	0.00	22.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.32	0.00	102.12
		5.09	0.01	0.00	59.45	0.00	35.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	—
	mss <sup>h</sup>	55.26	0.16	6.27	1.00	0.00	37.36	0.00	0.19	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	100.27
		43.36	0.12	4.68	0.69	0.00	51.06	0.00	0.08	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	—
	pc	34.86	0.04	0.61	29.87	0.00	34.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	99.44
		28.80	0.03	0.48	21.69	0.00	49.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—
pn	Данные энергодисперсионных спектров														
<b>Зона III</b>															
0.69	bn	6.27	0.00	0.06	72.18	0.00	21.98	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.49
		5.80	0.00	0.05	58.72	0.00	35.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—

g	Фазо- вый со- став	Химический состав												Сумма	
		Fe	Co	Ni	Cu	As	S	Ru	Rh	Pd	Ag	Au	Pt		Ir
	рп	34.71	0.32	28.63	2.67	0.00	32.59	0.00	0.18	1.20	0.02	0.00	0.00	0.00	100.30
		28.43	0.25	22.31	1.92	0.00	46.50	0.00	0.08	0.52	0.01	0.00	0.00	0.00	—
	рс	37.45	0.07	0.58	26.65	0.00	34.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	99.04
		30.90	0.06	0.46	19.33	0.00	49.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	—
0.75	bn	5.67	0.02	0.00	74.05	0.00	22.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	101.99
		5.17	0.02	0.00	59.42	0.00	35.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—
	рс	37.47	0.05	0.27	29.80	0.00	32.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.37
		30.95	0.04	0.22	21.63	0.00	47.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—
	рп	35.50	0.29	28.07	2.57	0.00	32.58	0.00	0.11	1.03	0.11	0.02	0.00	0.00	100.26
29.07		0.23	21.87	1.85	0.00	46.46	0.00	0.00	0.44	0.05	0.00	0.00	0.00	—	
0.81	bn	5.53	0.00	0.00	74.13	0.00	22.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	101.92
		5.06	0.00	0.00	59.58	0.00	35.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	—
	рс	35.17	0.01	0.40	30.91	0.00	32.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	98.89
		29.52	0.00	0.32	22.80	0.00	47.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—
	Cu-рп	34.92	0.29	25.16	6.54	0.00	31.91	0.00	0.00	0.81	0.07	0.00	0.03	0.04	99.76
		28.87	0.23	19.79	4.75	0.00	45.96	0.00	0.00	0.35	0.03	0.00	0.01	0.01	—
	рп	34.51	0.32	29.27	2.39	0.00	32.03	0.01	0.27	1.33	0.02	0.00	0.00	0.00	100.15
		28.42	0.25	22.93	1.73	0.00	45.96	0.00	0.12	0.57	0.01	0.00	0.00	0.00	—
0.89	bn	5.53	0.00	0.00	74.13	0.00	22.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	101.92
		5.06	0.00	0.00	59.58	0.00	35.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	—
	рс	35.08	0.06	0.44	29.72	0.00	32.88	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	98.19
		29.49	0.05	0.35	21.96	0.00	48.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—
	рп	35.58	0.31	26.91	2.62	0.00	32.45	0.00	0.08	1.04	0.11	0.01	0.04	0.02	99.15
		29.41	0.25	21.16	1.91	0.00	46.73	0.00	0.04	0.45	0.05	0.00	0.01	0.01	—
	Cu-рп	35.72	0.33	24.75	5.92	0.00	32.08	0.00	0.00	0.66	0.10	0.00	0.11	0.03	99.70
		29.50	0.26	19.44	4.30	0.00	46.15	0.00	0.00	0.29	0.04	0.00	0.03	0.01	—
0.93	bn	5.56	0.02	0.00	74.01	0.00	22.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.32	0.00	102.12
		5.09	0.01	0.00	59.45	0.00	35.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	—
	рс	36.39	0.05	1.31	28.39	0.00	32.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	98.66
		30.51	0.04	1.05	20.91	0.00	47.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—
	рп	35.28	0.29	27.73	2.45	0.00	32.37	0.00	0.29	1.22	0.05	0.00	0.12	0.09	99.86
29.08		0.22	21.75	1.80	0.00	46.45	0.00	0.09	0.54	0.01	0.00	0.03	0.02	—	
0.99	bn	5.19	0.01	0.03	73.93	0.00	22.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.01	101.42
		4.76	0.01	0.02	59.67	0.00	35.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	—
	рс	36.95	0.08	0.32	28.61	0.00	32.64	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	98.65
		30.96	0.06	0.26	21.07	0.00	47.64	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	—
	рп	35.46	0.28	27.49	2.92	0.00	32.34	0.00	0.20	1.03	0.03	0.00	0.00	0.06	99.80
		29.20	0.22	21.53	2.11	0.00	46.38	0.00	0.09	0.45	0.01	0.00	0.00	0.01	—
1.00	bn	5.46	0.02	0.00	73.61	0.00	22.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.05	101.74
		5.00	0.02	0.00	59.15	0.00	35.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01	—
	рс	35.51	0.05	0.20	29.13	0.00	33.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00	98.19
		29.83	0.04	0.16	21.50	0.00	48.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	—
	рп	34.69	0.31	28.33	2.15	0.00	32.08	0.00	0.31	1.19	0.01	0.00	0.04	0.04	99.14
		28.78	0.24	22.36	1.57	0.00	46.38	0.00	0.14	0.52	0.00	0.00	0.01	0.01	—

Примечание. Здесь и в табл. 5 для каждой фазы: верхний ряд — мас. %, нижний ряд — ат. %. рп\* — кайма вокруг mss, рп\*\* — ламеллы в mss. Cu-рп — богатый медью пентландит, bn — богатый медью борнит.



Таблица 2.

## Рентгенофазовый анализ образцов из подзоны Ia

$g = 0.01$		$g = 0.04$		$g = 0.23$		Литературные данные					
mss <sup>h</sup> + cp + ирарсит		mss <sup>h</sup> + cp + ирарсит		mss <sup>h</sup> (+cp)		Ирарсит [Генкин и др., 1966]		Пирротин [PDF Card: 50-1788]		Халькопирит [PDF Card: 250288]	
$d$ (Å)	$I/I_0$	$d$ (Å)	$I/I_0$	$d$ (Å)	$I/I_0$	$d$ (Å)	$I/I_0$	$d$ (Å)	$I/I_0$	$d$ (Å)	$I/I_0$
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.71	20
3.33	45	3.33	10	—	—	3.32	100	—	—	—	—
3.04	11	3.04	3	3.04	7	—	—	—	—	3.03	100
2.99	60	2.99	53	2.99	53	—	—	2.98	44	—	—
2.88	53	2.88	15	2.88	6	2.87	100	2.87	5	2.89	10
2.66	52	2.65	45	2.65	59	—	—	2.65	50	2.64	30
2.58	11	2.58	2	—	—	2.57	80	—	—	—	—
2.36	9	2.36	2	—	—	2.35	60	—	—	—	—
2.07	100	2.07	100	2.07	100	—	—	2.07	100	—	—
2.04	26	2.04	7	—	—	2.04	90	—	—	—	—
1.870	3	—	—	—	—	—	—	—	—	1.867	40
1.859	4	—	—	—	—	—	—	—	—	1.852	80
1.740	42	1.736	11	—	—	1.74	100	—	—	—	—
1.728	49	1.728	25	1.728	58	—	—	1.724	31	—	—
1.667	9	—	—	—	—	1.66	60	—	—	—	—
1.616	6	1.613	7	1.613	8	—	—	1.611	7	—	—
1.600	4	—	—	—	—	1.60	60	—	—	1.590	60
1.512	4	—	—	—	—	1.54	60	—	—	1.572	30
1.444	6	1.447	5	1.446	5	—	—	1.445	4	—	—
1.437	4	1.439	4	1.438	7	1.43	20	1.438	7	—	—
1.326	17	1.326	10	1.325	13	1.32	60	—	—	1.321	30
1.294	10	1.290	2	—	—	1.29	70	—	—	—	—
$a^{\text{mss}} = 3.4541(6)$		$a^{\text{mss}} = 3.4541(7)$		$a^{\text{mss}} = 3.4527(4)$		—	—	—	—	—	—
$c^{\text{mss}} = 5.762(3)$		$c^{\text{mss}} = 5.756(4)$		$c^{\text{mss}} = 5.749(2)$		—	—	—	—	—	—

Борнит имеет состав ( $\text{Cu} \approx 59$ ,  $\text{Fe} \approx 5$ ,  $\text{S} \approx 36$  ат. %), он обогащен медью и обеднен железом и серой по сравнению со стехиометрическим  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ .

**Распределение макрокомпонентов при кристаллизации mss и iss.** Результаты измерения состава первичного mss в первой зоне (до  $g \approx 0.5$ ) и рассчитанные коэффициенты распределения между mss и расплавом даны в табл. 4. Кривые распределения макрокомпонентов и их коэффициенты распределения между mss и сульфидным расплавом L показаны на рис. 3. Видно, что Fe и S предпочтительно входят в mss ( $k > 1$ ), а Cu и Ni оттесняются в сульфидный расплав ( $k < 1$ ).

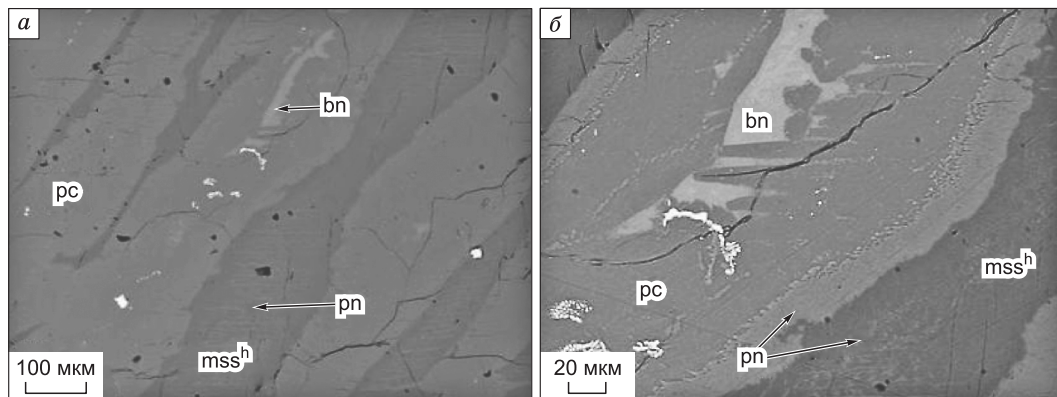


Рис. 2. Микроструктура образца из подзоны IIб.

$a$  — общий вид,  $b$  — увеличенный центральный участок. Обозначения: mss<sup>h</sup> — гексагональный моносульфидный твердый раствор, pc — кубическая фаза хейкокитового состава, pn — пентландит, bn — борнит.

Таблица 3.

Рентгенофазовый анализ образца из зоны III при  $g = 0.93$ 

$g = 0.93$		Литературные данные					
pc + bn + pn		Борнит [PDF Card 310482]		pc, [Cabri, 1973]		Пентландит [PDF Card 080090]	
$d$ (Å)	$I/I_0$	$d$ (Å)	$I/I_0$	$d$ (Å)	$I/I_0$	$d$ (Å)	$I/I_0$
5.87	13	—	—	—	—	5.78	30
5.09	2	—	—	—	—	5.02	6
3.76	2	—	—	3.75	20	—	—
3.59	2	—	—	—	—	3.55	6
3.14	12	3.19	20	—	—	—	—
3.08	100	—	—	3.06	100	3.03	80
2.94	12	—	—	—	—	2.90	40
2.72	7	2.81	20	—	—	—	—
2.67	10	—	—	2.65	40	2.64	30
2.53	2	—	—	—	—	2.51	5
2.33	7	2.39	30	—	—	2.30	30
1.958	12	1.96	100	—	—	—	—
1.921	18	—	—	—	—	1.931	50
1.892	15	1.87	100	—	—	—	—
1.882	50	—	—	1.874	90	—	—
1.798	28	1.69	20	—	—	1.775	100
1.618	7	—	—	—	—	—	—
1.603	13	—	—	1.597	60	—	—
$a_{pn} = 10.172(5) \text{Å}$		—	—	1.532	40	—	—

Вторая зона состоит из продуктов распада первичных mss и iss. Использование широкого зонда позволило определить составы фаз и рассчитать средний состав слитка по методике [Косяков, Синякова, 2005]. Усредненные результаты использованы для расчета состава расплава при кристаллизации котектической смеси mss + iss и коэффициентов распределения компонентов mss/L и iss/L (рис. 3). Отметим, что эта процедура приводит к увеличению погрешности рассчитанных величин по сравнению с результатами кристаллизации однофазного образца. Кривые распределения компонентов в mss в зоне II продолжают без особенностей такие же кривые в зоне I. Коэффициент распределения  $k$  (iss/L) для Fe слегка больше единицы, для Ni  $< 0.2$ , для Cu  $\sim 2$ .

Из-за сложного многофазного строения третьей зоны слитка определение состава расплава и коэффициентов распределения сопряжено с большими погрешностями. В связи с этим мы не приводим количественной информации о первичном распределении компонентов в этой зоне.

**Формы нахождения примесей в образце.**

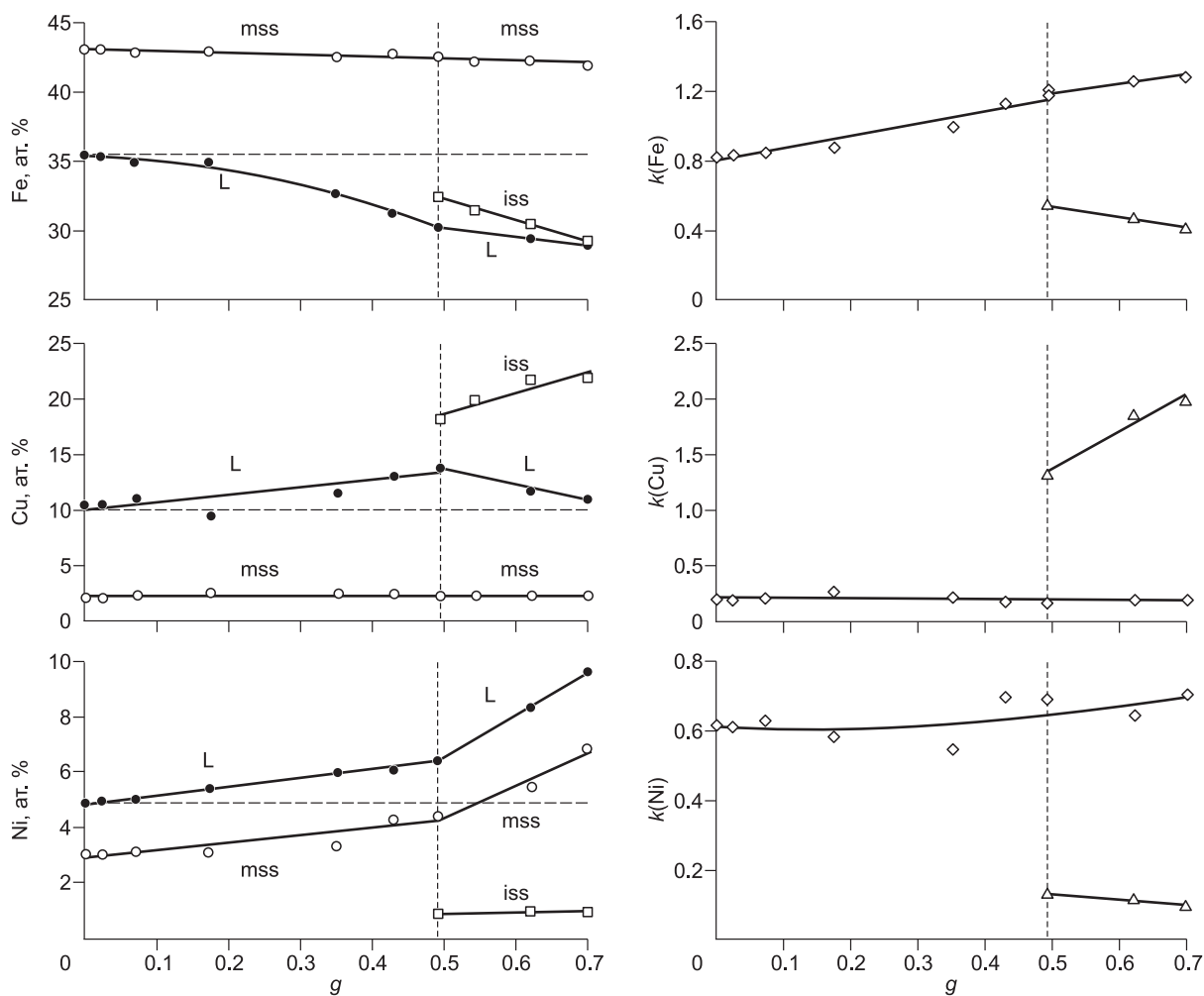
Примеси благородных металлов, мышьяка и кобальта могут присутствовать в виде твердых растворов в основных рудообразующих минералах или в виде самостоятельных микроминеральных включений. Эти фазы могут включать макрокомпоненты либо состоять только из примесных элементов.

*Поведение примесей Co, Rh, Ru при кристаллизации mss и iss.* Микрорентгеноспектральный анализ начального участка слитка показал, что примеси Co ( $\sim 0.13$  ат. %), Rh (до 0.15 %) и Ru (до 0.27 %) растворяются в матрице mss (табл. 4), а Rh, Ru и Ir присутствуют также в кристаллических соединениях. Изменение содержания примесей в матрице mss при кристал-

Таблица 4. Зависимость химического состава mss (ат. %) в образце и коэффициентов распределения компонентов  $k$  (mss/L) от степени кристаллизации ( $g$ )

$g$	Состав mss						
	Fe	Co	Ni	Cu	S	Ru	Rh
0.02	43.07	0.13	3.03	2.06	51.28	0.24	0.11
0.07	42.85	0.12	3.14	2.28	51.02	0.27	0.13
0.17	42.98	0.12	3.17	2.50	50.87	0.16	0.13
0.35	42.55	0.12	3.30	2.48	50.97	0.11	0.14
0.43	42.71	0.13	4.29	2.41	50.35	0.01	0.15
0.49	42.60	0.13	4.46	2.22	50.51	0.01	0.15
	$k$ (mss/L)						
0.02	1.22	1.30	0.61	0.19	1.06	2.48	1.13
0.07	1.23	1.21	0.62	0.21	1.06	3.04	1.30
0.17	1.23	1.21	0.53	0.26	1.05	1.96	1.31
0.35	1.30	1.32	0.55	0.22	1.05	1.47	1.62
0.43	1.37	1.52	0.70	0.18	1.04	Н.о.	1.70
0.49	1.47	1.60	0.69	0.16	1.05	»	1.61

Примечание. Н.о. — не определяли.

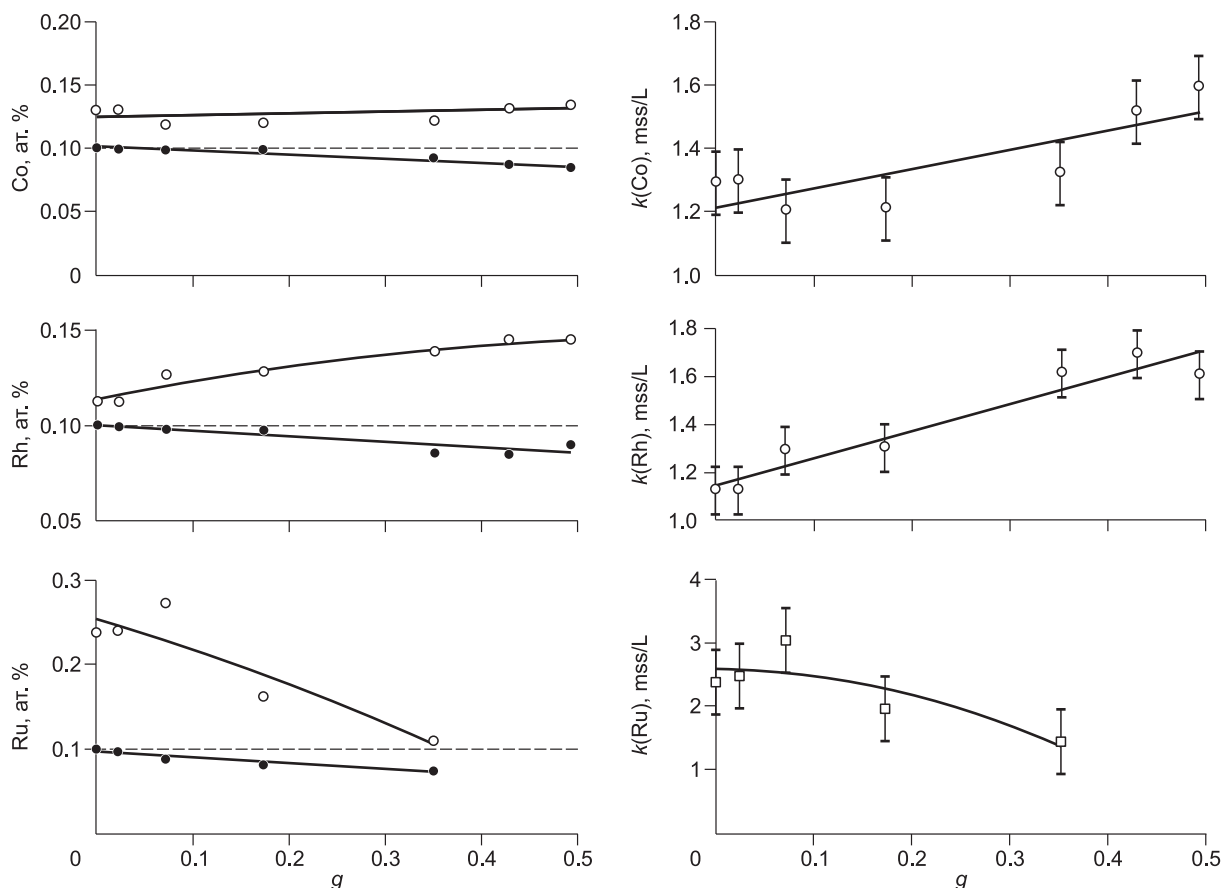


**Рис. 3.** Кривые распределения Fe, Cu и Ni в образце и зависимости ( $k$ ) mss/L (ромбы) и iss/L (треугольники) от доли закристаллизовавшегося расплава  $g$ .

Открытые кружки соответствуют концентрации компонента в mss, квадраты — в iss, закрытые кружки — в расплаве; штриховой горизонтальной линией показана концентрация компонента в исходном расплаве. Вертикальная точечная линия разделяет области выделения mss и mss + iss.

лизации до  $g \sim 0.5$  показаны на рис. 4. Будем условно называть коэффициентом распределения  $k$  отношение концентраций примеси в матрице mss и расплаве, т.е. при расчете этой величины не будем учитывать примеси, входящие в микрофазы. Вычисленные таким образом коэффициенты  $k$  изменяются в процессе кристаллизации в пределах 1.2—1.6 для Co, 1.5—3.0 для Ru, 1.1—1.6 для Rh. Содержание в mss остальных примесей находится либо на границе чувствительности метода, либо ниже предела их обнаружения (мас. %): Pd  $\leq 0.04$ , Ir  $\leq 0.14$ , Pt  $\leq 0.16$ , Ag  $\leq 0.08$ , Au  $\leq 0.20$ , As  $\leq 0.04$ . При кристаллизации iss во второй зоне слитка Co оттесняется в расплав ( $k \sim 0.6$ ).

*Примеси, растворенные в основных минералах, образованных в результате твердофазных превращений.* В первой и второй зонах присутствуют зерна mss<sup>b</sup>, в которых растворены следующие примеси (ат. %): Co (до 0.13), Ru (до 0.38), Rh (до 0.13), Ir (до 0.07) и Pd (до 0.02). Халькопирит, присутствующий только в зоне I, содержит примеси Ru (до 0.47), Ir (до 0.09) и Rh (до 0.12) (см. табл. 1). Пентландит в виде зерен, кайм и ламелл присутствует во второй и третьей зонах слитка. Его состав слабо изменяется вдоль образца — от Fe<sub>29.73</sub>Co<sub>0.28</sub>Ni<sub>20.17</sub>Cu<sub>2.42</sub>Rh<sub>0.10</sub>Pd<sub>0.07</sub>Ag<sub>0.04</sub>S<sub>47.19</sub> в начале второй зоны до Fe<sub>28.78</sub>Co<sub>0.24</sub>Ni<sub>22.36</sub>Cu<sub>1.57</sub>Rh<sub>0.14</sub>Pd<sub>0.52</sub>S<sub>46.39</sub> в конце слитка. Межфазные коэффициенты распределения  $k$  (mss/рп) для Ru < 1 (0.3—0.9), для Ir и Rh изменяются в пределах: (0.5—1.2) и (0.9—1.6) соответственно. Коэффициенты распределения примесей между mss и рп ( $k = c_{mss}/c_{pn}$ ) для Co, Rh  $\sim 0.4$ —0.5, Pd 0.05—0.1. Отметим, что в mss и рп, находящихся в равновесии, содержится примесь меди (0.6—0.9 ат. % в mss, 2.2—2.6 ат. % в



**Рис. 4. Кривые распределения Co, Rh и Ru и зависимости ( $k$ ) микрокомпонентов между mss и расплавом от  $g$  в начальной части образца.**

Открытые кружки соответствуют концентрации примеси в mss, закрытые — в расплаве. Штриховой горизонтальной линией показана концентрация компонента в исходном расплаве.

pn),  $k_{Cu} (mss/pn) \sim 0.3$ . В пентландите в ассоциации с bn и pc-фазой может присутствовать от 1.7 до 5.4 ат. % Cu.

*Примеси, образующие собственные минеральные фазы.* Описанные выше результаты относятся к равновесию между твердыми растворами  $mss^h$ , pn и cp, насыщенными примесными элементами. Избыток этих примесей выделяется в виде самостоятельных минералов, которые были идентифицированы методами рентгенофазового, микрорентгеноспектрального и энергодисперсионного анализов. Из-за микронных размеров включений мы смогли только частично определить химический состав микроминеральных фаз (табл. 5).

*Подзона Ia* слитка состоит из зерен mss, включающих ламелли халькопирита. В mss присутствуют включения полифазных сростаний минералов ирарсит-холлингвортитового ряда, ирарсита (IrAsS), холлингвортита (RhAsS) и фаз промежуточного состава  $(Ir_xRh_{1-x})AsS$  (рис. 5, табл. 2). По данным табл. 5, в них присутствуют примеси Pt, Ru и Au. В халькопиритовых ламеллях, образовавшихся при субсолидусном распаде mss, присутствуют зерна Au с примесью Cu и Fe (рис. 6).

*Подзона Ib* состоит из матрицы гексагонального  $mss^h$  с ламеллями тетрагонального халькопирита и зернами пентландита микронного размера. Примесные фазы ассоциированы с ламеллями халькопирита. Размер их не превышает 1.5 мкм, поэтому при анализе захватывается матрица. Судя по энергодисперсионным спектрам (рис. 7), фазы представлены сплавами: (Ag,Pd), (Au,Pt) и, возможно, (PtFe<sub>x</sub>).

*Подзона Pa* состоит из зерен  $mss^h$ , pc-фазы и пентландита. С  $mss^h$  ассоциированы кристаллы сульфосенида (Ir,Rh)AsS с примесью 3.6 ат. % Pt и 0.7 ат. % Ru (см. табл. 5,  $g = 0.54$ ). В этой подзоне появляются новые микрофазы, ассоциированные с iss: сперрилит, состав которого близок к стехиометрическому PtAs<sub>2</sub>, и гуанглинит Pd<sub>3</sub>As с примесью Ni. В сперрилите растворено (ат. %): Fe около 2, S ~ 1, Rh

Таблица 5.

## Состав примесных фаз в зависимости от g

g	Микрофазы (идеальная формула)	Химический состав													Сумма
		Fe	Co	Ni	Cu	As	S	Ru	Rh	Pd	Ag	Au	Pt	Ir	
<b>Подзона Ia</b>															
0.02	(Ir,Rh,Ru)AsS	0.34	0.03	0.05	0.20	25.84	11.53	0.93	3.06	0.00	0.00	0.24	0.00	56.08	98.29
		0.58	0.06	0.07	0.30	32.94	34.36	0.88	2.84	0.00	0.00	0.12	0.00	27.87	
	(Ir,Pt,Rh,Ru)AsS	0.40	0.02	0.13	0.14	26.29	11.08	1.13	1.83	0.00	0.00	1.03	4.67	54.20	100.91
		0.68	0.03	0.21	0.21	33.47	32.96	1.07	1.70	0.00	0.00	0.50	2.28	26.90	
<b>Подзона IIa</b>															
0.49	PtAs <sub>2</sub>	1.05	0.01	0.21	0.32	43.39	0.25	0.01	0.77	0.03	0.00	0.00	53.49	0.35	99.86
		2.09	0.02	0.39	0.55	64.48	0.86	0.01	0.83	0.03	0.00	0.00	30.53	0.20	
	(Pd,Ni) <sub>3</sub> As	0.85	0.04	8.24	1.90	22.89	0.04	0.00	0.22	57.45	0.00	1.53	5.92	0.00	99.08
		1.42	0.06	13.08	2.79	28.47	0.11	0.00	0.20	50.31	0.00	0.72	2.83	0.00	
	Pt <sub>3</sub> Fe	11.12	0.00	0.78	0.98	0.00	0.12	0.02	0.03	0.32	0.00	1.59	84.20	0.06	99.21
		29.49	0.00	1.97	2.28	0.00	0.55	0.03	0.04	0.44	0.00	1.19	63.94	0.05	
(Au,Pd,Cu,Ag,Pt)	1.66	0.00	0.44	4.78	0.86	0.06	0.02	0.18	11.23	4.23	73.92	2.70	0.00	100.08	
	4.50	0.00	1.13	11.36	1.74	0.30	0.03	0.26	15.95	5.92	56.72	2.09	0.00		
0.54	(Au,Pd,Ag,Pt) <sub>3</sub> Cu	0.50	0.00	0.00	8.70	0.00	0.00	0.00	10.51	8.15	68.15	3.61	0.00	99.62	
		1.31	0.00	0.00	20.00	0.00	0.00	0.00	0.00	14.42	11.04	50.53	2.70		0.00
	(Ir,Rh,Pt)AsS	0.45	0.00	0.04	1.02	29.28	11.01	0.76	9.92	0.00	0.00	0.00	7.62	37.49	97.60
		0.73	0.00	0.06	1.47	35.63	31.29	0.69	8.79	0.00	0.00	0.00	3.56	17.78	
<b>Зона III</b>															
0.69	Pt <sub>3</sub> Fe	10.90	0.00	1.09	1.55	0.00	0.10	0.01	0.04	1.03	0.00	3.00	81.73	0.00	99.44
		28.45	0.00	2.70	3.56	0.00	0.47	0.01	0.05	1.42	0.00	2.22	61.12	0.00	
	Pd <sub>3</sub> As	1.54	0.00	0.47	4.85	17.52	0.14	0.00	0.11	72.74	0.00	1.38	0.47	0.18	99.40
		2.64	0.00	0.76	7.31	22.38	0.41	0.00	0.10	65.41	0.00	0.67	0.23	0.09	
	(Au,Cu,Pd,Ag)	0.59	0.02	0.19	5.91	0.00	0.08	0.00	0.00	4.18	4.54	82.04	3.36	0.00	100.90
		1.69	0.05	0.51	14.85	0.00	0.41	0.00	0.00	6.29	6.72	66.74	2.76	0.00	
	Pt <sub>3</sub> Fe	11.21	0.00	1.23	2.66	0.00	0.11	0.01	0.00	0.82	0.00	4.08	79.27	0.00	99.39
		28.60	0.00	2.98	5.95	0.00	0.50	0.02	0.00	1.09	0.00	2.95	57.89	0.00	
	Pd <sub>3</sub> As	2.28	0.01	1.43	3.40	18.14	0.78	0.00	0.15	70.66	0.00	1.72	0.23	0.15	98.94
		3.85	0.02	2.29	5.04	22.81	2.29	0.00	0.14	62.56	0.00	0.82	0.11	0.07	
Au <sub>3</sub> Cu	1.25	0.02	0.67	6.66	0.00	0.15	0.00	0.00	6.58	6.23	76.82	2.98	0.00	101.35	
	3.34	0.05	1.70	15.69	0.00	0.69	0.00	0.00	9.26	8.64	58.36	2.28	0.00		
0.81	Pt <sub>3</sub> Fe	10.78	0.00	1.12	2.34	0.00	0.10	0.00	0.00	0.81	0.00	3.76	81.44	0.00	100.35
		27.06	0.03	3.34	6.22	0.00	2.20	0.00	0.00	1.49	0.61	5.52	53.52	0.02	
	Pd <sub>3</sub> As	1.34	0.01	0.65	4.69	17.79	0.19	0.00	0.36	72.85	0.00	1.36	0.65	0.12	100.01
		2.26	0.01	1.06	7.02	22.59	0.57	0.00	0.33	65.13	0.00	0.65	0.32	0.06	
	Ag <sub>3</sub> Pd	0.76	0.00	0.32	1.57	0.00	0.10	0.01	0.00	11.90	88.22	0.00	0.15	0.00	103.04
		1.40	0.00	0.55	2.53	0.00	0.33	0.01	0.00	11.44	83.66	0.00	0.08	0.00	
0.89	~(Fe, Ni, Ag, Pd) <sub>3</sub> S <sub>2-x</sub>	24.27	0.20	18.12	2.70	0.00	21.14	0.00	0.00	6.44	28.23	0.00	0.00	0.08	101.19
		24.54	0.19	17.43	2.40	0.00	37.23	0.00	0.00	3.41	14.77	0.00	0.00	0.02	
0.93	Ag-pn	35.24	0.34	27.69	2.31	0.00	32.41	0.01	0.54	1.12	0.15	0.00	0.05	0.02	99.88
		29.03	0.26	21.70	1.68	0.00	46.52	0.01	0.24	0.48	0.06	0.00	0.01	0.01	
	Pd <sub>3</sub> As	1.65	0.03	0.74	4.32	17.75	0.19	0.00	0.46	73.28	0.32	2.09	0.49	0.05	101.38
		2.78	0.05	1.18	6.39	22.29	0.57	0.00	0.42	64.78	0.28	1.00	0.24	0.03	
	CuAu	0.22	0.03	0.09	4.64	0.00	0.07	0.00	0.00	5.03	3.62	86.82	3.02	0.04	103.56
		0.62	0.08	0.24	11.81	0.00	0.34	0.00	0.00	7.65	5.42	71.30	2.50	0.03	
	Pt <sub>3</sub> Fe	10.85	0.06	0.87	1.34	0.00	0.05	0.00	0.00	0.93	0.00	2.87	84.40	0.01	101.40

g	Микрофазы (идеальная формула)	Химический состав													Сумма
		Fe	Co	Ni	Cu	As	S	Ru	Rh	Pd	Ag	Au	Pt	Ir	
		28.20	0.16	2.15	3.07	0.00	0.25	0.00	0.00	1.27	0.00	2.12	62.77	0.01	
0.99	Pd <sub>3</sub> As	0.65	0.04	0.58	4.39	16.93	0.11	0.00	0.99	71.65	0.00	1.04	0.86	0.20	97.43
		1.15	0.06	0.97	6.81	22.28	0.33	0.00	0.95	66.39	0.00	0.52	0.43	0.10	
	Ag <sub>3</sub> Pd	0.42	0.02	0.02	1.95	0.00	0.05	0.00	0.00	15.84	81.18	0.06	0.20	0.17	99.90
		0.80	0.03	0.04	3.25	0.00	0.16	0.00	0.00	15.77	79.73	0.03	0.11	0.09	
1.00	Pd <sub>3</sub> As	1.41	0.02	0.68	3.52	18.20	0.22	0.00	8.46	60.12	0.00	3.71	1.81	0.21	98.37
		2.48	0.04	1.13	5.44	23.85	0.66	0.00	8.07	55.46	0.00	1.85	0.91	0.11	
	(Pt,Pd) <sub>3</sub> Fe	11.40	0.03	1.03	2.56	0.00	0.20	0.00	0.75	3.61	0.00	3.72	76.82	0.18	100.30
		28.21	0.07	2.42	5.57	0.00	0.87	0.00	1.01	4.68	0.00	2.61	54.42	0.13	
	Au(Cu,Pd,Ag,Pt)	1.05	0.02	0.88	6.36	0.00	0.20	0.00	0.01	9.81	8.09	67.46	6.06	0.06	100.00
		2.76	0.05	2.20	14.68	0.00	0.92	0.00	0.01	13.52	11.01	50.25	4.56	0.04	

~ 1, Ni 0.4 и Ir 0.2 (см. табл. 5, g = 0.49). Этот минерал встречается в парагенезисе с Pd<sub>3</sub>As, с изоферроплатиной Pt<sub>3</sub>Fe и со сплавом Au<sub>3</sub>(Cu,Ag,Pd,Pt).

Подзона Пб состоит из гексагонального mss<sup>h</sup>, рс-фазы хейкокитового состава, пентландита и борнита. Примеры выделения микрофаз показаны на рис. 8. Приведена фотография каплевидного включения, что позволяет предположить возможность образования микрокапель жидкости, богатой мышьяком, взвешенных в сульфидном расплаве (см. рис. 8, а). Видно, что при охлаждении происходит распад расплава на две фракции из PtAs<sub>2</sub> и Pd<sub>3</sub>As. Этот распад может быть как результатом расслоения Pt-Pd-As расплава, так и возникать в процессе его затвердевания. Приведенное в [Makovicky, 2002] сечение фазовой диаграммы Pd-Pt-As-S при 850 °C не позволяет уточнить механизм распада. Обе фракции участка содержат более мелкие включения сплавов на основе Au<sub>3</sub>Cu и Pt<sub>3</sub>Fe, которые закристаллизовались из арсенидного расплава или в результате твердофазных реакций. Еще одно каплевидное включение показано на рис. 8, б. Оно образовано из Pd<sub>3</sub>As с ограниченными включениями сперрилита и неограниченными включениями сплава Au<sub>3</sub>Cu с примесями Ag, Pt и Pd. Отметим возможность образования самостоятельных микрофаз на основе Au<sub>3</sub>Cu и Pt<sub>3</sub>Fe в сульфидной матрице, не ассоциированных с другими микрофазами (см. рис. 8, в, г).

Изоферроплатина Pt<sub>3</sub>Fe может выделяться как в виде самостоятельной микрофазы, так и присутствовать в сростаниях с другими халькогенидными или металлическими микрофазами (рис. 9). Это сростки с ограниченными кристаллами сульфоарсенида (Ir,Rh)AsS (см. рис. 9, а), ограниченные кристаллы и зерна в матрицах mss и хейкокита, округлые зерна в фазе среднего состава (Fe,Ni,Ag,Pd)<sub>3</sub>S<sub>2-x</sub>, обычно окаймленной Ag (рис. 9, б, д), овальные зерна в матрице хейкокита и борнита, часто с каймой Ag (см. рис. 9, б, в, е). Изоферроплатина встречается также в парагенезисе с Pd<sub>3</sub>As и со сплавом Au<sub>3</sub>(Cu,Ag,Pd,Pt). Она выделяется в виде сростаний с зернами Au<sub>3</sub>(Cu,Ag,Pd,Pt), окруженными, по-видимому, эвтектоидной смесью Pd<sub>3</sub>As и медистого золота (см. рис. 9, з).

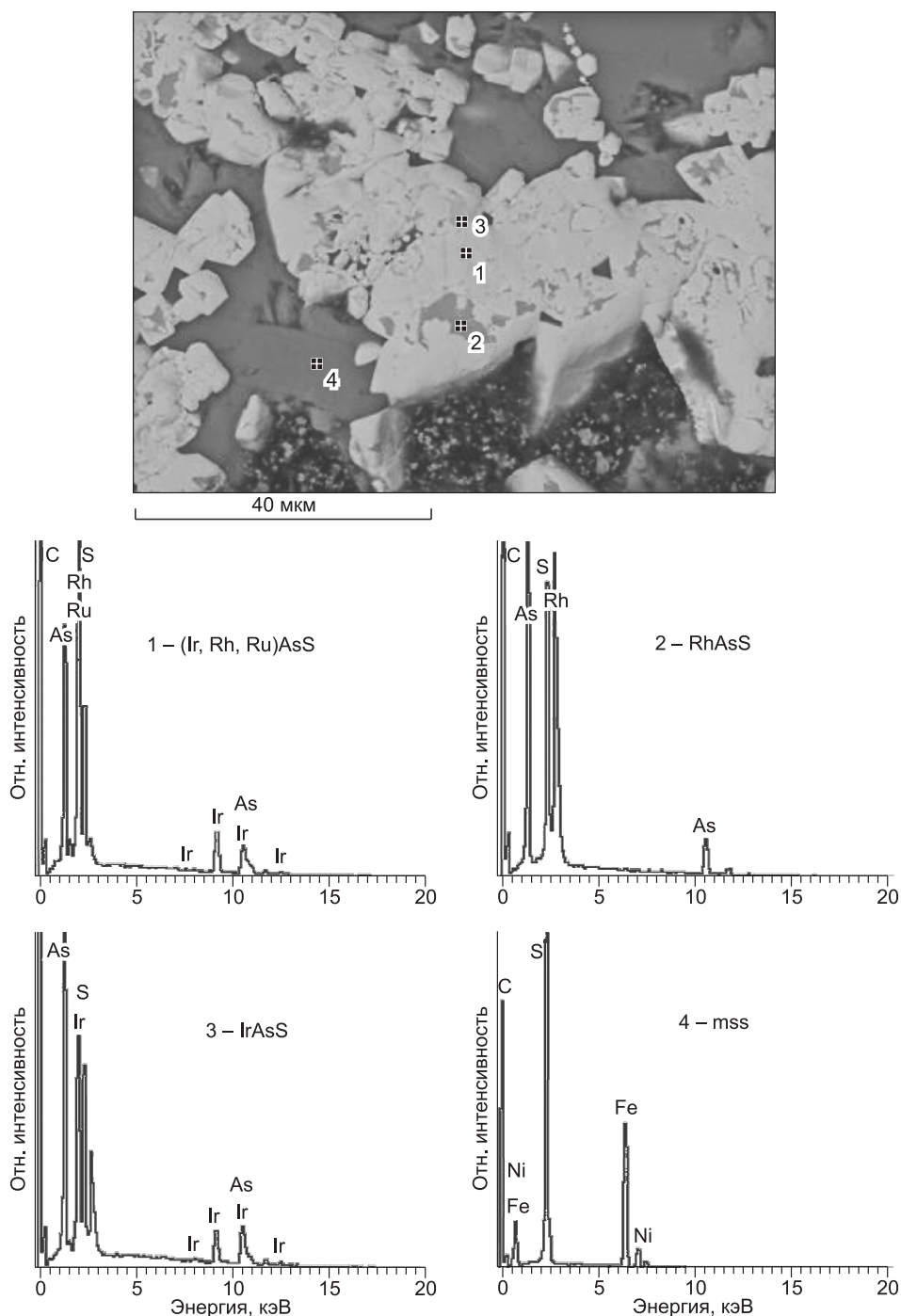
Зона III состоит из продуктов распада iss в виде смеси рс-фазы хейкокитового состава, пентландита и борнита. С этими фазами ассоциированы те же примесные минералы, которые были обнаружены в продуктах распада первичного iss в подзоне Пб: изоферроплатина Pt<sub>3</sub>Fe, Ag, сплав Ag<sub>3</sub>Pd, сплав Au<sub>3</sub>(Cu,Ag,Pd,Pt), Ag-содержащий (~ 15 ат. %) твердый раствор усредненного состава (Fe,Ni,Ag,Pd)<sub>3</sub>S<sub>2-x</sub>, Pd<sub>3</sub>As. Отметим, что эти минералы благородных металлов находятся в сложных взаимоотношениях как друг с другом, так и с минералами сульфидной матрицы (рис. 10, 11). Они могут присутствовать в виде изолированных включений или в виде колоний из включений или сростков микрофаз.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Поведение примесей.** Систематизируем данные о формах нахождения примесей в образце после фракционной кристаллизации расплава.

*Растворы в первичных и вторичных минералах.* Примеси, введенные в исходный образец, делятся по своему поведению при фракционной кристаллизации сульфидного расплава на две группы.

Примеси первой группы (Co, Ru, Rh) хорошо растворимы в mss, их коэффициенты распределения > 1, поэтому на первой стадии кристаллизации большая часть этих примесей входит в решетку mss, а концентрация их в расплаве уменьшается в процессе кристаллизации.



**Рис. 5.** Микрофотография подзоны Ia образца при  $g = 0.02$ , иллюстрирующая минеральные фазы ирарсит-холлингвортитового ряда в матрице mss (вверху), и энергодисперсионные спектры фаз в точках 1—4 (внизу).

Примеси второй группы (Pd, Ir, Pt, Ag, Au) слабее растворяются в mss, их коэффициенты распределения  $< 1$ : ( $k(\text{Pd}) < 0.2$ ,  $k(\text{Ir}) < 0.5$ ,  $k(\text{Pt}, \text{Ag}, \text{Au}) < 0.1$ ). Поэтому при кристаллизации они оттесняются фронтом кристаллизации и преимущественно переходят в расплав. В отличие от металлических примесей мышьяк является электроотрицательным элементом, образующим с ними химические соединения. Содержание As в mss в исследуемом образце ниже предела его обнаружения методом микрорентгеноспектрального анализа. Как отмечено выше, прецизионные измерения распределения As между mss и

Таблица 6. Средний состав (ат. %) двух металлоарсенидных включений в образце при  $g \sim 1$

Fe	Co	Ni	Cu	As	S	Ru	Rh	Pd	Ag	Au	Pt	Ir
23.60	0.10	2.70	3.23	2.73	0.08	0.00	0.05	17.71	0.00	1.78	47.82	0.19
19.95	0.11	2.73	2.89	6.46	0.10	0.00	0.09	28.88	0.00	1.36	37.10	0.33

Cu-Fe сульфидным расплавом при 950 °С, описанные в работе [Helmy et al., 2010], показали, что этот элемент концентрируется в расплаве:  $k(\text{As})_{\text{mss/L}}$  изменяется в интервале 0.01—0.39.

В четырехкомпонентном моносульфидном твердом растворе, находящемся в равновесии с расплавом, содержание меди составляет 2.0—2.5 ат. %. При понижении температуры растворимость меди уменьшается до 1—2 ат. %. Избыток меди выделяется в виде ламелл халькопирита в подзонах Ia и Ib. В подзоне Ib дополнительно выделяется избыток никеля в виде микронных включений пентландита, состав которых не удалось определить. В подзоне IIa вокруг зерен mss образуются каемки пентландита, содержащие примеси Co, Rh, Pd и Ag. По данным анализа сосуществующих фаз удалось оценить коэффициенты распределения между mss и пентландитом:  $k(\text{Co}) \sim 0.4$ ,  $k(\text{Rh}) \sim 0.5$ ,  $k(\text{Pd}) \sim 0.05$ .

Следует отметить, что растворимость благородных металлов в матрице iss ниже предела их обнаружения методом микрорентгеноспектрального анализа.

*Каплевидные включения на основе арсенидов благородных металлов.* Эти включения появляются во второй период кристаллизации расплава с образованием mss и iss, они ассоциированы с iss. Присутствие таких включений может свидетельствовать об образовании капель арсенидного расплава внутри сульфидной жидкости и последующего их захвата фронтом кристаллизации. Правдоподобность этой гипотезы подтверждается фактом расслоения расплава в системе As-S и в ряде тройных и четверных систем с участием этих элементов и ЭПГ [Makovicky, 2002; Копылов, Каминский, 2004; Helmy et al., 2010], а также присутствием богатых мышьяком каплевидных включений в матрице сульфидных минералов в медно-никелевых рудах [Leblanc et al., 1990; Gervilla et al., 1996, 1998; Hanley, 2007]. Полученные результаты указывают, что эти включения концентрируют в себе Pt, Pd, Au (табл. 6). Фактически эти капли представляют собой расплав арсенидов благородных металлов, причем  $\text{Pt}_2\text{As}$  или  $\text{Pd}_3\text{As}$  являются основными составляющими этого расплава. При затвердевании включений они могут образовывать мат-

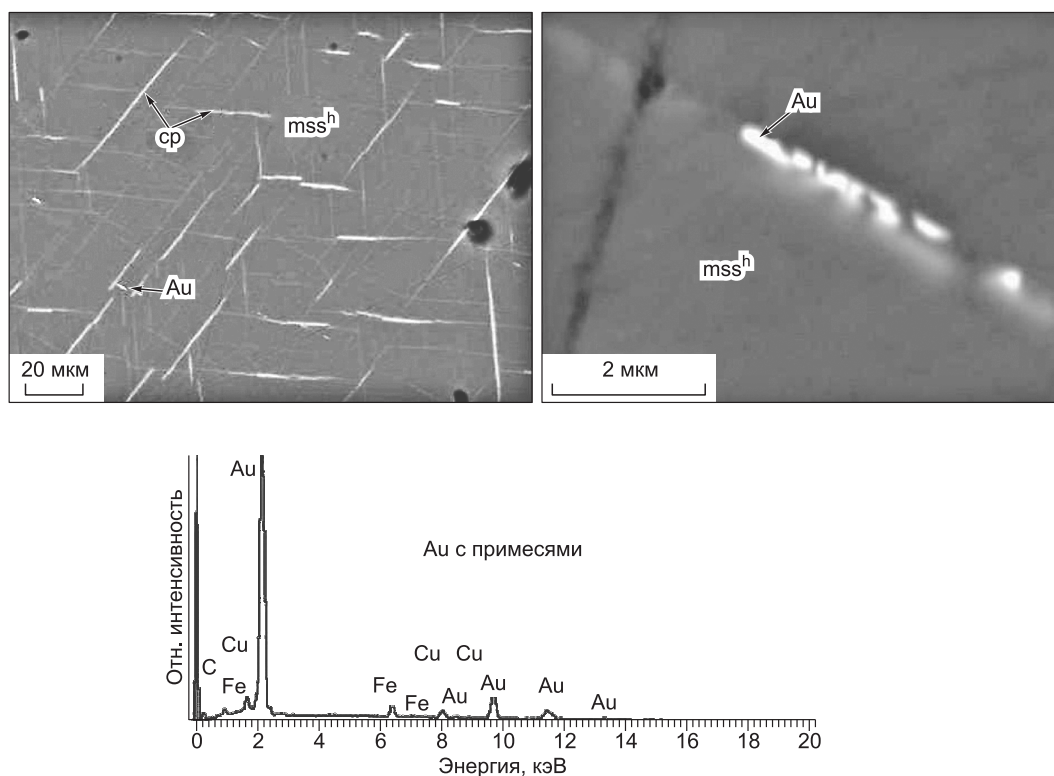
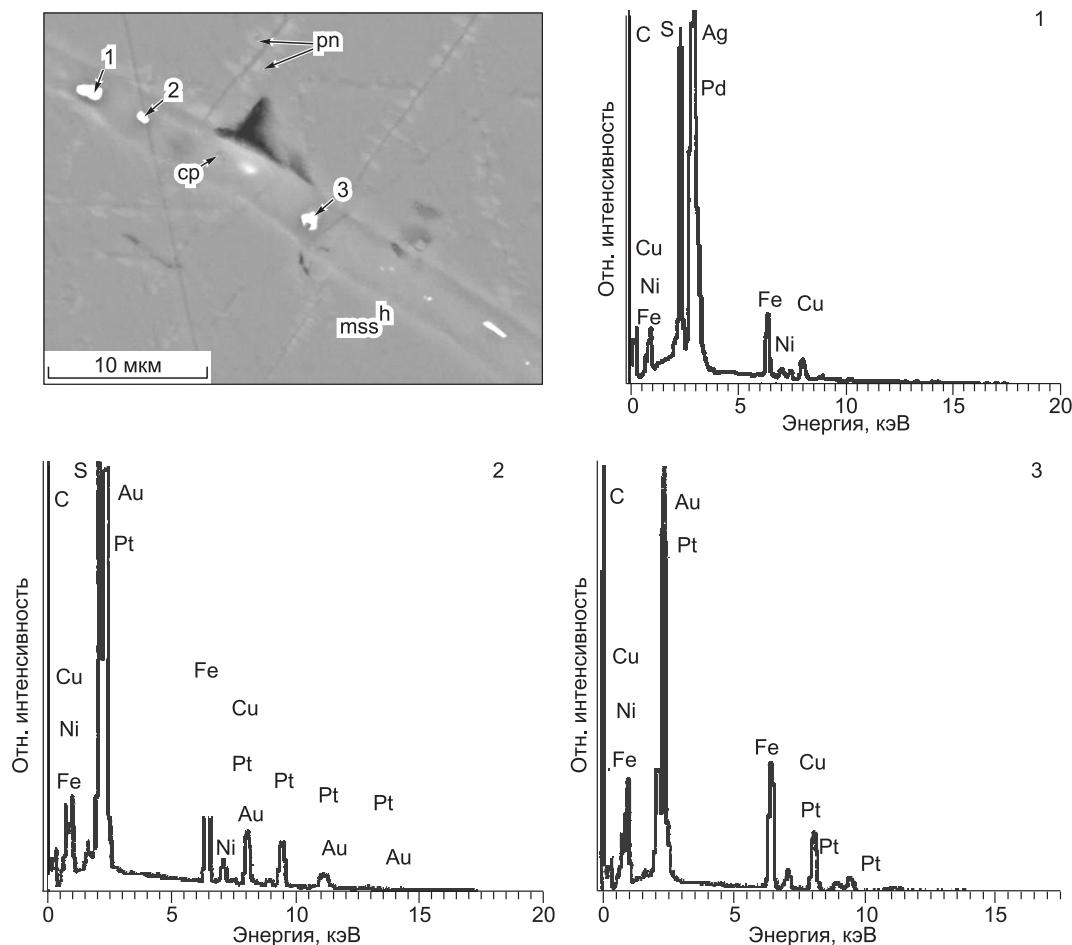


Рис. 6. Зерна Au, легированные Cu и Fe, в ламеллях халькопирита, включенных в матрицу гексагонального  $\text{mss}^h$ .

Вверху слева показан участок микроструктуры подзоны Ia при  $g = 0.07$ . Вверху справа — увеличенный фрагмент этого участка, на котором видна ламелль халькопирита с яркими включениями Au. Внизу приведен энергодисперсионный спектр Au.





**Рис. 7. Включения фаз благородных металлов в ламелли халькопирита.**

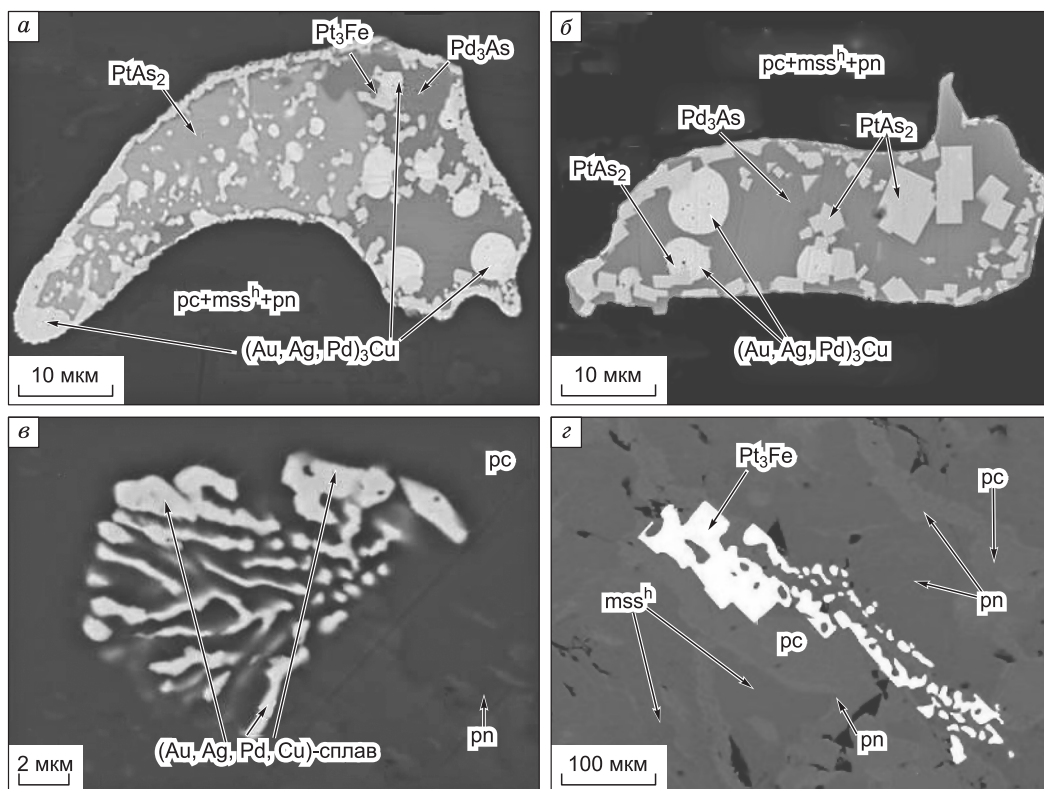
Микроструктура подзоны Ib при  $g = 0.35$ , точками 1—3 обозначены включения примесных фаз. Энергодисперсионные спектры примесных фаз: спектр 1 — включение (Ag,Pd)-сплава размером  $\sim 1.5 \times 0.5$  мкм; спектр 2 — включение сплава, содержащего Au и Pt, размером  $0.5 \times 0.5$  мкм; спектр 3 — кристалл, по-видимому, (Pt,Fe)-сплава размером  $1 \times 1$  мкм. Возможно, что примеси Fe, Ni, Cu и S попали в анализируемое пятно из окружающих матричных ср и mss.

ричную фазу или ограниченные и неограниченные включения наряду с примесными минералами остальных благородных металлов.

*Самостоятельные минералы благородных металлов.* В образце обнаружены включения самородного Ag и его сплавов с палладием (Ag,Pd), ( $Ag_3Pd$ ), а также многокомпонентного сульфида  $(Fe,Ni,Ag,Pd)_3S_{2-x}$ . Золото существует в самородной форме, а также в виде сплавов (Au,Pt),  $Au_3(Cu,Ag,Pd,Pt)$ . Платина присутствует также в формах изоферроплатины  $Pt_3Fe$  и, возможно,  $PtFe$  и в виде  $PtAs_2$ . Примеси Pd, Rh и Ir присутствуют также в виде арсенида  $Pd_3As$  или сульфоарсенидов ирарсит-холлингвортитового ряда ( $RhAsS$ ), ( $IrAsS$ ), ( $IrRhAsS$ ). Они могут содержать примесь Ru.

**Закономерности поведения компонентов в процессе кристаллизации и охлаждения образца.**

Описание форм нахождения примесей благородных металлов (в первую очередь, ЭПГ) в медно-никелевых рудах различных месторождений приведено в большом количестве публикаций, например в [Генкин, 1968; Cabri, Laflamme, 1976; Genkin, Evstigneeva, 1986; Евстигнеева, Генкин, 1989; Дистлер и др., 1999; Cabri, 2002; Kozyrev et al., 2002; Dare et al., 2010]. Для объяснения этих данных авторы выдвигают те или иные предположения о поведении этих примесей как в процессе кристаллизации, так и в результате вторичных процессов, например, при их взаимодействии с флюидными фазами. Объективные трудности интерпретации данных геохимических наблюдений связаны в первую очередь с неопределенностью информации об условиях процесса затвердевания (температура и скорость кристаллизации, состав расплава, временная последовательность выделения основных и примесных минералов) и дальнейшего поведения образцов руд (субсолидусные реакции, метаморфические процессы). В настоящей работе проведена направленная кристаллизация расплава заданного состава в контролируемых условиях, что



**Рис. 8. Формы выделения примесных фаз в подзоне Па при  $g = 0.49$ .**

*a* — полиминеральное каплевидное выделение в матрице хейкокита. Левая часть капли состоит из матрицы сперрилит  $PtAs_2$  и включений  $(Au,Ag,Pd)_3Cu$ . Правая часть капли образована из матрицы  $Pd_3As$  и включений кристаллов  $Pt_3Fe$  и сфер из  $(Au,Ag,Pd)_3Cu$ ; *b* — каплевидное выделение в матрице хейкокита. Матрица  $Pd_3As$  со сферическими включениями  $(Au,Ag,Pd)_3Cu$ , а также с ограниченными включениями сперрилит  $PtAs_2$ ; *в* — колония неограниченных включений сплава  $(Au,Ag,Pd,Cu)$  в матрице хейкокита; *г* — кристаллы  $Pt_3Fe$  в матрице, состоящей из смеси  $mss^h$ ,  $pc$ -фазы и пентландита.

весьма существенно упрощает анализ поведения примесей и макрокомпонентов. Далее мы проведем обсуждение приведенных выше экспериментальных данных, а затем сопоставим их с опубликованными результатами.

*Первичная зональность.* В соответствии с [Косяков, Синякова, 2010] в результате направленной кристаллизации расплава формируется первичная зональность образца, которую можно установить на основании распределения компонентов вдоль слитка. Изученный образец принадлежит к богатой железом (35.5 ат. %) и серой (48.5 ат. %) области составов системы  $Cu-Fe-Ni-S$ . Исходный расплав обогащен медью ( $Cu:Ni > 2$ ). Согласно литературным данным о строении фазовой диаграммы этой системы [Kullerud et al., 1969; Craig, Kullerud, 1969; Fleet, Pan, 1994; Ebel, Naldrett, 1996, 1997; Raghavan, 2004], а также результатам проведенных нами ранее экспериментов по направленной кристаллизации  $Cu-Fe-Ni$  сульфидных расплавов [Синякова, Косяков, 2007; Косяков, Синякова, 2010] в высокотемпературной ее части имеются области первичной кристаллизации  $mss$  и  $iss$ . Обычно полагают, что двухфазные области  $L + mss$  и  $L + iss$  на фазовой диаграмме разделены трехфазной областью  $L + mss + iss$  таким образом, что при охлаждении расплава протекает перитектическая реакция  $L + mss \rightarrow iss$  [Craig, Kullerud, 1969; Перегудова и др., 1995; Raghavan, 2004]. Однако в работе [Косяков, Синякова, 2010] показано, что при направленной кристаллизации богатого медью расплава системы  $Cu-Fe-Ni-S$  промежуточный твердый раствор образовывался по эвтектической реакции  $L \rightarrow mss + iss$ .

Исходный состав образца, полученного в настоящей работе, принадлежит области первичной кристаллизации  $mss$ , поэтому первым из расплава выделяется этот твердый раствор. Его кристаллизация заканчивается, когда состав расплава становится равным  $Fe - 30.5$ ,  $Ni - 6.5$ ,  $Cu - 14.5$ ,  $S \sim 48.5$  ат. %. Вторая зона состоит из эвтектической смеси  $mss$  и  $iss$ , а третья зона — только из  $iss$ . Из этих данных можно сделать вывод, что трехфазная область  $L + mss + iss$  на  $Cu-Fe-Ni-S$  диаграмме разделена на две подобласти: богатую никелем, в которой реализуется перитектическая реакция  $L + mss = iss$ , и богатую медью, в которой протекает эвтектическая реакция  $L = mss + iss$ . При переходе из второй зоны

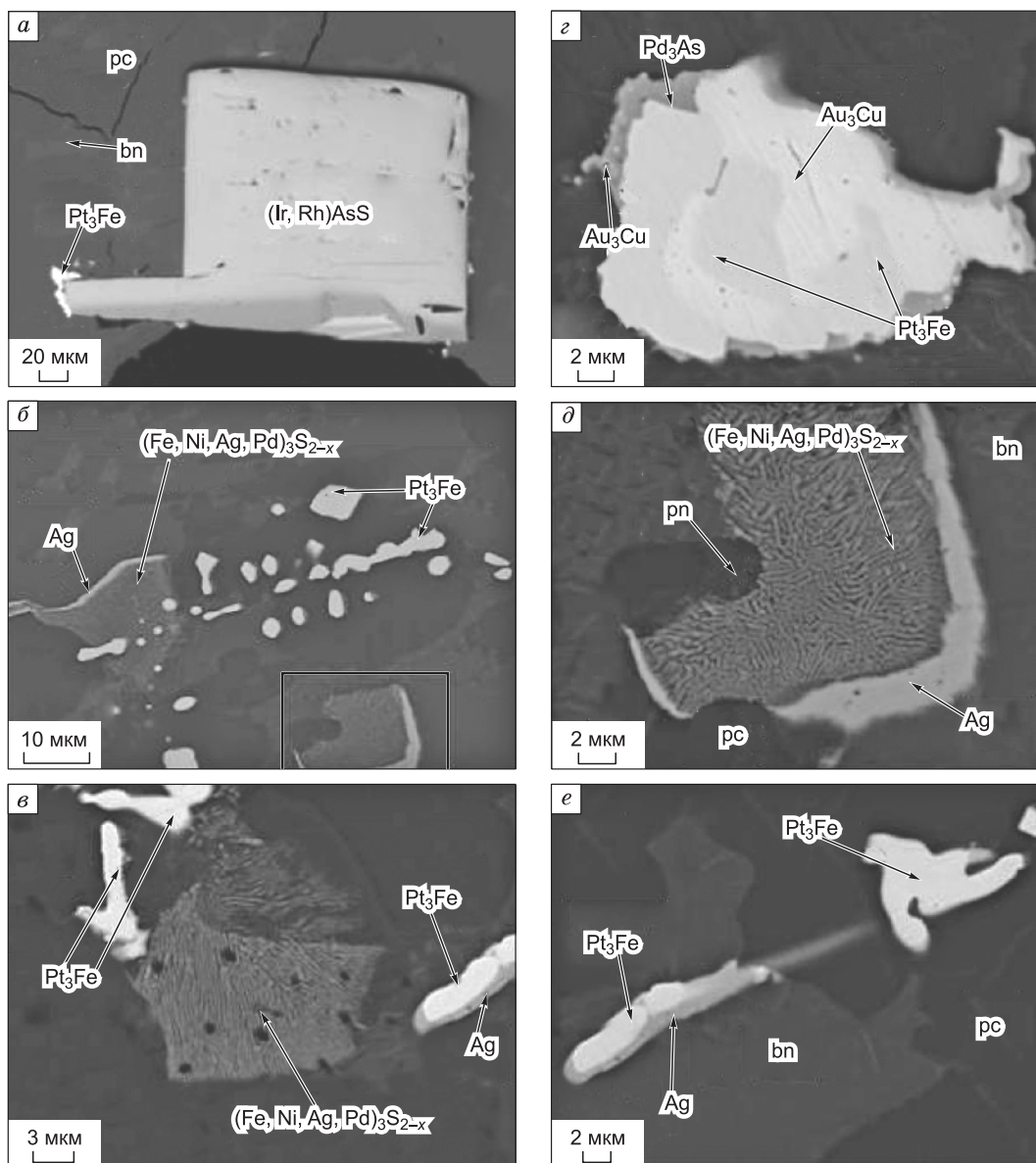


Рис. 9. Формы выделения примесных фаз в подзоне IIб при  $g = 0.62$ .

Пояснения см. в тексте.

закристаллизованного образца в третью зону траектория состава расплава покидает трехфазную эвтектическую область  $L + mss + iss$  и переходит в двухфазную область  $L + iss$ . Предположение о возможности такого варианта сделано в работе [Косяков, 1998], он реализован экспериментально [Косяков, Синякова, 2010].

В настоящей работе проведено детальное изучение фракционирования макрокомпонентов при кристаллизации  $mss$  вдоль пути кристаллизации. Значения коэффициентов распределения компонентов между  $Fe-mss$  и расплавом в процессе кристаллизации меняются слабо:  $k(Ni) = 0.6-0.7$ ,  $k(Fe) = 1.2-1.4$ ,  $k(Cu) \sim 0.2$ ,  $k(S) = 1.0-1.1$ . Поскольку  $k(Fe), k(S) \geq 1$ ,  $mss$ , выделяющийся из расплава, обогащается этими компонентами. Для меди и никеля  $k < 1$ , поэтому они преимущественно переходят в расплав. По данным [Ebel, Naldrett, 1997, Naldrett, 2004],  $k(Cu) \sim 0.19$ , а  $k(Ni) \sim 0.3-0.9$  при содержании  $Cu$  в расплаве до  $\sim 15$  ат. %, что хорошо согласуется с нашими результатами.

*Вторичная зональность.* Данные микроструктурных исследований образца показали, что он состоит из пяти вторичных зон с разными фазовыми ассоциациями. Так как кристаллизация проходила в консервативной системе, усложнение структуры слитка связано исключительно с фазовыми реакциями, проходящими в твердом образце при его охлаждении. Субсолидусная часть четверной системы  $Cu-Fe-$

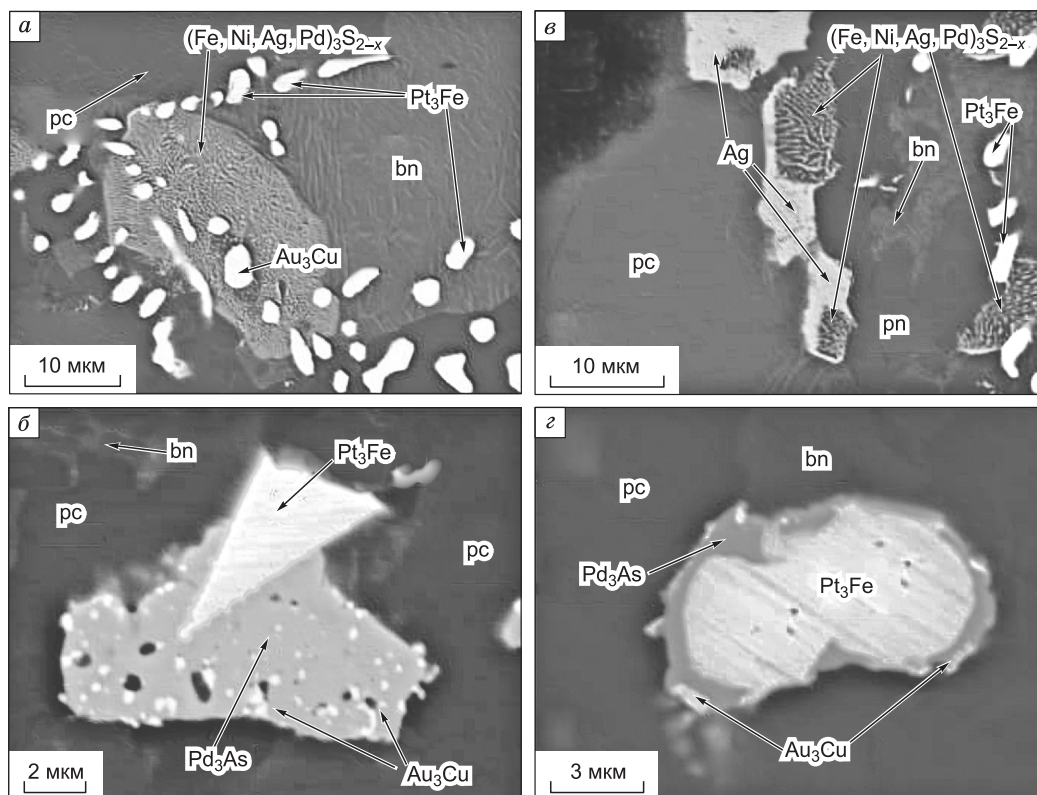


Рис. 10. Формы выделения примесных фаз в зоне III при  $g = 0.89$ .

Ni-S изучена фрагментарно, что затрудняет интерпретацию твердофазных реакций, протекающих при охлаждении образца. С другой стороны, данные, полученные в настоящей работе, позволяют проверить или дополнить известную информацию о низкотемпературной части фазовой диаграммы системы Cu-Fe-Ni-S. Рассмотрим описанные выше результаты с этой точки зрения.

В подзоне Ia избыток меди выделяется в виде ламелл тетрагонального халькопирита в монокристаллической матрице из гексагонального Fe-mss (см. рис. 1). Ламеллы ориентированы вдоль боковых граней гексагональной ячейки. Такую же структуру имеет подзона Ib, но в ней присутствуют микронные включения пентландита. Средняя длина ламелл халькопирита растет от  $\sim 30$  мкм в начале подзоны Ia до  $\sim 100$  мкм к концу подзоны Ib. Одновременно от  $\sim 1$  до  $\sim 5$  мкм увеличивается ширина ламелл. Эти результаты позволяют сделать вывод о снижении растворимости меди в mss в подзоне Ia. Увеличение размеров ламелл свидетельствует о дальнейшем понижении растворимости меди в mss вдоль пути кристаллизации в подзоне Ib. Одновременно в этой подзоне уменьшается растворимость никеля в mss, что приводит к образованию пентландита. Таким образом, результаты проведенного эксперимента позволяют констатировать присутствие ассоциаций mss + cp и mss + cp + pn в низкотемпературной части диаграммы. Ранее показано, что эти ассоциации действительно присутствуют на Cu-Fe-Ni-S диаграмме при 550 и 650 °C [Craig, Kullerud, 1969; Перегоедова и др., 1995].

Подзона IIa образована из смеси mss + pc хейкокитового состава, которую, вероятно, можно рассматривать как высокотемпературную модификацию хейкокита с примитивной элементарной ячейкой (см. рис. 2,  $g = 0.49$ ). Оба твердых раствора неустойчивы и распадаются при охлаждении с выделением пентландита, который либо образует каймы на границе зерен mss и pc, либо присутствует в виде мелких включений в матрицах этих фаз. Образование кайм, по-видимому, свидетельствует о возможности протекания реакции  $mss + pc = pn$ . Мелкодисперсные генерации пентландита связаны, скорее всего, с попаданием фигуративной точки состава mss или iss в двухфазную область mss + pn или pc + pn при охлаждении. Подзона IIб включает тот же набор фаз и имеет ту же структуру, но в зернах pc-фазы присутствуют включения борнита. На микроснимке видно, что эта фаза содержит микровключения продуктов распада, состав и структуру которых нам определить не удалось. Известно, что в средней части системы Cu-Fe-S присутствует ряд минералов группы халькопирита, образующихся при распаде iss [Воган, Крейг, 1981]. С другой стороны, область существования борнитового твердого раствора вблизи

Таблица 7. Классификация включений микроминералов в образце

Микроминерал	I зона	II зона	III зона
<b>Арсениды и сульфоарсениды</b>			
PtAs <sub>2</sub>	—	Перв.	Перв.
Pd <sub>3</sub> As	—	Втор.?	—
IrAsS	Перв.	Перв.	—
RhAsS	»	»	—
(Ir,Rh,Ru)AsS	»	»	—
(MAS) <sub>L</sub>	—	»	Перв.
<b>Фазы, несодержащие мышьяк</b>			
Ag	—	Втор.	Втор.
Ag <sub>3</sub> Cu	—	—	»
(Ag,Pd)	Втор.	—	—
Au	»	—	—
(Au,Pt)	»	—	—
Au <sub>3</sub> (Cu,Ag,Pd,Pt)	—	Втор.	Втор.
Pt <sub>3</sub> Fe	Втор.	—	—
Pt <sub>3</sub> Fe	—	Перв. ?	Перв.?
(Fe,Ni,Ag) <sub>3</sub> S <sub>2-x</sub>	—	Втор.	Втор.

Примечание. (MAS)<sub>L</sub> — металлоарсенидный расплав, перв. — первичные фазы, втор. — вторичные фазы, ? — фазы неясного генезиса, прочерк — фазы не обнаружены.

ликвидуса простирается в глубь концентрационного треугольника Cu–Fe–S почти до области iss, но при понижении температуры размер области стабильности борнита быстро уменьшается. Эти данные согласуются с нашими экспериментальными результатами. Фазовая ассоциация  $pc + pn + bn$  присутствует на фазовой диаграмме системы Cu–Fe–Ni–S при 550 и 650 °C [Craig, Kullerud, 1969; Перегоедова и др., 1995].

Третья зона слитка образована из продуктов распада матрицы iss на смесь  $pc$ ,  $bn$ ,  $pn$  и, возможно, других неидентифицированных фаз основных рудообразующих сульфидов. Имеющиеся данные не позволяют описать последовательность распада, который осложнен образованием сростаний сульфидных минералов с примесными фазами, количество которых составляет заметную долю этого участка образца (см. рис. 1,  $g \sim 1$ ).

**Примесная зональность.** Выше показано, что примеси Co, Ru и Rh хорошо растворяются в матрице  $mss$ , а концентрация остальных примесей в  $mss$  меньше чувствительности анализа либо близка к пределу их обнаружения. Непосредственные данные о растворимости примесей во второй основной фазе —  $iss$  отсутствуют, так как она полностью разлагается при охлаждении на вторичные фазы (см. табл. 1). Одной из них является пентландит, легированный примесными элементами Co, Rh, Pd и Ag, небольшое количество Co обнаружено также в  $pc$ -фазе. Очевидно, что эти примеси первоначально присутствовали в  $iss$ , который образовался при кристаллизации расплава во второй и третьей зонах.

Примеси, не перешедшие в твердые растворы  $mss$  и  $iss$ , могут образовывать самостоятельные (первичные) минералы непосредственно в процессе фракционной кристаллизации расплава и вторичные минералы, образовавшиеся в результате твердофазных реакций (табл. 7). Литературные данные и результаты нашего эксперимента показывают целесообразность отдельного рассмотрения минералов, не содержащих мышьяка, и мышьяковистых фаз. Выше приведены типичные микрофотографии, показывающие морфологию включений микрофаз в матрице сульфидных минералов Cu, Fe и Ni. Разделить наблюдаемые включения микроминералов на первичные и вторичные можно лишь на основе косвенных признаков.

1. Из расплава могут кристаллизоваться малорастворимые в сульфидном расплаве соединения, температура плавления которых заметно превышает температуру кристаллизации этого расплава. Из перечисленных выше фаз к тугоплавким относятся Pt<sub>3</sub>Fe, PtFe, PtAs<sub>2</sub>, Pd<sub>3</sub>As, (RhAsS), (IrAsS), (IrRhAsS) [Hansen, Anderko, 1958; Bennett, Heyding, 1966; Makovicky, 2002; Dare et al., 2010].

2. В качестве источника информации о механизме кристаллизации можно использовать данные о внешнем виде включений. Полагаем, что включения с ярко выраженной огранкой, скорее всего, образованы в результате кристаллизации из расплава. К

этому классу включений относятся все перечисленные выше тугоплавкие фазы. Отметим, что подобные включения наблюдались как в матрицах  $mss$  и

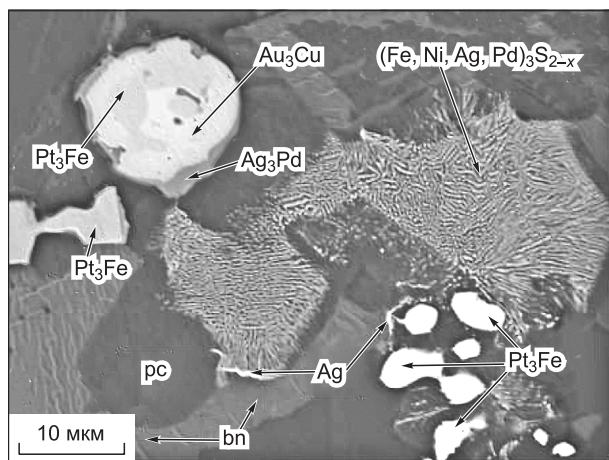


Рис. 11. Формы выделения примесных фаз в зоне III при  $g \sim 1$ .

Вверху слева на микрофото полиминеральное каплевидное выделение, состоящее из Pt<sub>3</sub>Fe, Ag<sub>3</sub>Pd и Au<sub>3</sub>Cu с примесями Ag, Pd и Pt. В центральной части в матрицу из смеси  $pc$ -фазы, пентландита и борнита включена фаза среднего состава (Fe,Ni,Ag,Pd)<sub>3</sub>S<sub>2-x</sub> (тонкая структура распада) с каймой Ag. Внизу справа колония неограниченных включений Pt<sub>3</sub>Fe ассоциирует с фазой (Fe,Ni,Ag)<sub>3</sub>S<sub>2-x</sub>.

iss (см. рис. 5; 8, *z*; 9, *a*, *б*), так и в затвердевших каплях металлоарсенидного сплава (см. рис. 8, *б*, 10, *б*).

3. К вторичным включениям следует отнести эвтектоидную структуру на основе сплава Ag и, возможно, пентландита  $(\text{Fe,Ni,Ag})_3\text{S}_{2-x}$  (см. рис. 9, *б*, *в*, *д*; 10, *a*, *в*; 11).

4. Это вторичные выделения фаз, существующих только в субсолидусной области фазовой диаграммы: Au, (Au,Pt),  $\text{Au}_3(\text{Cu,Ag,Pd,Pt})$  (см. рис. 6; 7; 9, *z*; 10, *a*, *б*, *z*).

5. Это включения фаз в ламеллях и других вторичных минералах, образовавшихся при субсолидусных реакциях (рис. 7; 10).

6. Это каймы на границах первичных или вторичных включений (см. рис. 9, *в*—*е*; 10, *в*, *z*; 11). Они могут образовываться как в процессе затвердевания, так и в результате твердофазных процессов. На основании полученных данных невозможно идентифицировать механизм их образования.

Рассмотрим последовательность выделения примесных фаз в процессе кристаллизации. В самом начале процесса кристаллизации ( $g \sim 0$ ) наблюдается массовое выделение тугоплавких минералов ирарсит-холлингвортитового ряда IrAsS, RhAsS и (Ir,Rh,Ru)AsS. Так как концентрация примесей в расплаве невелика, трудно ожидать, что эти соединения могут выделяться первыми при охлаждении расплава. Более вероятно, что их образование связано с начальным этапом процесса направленной кристаллизации. Действительно, коэффициент распределения  $As \ll 1$ , поэтому он накапливается в слое расплава у фронта кристаллизации. Rh, Ru и Ir частично переходят в mss в виде твердого раствора. Хотя коэффициенты распределения Rh и Ru больше единицы, обеднение поверхностного слоя расплава этими элементами невелико. Можно ожидать возможность возникновения зародышей тугоплавких сульфоарсенидов непосредственно в поверхностном слое расплава и их захват растущими кристаллами mss. Косвенным подтверждением сказанного может служить наблюдаемое обогащение сульфоарсенидов иридием. Далее эти фазы ирарсит-холлингвортитового ряда встречаются в виде редких одиночных микрокристаллов в матрице mss.

В первой зоне также присутствуют включения Au, (Ag,Pd), (Au,Pt), PtFe. Для примесей, из которых они образованы,  $k \ll 1$ , т.е. можно было бы ожидать возможности образования кристаллов этих сплавов в расплаве. Однако эти включения находятся внутри ламеллей вторичного халькопирита, что свидетельствует об их образовании в результате твердофазных реакций. Такое поведение можно объяснить тем, что благородные металлы хорошо растворяются в сульфидной магме, в отличие от труднорастворимых сульфоарсенидов.

На начальной стадии затвердевания часть As извлекается из расплава вместе с сульфоарсенидами. Остальной мышьяк накапливается в расплаве у фронта кристаллизации. Кроме того, mss хорошо растворяет Rh, Ru, Ir, а Ag, Au, Pt, Pd преимущественно переходят в расплав. Во второй зоне кристаллизуется котектическая смесь mss + iss, причем доля iss увеличивается вдоль зоны. Растворимость примесей в iss близка или меньше пределов их обнаружения. Поэтому вторая стадия кристаллизации сопровождается более интенсивным накоплением примесей в расплаве. На этом участке обнаружены новые минералы благородных металлов и их сульфидов: Ag, Pt<sub>3</sub>Fe,  $\text{Au}_3(\text{Cu,Ag,Pd,Pt})$  и  $(\text{Fe,Ni,Ag})_3\text{S}_{2-x}$ . Такие включения ассоциированы с iss либо с границами iss/mss. Это позволяет предположить, что образование этих минералов является следствием субсолидусного распада iss.

Обогащение расплава у фронта кристаллизации As, Pd и Pt приводит к возможности образования капель металло-арсенидной жидкости с низкой температурой затвердевания (температуры плавления бинарных эвтектик  $L + \text{Pt} + \text{PtAs}_2$  и  $L + \text{PdAs}_2 + \text{Pd}_2\text{As}$  равны 597 и 610 °С [Благородные металлы, 1984]). Добавление других компонентов должно приводить к понижению температуры плавления эвтектических расплавов. При затвердевании эти каплевидные включения, по-видимому, ведут себя как почти изолированные системы, слабо взаимодействующие с матричной сульфидной средой.

Таким образом, поведение примесей во второй зоне определяется выделением смеси основных сульфидов mss + iss. В третьей зоне выделяется iss, поэтому в ней присутствуют примесные минералы, образование которых связано с распадом iss.

**Сопоставление экспериментальных данных с литературной информацией о поведении примесей при фракционной кристаллизации сульфидных магм.** Результаты химического анализа рудообразующих минералов описаны в многочисленных работах. Обобщенные данные по содержанию ЭПГ в рудообразующих минералах норильских массивных руд показали, что пирротин является главным концентратом Rh, а пентландит — Pd [Лаверов, Дистлер, 2003]. Большой объем количественных прецизионных определений ЭПГ, Au, Ag, Co в пирротине, пентландите и халькопирите, слагающих массивные руды Меренского Рифа (Бушвельд, ЮАР), выполнен авторами работы [Godel et al., 2007]. Оказалось, что пентландит обогащен Pd, Rh и Co, пирротин содержит Rh, Ir, Ru и Os, в халькопирите обнаружены примеси Ag и Cd и следовое содержание ЭПГ. Из наших экспериментальных данных видно, что в mss присутствуют Co, Ru, Rh, Ir, а в пентландите — Co, Pd, Rh, Ag. Таким образом, наблюдае-

мые тенденции вхождения примесей в природные минералы совпадают с поведением примесей в условиях контролируемой кристаллизации экспериментального образца.

В некоторых работах сделаны попытки оценки коэффициентов распределения ЭПГ между *mss* и сульфидной магмой в медно-никелевых рудах месторождений Норильска, Седбери: около 4 для Rh, 3—7 для Ir, < 0.1 для Pt [Naldrett et al., 1982; Li et al., 1993; Naldrett et al., 1999]. По нашим данным,  $k(\text{Rh}) = 1.3\text{—}1.6$ ,  $k(\text{Ru}) = 1.5\text{—}2.5$ ,  $k(\text{Pt}) \ll 1$ . Учитывая грубость оценок  $k$  для природных магм, можно считать, что приведенные результаты согласуются между собой.

В реальных рудах наблюдается существенно большее разнообразие минералов ЭПГ, чем в нашем эксперименте. Это связано в основном с их более богатым элементным составом и возможностью образования фаз, включающих Bi, Sn, Te, Sb, Pb и др. Для примесей, использованных в настоящей работе, наблюдаются те же самые минеральные формы (см. табл. 5), что и в природных рудах. Исключением являются сульфиды ЭПГ, которые не получены в нашем эксперименте. Можно ожидать, что такие минералы могут образовываться либо в отсутствие примеси As, либо при кристаллизации из расплавов с большим содержанием серы. Отметим, что в таких условиях мы ранее наблюдали образование сульфидов ЭПГ при направленной кристаллизации [Синякова, Косяков, 2007, 2009].

Следует также указать на морфологическое подобие минеральных включений в пирротиновых и пирротин-пентландит-халькопиритовых рудах и в нашем образце. Например, в [Dare et al., 2010] показаны ограненные включения арсенидов и сульфоарсенидов ЭПГ, а арсенидные глобулярные включения описаны в [Gervilla et al., 1996].

В настоящее время существуют разные гипотезы о механизме образования медно-никелевых-ЭПГ месторождений типа Норильска — Седбери [Johan, Watkinson, 1985; Дистлер и др. 1999; Рябов и др., 2001; Додин, 2002; Szentpeteri et al., 2002, Маракушев и др., 2003; Naldrett, 2004; Спиридонов, 2010]. Все они базируются на одной и той же информации о распределении элементов и минералов в объеме рудных тел. Дискриминация этих гипотез может быть в существенной степени основана на экспериментальных работах по изучению фазовых равновесий в сульфидных и сульфидно-флюидных системах, а также по исследованию процессов, протекающих при рудообразовании по схемам, предлагаемым разными авторами. В настоящей работе, как и в серии более ранних наших работ, проведено экспериментальное изучение фракционной кристаллизации сульфидных расплавов с примесями благородных металлов. Наблюдаемое сходство в поведении основных и примесных компонентов в эксперименте и в природных объектах свидетельствует в пользу гипотезы о существенной роли фракционной кристаллизации сульфидных расплавов при образовании магматических медно-никелевых месторождений. Накопленная информация недостаточна для того, чтобы сделать окончательные выводы, но получение новых экспериментальных данных наряду с более детальным «томографическим» описанием рудных тел обеспечит дальнейшее продвижение в исследовании реального генезиса месторождений типа Норильска и Седбери.

## ВЫВОДЫ

На примере изученного образца показана информативность экспериментального исследования поведения основных элементов и примесей при фракционной кристаллизации расплава в системе Cu–Fe–Ni–S–(Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au, Ag, As, Co), состав которого имитирует средние по содержанию меди составы массивных руд медно-никелевых месторождений норильской группы.

Определена последовательность выделения первичных фаз из расплава ( $mss / mss + iss / iss$ ), соответствующая распределению основных элементов вдоль образца.

Определена вторичная (минеральная) зональность, образовавшаяся в результате субсолидусных фазовых превращений первичных фаз.

Показано, что в эксперименте по направленной кристаллизации примеси благородных металлов могут присутствовать в виде твердых растворов в основных сульфидных минералах либо образовывать собственные фазы.

Определены коэффициенты распределения ряда примесей между *mss* и расплавом и *mss* и *pn*.

Выявлены минеральные формы нахождения благородных металлов и закономерности их распределения в образце.

Показана склонность ряда примесей благородных металлов к взаимодействию с мышьяком, определены минеральные формы арсенидов и сульфоарсенидов благородных металлов, образовавшихся при фракционной кристаллизации.

Обнаружены каплевидные включения арсенидов благородных металлов, свидетельствующие о возможности расщепления сульфидно-арсенидного расплава, содержащего эти примеси.

Полученные результаты согласуются с литературной информацией по исследованию образцов, полученных методом изотермического отжига, а также с данными минералогических исследований медно-никелевых руд.

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

#### ЛИТЕРАТУРА

- Благородные металлы** / Ред. Е.М. Савицкий. М., Metallургия, 1984, 592 с.
- Вигдорович В.Н., Вольпян А.Е., Курдюмов Г.М.** Направленная кристаллизация и физико-химический анализ. М., Химия, 1976, 200 с.
- Воган Д., Крейг Дж.** Химия сульфидных минералов / Ред. И.Я. Некрасов. М., Мир, 1981, 573 с.
- Генкин А.Д.** Минералы платиновых металлов и их ассоциации в медно-никелевых рудах Норильского месторождения. М., Наука, 1968, 103 с.
- Генкин А.Д., Журавлев Н.Н., Тронева Н.В., Муравьева И.В.** Ирарсит — новый сульфоарсенид иридия, родия, рутения и платины // Зап. ВМО, 1966, ч. 95, вып. 6, с. 700—712.
- 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.
- Дистлер В.В.** Платиновая минерализация Норильских месторождений / Геология и генезис месторождений платиновых металлов. М., Наука, 1994, с. 7—35.
- 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.
- Дистлер В.В., Служеникин С.Ф., Кабри Л.Дж., Криволицкая Н.А., Туровцев Д.М., Голованова Т.А., Мохов А.В., Кнауф А.А., Олешкевич О.И.** Платиновые руды Норильских расслоенных интрузивов: соотношение магматического и флюидного концентрирования благородных металлов // Геология рудных месторождений, 1999, т. 41(3), с. 241—265.
- Додин Д.А.** Металлогения Таймыро-Норильского региона (север Центральной Сибири). СПб., Наука, 2002, 822 с.
- Евстигнеева Т.Л., Генкин А.Д.** Минералы Pd, Sn, Sb и As: ассоциации и кристаллохимические особенности // Amer. Miner., 1989, v. 74 (9—10).
- Евстигнеева Т.Л., Меркле Р.К.В.** Синтез двойных сульфоарсенидов ЭПГ // Эл. журн. «Вестник Отделения наук о Земле РАН», № 1(20), 2002.
- Копылов Н.И., Каминский Ю.Д.** Мышьяк / Под ред. Г.А. Толстикова. Новосибирск, Сибирское университетское изд-во, 2004, 367 с.
- Косяков В.И.** Возможности использования направленной кристаллизации для решения задач петрологии // Геология и геофизика, 1998, т. 39 (9), с. 1242—1253.
- Косяков В.И., Снякова Е.Ф.** Направленная кристаллизация железоникелевых сульфидных расплавов в области образования моносульфидного твердого раствора // Геохимия, 2005, № 4, с. 415—428.
- 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.
- Кристаллизация из расплавов.** Пер. с нем. / И. Бартел, Э. Буриг, Х. Клаус, Л.М. Кухарж. М., Metallургия, 1987, 320 с.
- Лаверов Н.П., Дистлер В.В.** Потенциальные ресурсы месторождений платиновых металлов в контексте стратегических национальных интересов России // Геология рудных месторождений, 2003, т. 45 (4), с. 291—304.
- Маракушев А.А., Панях Н.А., Зотов И.А.** Петрологическая модель формирования норильских медно-никелевых месторождений // Петрология, 2003, т. 11 (5), с. 524—544.
- Налдретт А.Дж.** Сульфидные никелевые месторождения: классификация, состав, генезис // Генезис рудных месторождений. Пер. с англ. М., Мир, 1984, т. 2, 405 с.
- Перегаедова А.В., Федорова Ж.Н., Снякова Е.Ф.** Физико-химические условия образования пентландита в медьсодержащих сульфидных парагенезисах // Геология и геофизика, 1995, т. 36 (3), с. 98—105.
- Петрология и платиноносность кольцевых щелочно-ультраосновных комплексов** / Ред. Н.П. Лаверов. М., Наука, 1994, 366 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.



**Сидоров Е.Г., Толстых Н.Д., Подлипский М.Ю., Пахомов И.О.** Минералы элементов платиновой группы из россыпи клинопироксенит-дунитового массива Филиппа (Камчатка) // Геология и геофизика, 2004, т. 45 (9), с. 1128—1144.

**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.

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

**Толстых Н.Д., Орсов Д.А., Кривенко А.П., Изох А.Э.** Благороднометалльная минерализация в расслоенных ультрабазит-базитовых массивах юга Сибирской платформы. Новосибирск, Параллель, 2008, 194 с.

**Толстых Н.Д., Телегин Ю.М., Козлов А.П.** Коренная платина Светлоборского и Каменушинского массивов платиноносного пояса Урала // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (6), с. 775—793.

**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.

**Bennett S.L., Heyding R.D.** Arsenides of the transition metals. VIII. Some binary and ternary group VIII diarsenides and their magnetic and electrical properties // Canad. J. Chem., 1966, v. 44, p. 3017—3030.

**Cabri L.I.** New data on phase relations in the Cu-Fe-S system // Econ. Geol., 1973, v. 68, p. 443—454.

**Cabri L.J.** The platinum-group minerals // The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements / Ed. L.J. Cabri. CBM Special v. 54 by Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, printed in Canada, Marc Veilleux Imprimeur Inc., 2002, p. 13—29.

**Cabri L.J., Laflamme J.H.G.** The mineralogy of the platinum-group elements from some copper-nickel deposits of the Sudbury Area, Ontario // Econ. Geol., 1976, v. 71, p. 1159—1195.

**Cabri L.J., Laflamme J.H.G., Stewart J.M., Turner K., Skinner B.J.** On cooperite, braggite, and vysotskite // Amer. Miner., 1978, v. 63, p. 832—839.

**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. H.D.B. Wilson, 1969, v. 4, p. 344—358.

**Czamaske 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.

**Dare S.A.S., Barnes S.-J., Prichard H.M., Fisher P.C.** The timing and formation of platinum-group minerals from the Creighton Ni-Cu-platinum-group elements sulfide deposit, Sudbury, Canada: early crystallization of PGE-rich sulfarsenides // Econ. Geol., 2010, v. 105, p. 1071—1096.

**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 interpretation of ore composition // Canad. J. Earth Sci., 1997, v. 34, p. 352—365.

**Fleet M.E.** Phase equilibria at high temperatures // 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.

**Fleet M.E., Chryssoulis S.L., Stone W.E., Weisener C.G.** Partitioning of platinum-group elements and Au in the Fe-Ni-Cu-S system: experiments on the fractional crystallization of sulfide melt // Contr. Miner. Petrol., 1993, v. 115, p. 36—44.

**Genkin A.D., Evstigneeva T.L.** Associations of platinum-group minerals of the Noril'sk copper-nickel sulfide ores // Econ. Geol., 1986, v. 81, p. 1203—1212.

**Gervilla F.** The system Pd-Ni-As at 790 and 450 °C // Econ. Geol., 1994, v. 89, p. 1630—1639.

**Gervilla F., Leblanc M., Torres-Ruiz J., Hach-Ali P.F.** Immiscibility between arsenide and sulfide melts: a mechanism for the concentration of noble metals // J. Miner. Assoc. Canad., 1996, v. 34, Part 3, p. 485—502.

**Gervilla F., Papunen H., Kojonen K., Johanson B.** Platinum, palladium and gold-rich arsenic ores from the Kylmakoski Ni-Cu deposit // Miner. Petrol., 1998, v. 64, p. 163—185.

**Godel B., Barnes S.-J., Maier W.D.** Platinum-group elements in sulphide minerals, platinum-group minerals, and whole-rocks of the Merensky Reef (Bushveld Complex, South Africa): implications for the formation of the Reef // J. Petrol., 2007, v. 48 (8), p. 1569—1604.

**Hanley J.** The role of arsenide-rich melts and mineral phases in the development of high-grade Pt-Pd mineralization within komatiite-associated magmatic Ni-Cu sulfide horizons at Dundonald Beach South, Abitibi Subprovince, Ontario, Canada // Econ. Geol., 2007, v. 102, p. 307—317.

- Hansen M., Anderko K.** Constitution of binary alloys. New York, McGraw-Hill, 1958, 1305 p.
- Helmy H.M., Ballhaus C., Wohlgenuth-Ueberwasser C., Fonseca R.O.C., Laurenz V.** Partitioning of Se, As, Sb, and Bi between monosulfide solid solution and sulfide melt — application to magmatic sulfide deposits // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, v. 74, p. 6174—6179.
- Hem S.R., Makovicky E.** Compositional trends in Fe, Co and Ni sulfarsenides and their crystal-chemical implications: results from the Arroyo de la Cueva deposits, Ronda peridotite, Southern Spain // *Canad. Miner.*, 2001, v. 39, p. 831—853.
- Hem S.R., Makovicky E.** The system Fe-Co-Ni-As-S. I. Phase relations in the (Fe,Co,Ni)As<sub>0.5</sub>S<sub>1.5</sub> at 650° and 500°C // *Canad. Miner.*, 2004a, v. 42, p. 43—62.
- Hem S.R., Makovicky E.** The system Fe-Co-Ni-As-S. II. Phase relations in the (Fe,Co,Ni)As<sub>1.5</sub>S<sub>0.5</sub> at 650° and 500°C // *Canad. Miner.*, 2004b, v. 42, p. 63—86.
- Johan Z., Watkinson D.H.** Significance of a fluid phase in platinum-group element concentration: evidence from the Critical zone, Bushveld complex // *Canad. Miner.*, 1985, v. 23, p. 305—306.
- Kozyrev S.M., Komarova M.Z., Emelina L.N., Oleshkevich O.I., Yakovleva O.A., Lyalinov D.V., Maximov V.I.** The mineralogy and behavior of PGM during processing of the Noril'sk-Talnakh PGE-Cu-Ni ores // *The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements* / Ed. L.J. Cabri. CBM Special v. 54 by Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, printed in Canada, Marc Veilleux Imprimeur Inc., 2002, p. 757—775.
- 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.
- Leblanc M., Gervilla F., Jedwab J.** Noble metals segregation and fractionation in magmatic ores from Ronda and Beni Bousera lherzolite massifs (Spain, Morocco) // *Miner. Petrol.*, 1990, v. 42, p. 233—248.
- 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 fractional of a sulfide liquid // *Econ. Geol.*, 1992, v. 87, p. 1584—1598.
- Li C., Naldrett A.J., Rucklidge J.C., Kilius L.R.** Platinum-group elements and gold concentration in sulfide minerals from the Strathcona deposit, Sudbury, Ontario // *Canad. Miner.*, 1993, v. 31, p. 523—531.
- Makovicky E.** Ternary and quaternary phase systems with PGE // *The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements* / Ed. L.J. Cabri. CBM Special v. 54 by Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, printed in Canada, Marc Veilleux Imprimeur Inc., 2002, p. 131—175.
- Makovicky E., Karup-Moller S., Makovicky M., Rose-Hansen J.** Experimental studies on the phase systems Fe-Ni-Pd-S and Fe-Pt-Pd-As-S applied to PGE deposits // *Miner. Petrol.*, 1990, v. 42, p. 307—319.
- Makovicky E., Makovicky M., Rose-Hansen J.** The phase system Pt-Fe-As-S at 850 °C, and 470 °C // *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie Monatshefte*, 1992, h. 10, p. 441—453.
- Merkle R.K.W.** Platinum-group minerals in the middle group of chromitite layers at Marikana, eastern Bushveld Complex: indications for collection mechanisms and postmagmatic modification // *Canad. J. Earth Sci.*, 1992, v. 29, p. 209—221.
- Naldrett A.J.** *Magmatic sulfide deposits. Geology, geochemistry and exploration.* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 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., Innes D.G., Sowa J., Gorton M.** Compositional variations within and between five Sudbury ore deposits // *Econ. Geol.*, 1982, v. 77, p. 1519—1534.
- 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, № 9, p. 365—377.
- Naldrett A.J., Asif M., Scandl E., Searcy T., Morrison G.G., Binney W.P., Moore C.** Platinum-group elements in the Sudbury ores; significance with respect to the origin of different ore zones and to the exploration for footwall orebodies // *Econ. Geol.*, 1999, v. 94, p. 185—210.
- Powder Diffraction File**, Inorganic Index. International Center for Diffraction Data File. Pennsylvania, U.S.A. Card 50-1788.
- Powder Diffraction File**, Inorganic Index. International Center for Diffraction Data File. Pennsylvania, U.S.A. Card 250288.
- Powder Diffraction File**, Inorganic Index. International Center for Diffraction Data File. Pennsylvania, U.S.A. Card 310482.

**Powder Diffraction File**, Inorganic Index. International Center for Diffraction Data File. Pennsylvania, U.S.A. Card 080090.

**Raghavan V.** Cu-Fe-Ni-S (Copper-Iron-Nickel-Sulfur) // J. Phase Equilibria and Diffusion, 2004, v. 25 (5), p. 458—461.

**Skinner B.J., Luce F.D., Dill J.A.** Phase relations in ternary portions of the system Pt-Pd-Fe-As-S // Econ. Geol., 1976, v. 7, p. 1469—1475.

**Szentspeteri K., Watkinson D.H., Molnar F., Jones P.C.** Platinum-group elements-Co-Ni-Fe sulfarsenides and mineral paragenesis in Cu-Ni-platinum-group element deposits, Copper Cliff north area, Sudbury, Canada // Econ. Geol., 2002, v. 97, p. 1459—1470.

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

*Поступила в редакцию 13 мая 2011 г.,  
после доработки — 17 января 2012 г.*