

ПОВЕДЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ФРАКЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ Cu-Fe-Ni-(Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Ag, Au, Te) СУЛЬФИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Е.Ф. Сиякова¹, В.И. Косяков², А.С. Борисенко^{1,3}, Н.С. Карманов¹

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

² Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3, Россия

³ Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Метод квазиравновесной направленной кристаллизации использован для экспериментального моделирования поведения примесей благородных металлов в присутствии Te в процессе фракционной кристаллизации богатой Cu и Ni сульфидной магмы. Закристаллизован расплав состава (мол. %): Fe = 18.5, Ni = 19.1, Cu = 16.7, S = 44.1, Pt = Pd = Rh = Ir = Ru = Ag = Au = Te = 0.2, который имитирует составы массивных пентландит-борнитовых руд платиномедно-никелевых месторождений норильской группы. Полученный образец состоял из шести первичных зон, различающихся по химическому и фазовому составу. К основным минералам, кристаллизующимся из расплава, относятся сульфидные фазы: борнитовый твердый раствор (bnss), четверной твердый раствор (tss), описанный ранее в литературе, а также три фазы (cfpn, cnpn, npn), которые мы отнесли к разновидностям пентландита в соответствии с их химическим составом.

Первичные фазы, выделившиеся из расплава, при охлаждении разлагаются с образованием вторичных фаз: cfpn, cnpn и tss распадаются полностью, а npn и bnss — частично. В результате формируется вторичная зональность образца. В последней зоне слитка наблюдали образование каплевидных включений теллуридного расплава.

Полученные результаты показали, что пентландиты и tss являются основными высокотемпературными концентраторами примесей ЭПГ, причем каждая из макрофаз обладает характерными особенностями по аккумуляции примесей ЭПГ.

Обнаружено восемь микрофаз благородных металлов, которые образуются по разным механизмам: кристаллизацией из сульфидного расплава тугоплавких соединений, выделением из теллуридного расплава, образованием в результате полного или частичного распада макро- и микрофаз.

Построена схема зонального строения закристаллизованного образца и эволюции фазового состава при фракционной кристаллизации, которая наглядно показывает сложный процесс образования первичной и вторичной зональности по основным компонентам и примесям. Результаты работы могут быть использованы для объяснения природы зонального строения массивных пентландит-борнитовых ЭПГ-содержащих рудных тел.

Система Cu—Fe—Ni—S, ЭПГ, Te, фракционная кристаллизация, зональность, пентландит.

BEHAVIOR OF NOBLE METALS DURING FRACTIONAL CRYSTALLIZATION OF Cu-Fe-Ni-(Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Ag, Au, Te) SULFIDE MELTS

E.F. Sinyakova, V.I. Kosyakov, A.S. Borisenko, and N.S. Karmanov

The method of quasi-equilibrium directional crystallization was used for experimental modeling of the behavior of noble metals in the presence of Te during the fractional crystallization of Cu- and Ni-rich sulfide magma. The experimental melt contained (mol. %): Fe = 18.5, Ni = 19.1, Cu = 16.7, S = 44.1, and Pt = Pd = Rh = Ir = Ru = Ag = Au = Te = 0.2, i.e., is similar in composition to the massive pentlandite–bornite ores of platinum–copper–nickel deposits of the Noril'sk group. The crystallized sample consists of six primary zones differing in chemical and phase compositions. The main minerals crystallizing from the melt include the following sulfide phases: bornite solid solution (bnss), quaternary solid solution (tss), described earlier in the literature, and three phases (cfpn, cnpn, and npn), which we attributed to pentlandite according to their chemical composition.

The primary phases crystallized from the melt decay on cooling with the formation of secondary phases. The cfpn, cnpn, and tss phases decay completely, and the npn and bnss phases, partly. As a result, secondary zoning forms in the sample. Formation of drop-like inclusions of telluride melt was observed in the end zone of the ingot.

The obtained data show that pentlandites and tss are the main high-temperature concentrators of PGE, with each of the macrophases showing specific PGE accumulation.

Eight types of impurity phases have been detected. They form by different mechanisms: crystallization from sulfide melt of refractory compounds, isolation from telluride melt, and formation through complete or partial decay of primary macro- and microphases.

A scheme of the zonal structure of the crystallized sample and the evolution of the phase composition during fractional crystallization has been constructed. It clearly demonstrates the intricate formation of primary and secondary major-component and impurity zonings and can be used to explain the nature of the zoned structure of massive PGE-bearing pentlandite–bornite orebodies.

System Cu–Fe–Ni–S, PGE, Te, fractional crystallization, zoning, pentlandite

ВВЕДЕНИЕ

Руды платиноносных сульфидных медно-никелевых месторождений содержат, наряду с основными элементами Fe, Cu, Ni и S, примеси сопутствующих элементов, например, As, Te, Bi, Sn, Sb, Pb и микропримеси благородных металлов — элементов платиновой группы (ЭПГ), Ag и Au. Массивные рудные тела месторождений разделены на зоны с разным химическим и минеральным составом, что хорошо согласуется с гипотезой их происхождения в результате фракционной кристаллизации сульфидной магмы [Дистлер и др., 1988; Naldrett, 2004; Barnes et al., 2006; Holwell, McDonald, 2010; Barnes, Ripley, 2016; Duran et al., 2017]. В начале фракционной кристаллизации магмы образуются пирротиновые руды, а на конечной стадии кристаллизации выделяются богатые медью руды. Основными рудообразующими минералами медных руд являются халькопирит, талнахит, мойхукит, кубанит, борнит. В этих рудах также присутствуют никелевые сульфиды — пентландит, годлевскит, миллерит. Богатые медью руды характеризуются высокими содержаниями Pt, Pd, Au, Ag, а также As, Te, Sb, Se, Bi по сравнению с пирротиновыми и пирротин-халькопиритовыми рудами [Генкин и др., 1981; Дистлер и др., 1988; Czamanske et al., 1992; Naldrett, 2004; Лихачев, 2006; Dare et al., 2014; Sluzhenikin, Mokhov, 2015; Barnes, Ripley, 2016; Duran et al., 2017; и др.]. Установлено, что примеси благородных металлов и теллура могут растворяться в главных рудообразующих минералах. Однако основное количество примесей содержится в виде включений самородных элементов, сплавов, интерметаллидов, сульфидов, арсенидов, теллуридов, висмутидов, висмутотеллуридов и др. в основных рудообразующих сульфидах. Включения образованы преимущественно из минералов системы Pd—Pt—Te—Bi.

Особенности распределения элементов в зональных рудных телах качественно соответствуют закономерностям фракционной кристаллизации. В каждой из зон набор фаз постоянен, но их доли могут изменяться. Концентрации компонентов в зоне постоянны или плавно изменяются, а при переходе из одной зоны в другую изменяются скачкообразно [Косяков, Синякова, 2010, 2017; Kosyakov, Sinyakova, 2014, 2017; Sinyakova, Kosyakov, 2014; Sinyakova et al., 2016]. Экспериментальные результаты свидетельствуют, что распределение макрокомпонентов и фаз в направленно закристаллизованных образцах соответствует диаграмме плавкости. При охлаждении образца происходят твердофазные реакции, приводящие к изменению его фазового состава, и в результате — к распаду первичных зон на вторичные [Косяков, Синякова, 2010]. Именно вторичная зональность наблюдается в рудных телах и в экспериментальных образцах.

К сожалению, в литературе приведены упрощенные модели фазовой диаграммы системы Cu—Fe—Ni—S и ее фрагментов [Craig, Kullerud, 1969; Fleet, Pan, 1994; Перегоедова и др., 1995; Ballhaus et al., 2001; Косяков, Синякова, 2011; Синякова, Косяков, 2012; Sinyakova, Kosyakov, 2014], что не позволяет прогнозировать результаты фракционной кристаллизации и затрудняет их интерпретацию.

Добавление примесей приводит к увеличению компонентности системы и к усложнению ее поведения при фракционной кристаллизации. Очевидно, что примеси, которые концентрируются в расплаве, должны, в конце концов, выделяться в виде самостоятельных одно- или многокомпонентных микрофаз. Начало выделения каждой из них означает появление примесной подзоны, а слиток в целом должен разделяться на множество таких подзон [Косяков, Синякова, 2010, 2015]. Однако экспериментальные результаты показывают отсутствие такой последовательности микрофаз в слитке [Синякова, Косяков, 2012; Дистлер и др., 2016; Sinyakova et al., 2016; Синякова и др., 2017]. Это свидетельствует о принципиально разных механизмах кристаллизации макро- и микрокомпонентов.

Большой интерес к поведению различных ансамблей микропримесей из благородных металлов и сопутствующих элементов способствовал появлению работ по минералогии включений микрофаз [Genkin, Evstigneyeva, 1986; Cabri, 2002; Dare et al., 2014; Sluzhenikin, Mokhov, 2015; Holwell et al., 2015; Duran et al., 2017], по измерению коэффициентов распределения примесей между кристаллами и расплавом [Fleet et al., 1993; Ballhaus et al., 2001; Helmy et al., 2010; Синякова, Косяков, 2012; Sinyakova et al., 2016], по физико-химическим исследованиям фазовых соотношений в системах на основе типичных примесей [Makovicky, 2002; Helmy et al., 2007, 2010; Vymazalova et al., 2015]. В отличие от других ис-

следователей, использующих метод изотермической выдержки и закалки, мы для изучения этой проблемы используем метод направленной кристаллизации расплавов, составы которых по основным компонентам имитируют составы природных сульфидных магм [Косяков, Синякова, 2010, 2017; Kosyakov, Sinyakova, 2014, 2017; Sinyakova et al., 2016; Дистлер и др., 2016; Синякова и др., 2017]. В таких экспериментах удастся изучить поведение примесей в широкой области закономерного изменения состава расплава при формировании зонального образца. Для понимания закономерностей фазообразования и устранения синергетического эффекта взаимного влияния металлоидов при их совместном нахождении в образцах целесообразно изучать поведение более простых примесных ансамблей, содержащих только один из металлоидов, например As [Синякова, Косяков, 2012].

В работе [Косяков, Синякова, 2017] проведено экспериментальное моделирование образования пентландит-борнитовых ассоциаций при фракционной кристаллизации богатой медью и никелем сульфидной магмы. В настоящей работе описано поведение примесей благородных металлов в присутствии теллура при кристаллизации этого образца.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исходный образец состава (мол. %): Fe 18.5, Ni 19.1, Cu 16.7, S 44.1, Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Ag, Au и Te по 0.2 каждого элемента готовили из особо чистых Cu, Fe, Ni, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Ag, Au, Te (99.99 %) и аналитически чистой серы (99.9999 %), дополнительно очищенной от влаги дистилляцией под вакуумом. Смесь элементов в заданном соотношении нагревали до 1050 °С в эвакуированной до остаточного давления $1.5 \cdot 10^{-2}$ Па кварцевой ампуле, образец выдерживали при этой температуре в течение суток, затем охлаждали на воздухе. Направленную кристаллизацию образца провели вертикальным методом Бриджмена. Цилиндрическую кварцевую ампулу с расплавом опускали из горячей зоны печи в холодную со скоростью $2.3 \cdot 10^{-8}$ м/с. Такой режим обеспечивал квазиравновесные условия направленной кристаллизации. Температура в нижнем конце кварцевой ампулы в начале и в конце кристаллизации была 860 и 740 °С соответственно. После окончания кристаллизации ампулу охлаждали в выключенной печи.

Полученный цилиндрический образец диаметром 8.2 мм и длиной 70 мм был разрезан на 12 шайб, каждую из которых взвешивали для определения доли закристаллизовавшегося расплава (g). Эти образцы использовались для приготовления аншлифов и исследования их микроструктуры и химического состава. Для определения среднего химического состава образцов, состава главных рудообразующих минералов и примесных фаз был использован метод сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии (SEM/EDS) на микроскопе высокого разрешения MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding), оснащенный системами микроанализа (X-ray microanalysis systems) INCA Energy 450+ X-Max 80 и INCA Wave 500 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd). Анализ проводился в Центре коллективного пользования многоэлементных и изотопных исследований (ЦКП МИИ) СО РАН (аналитик Н.С. Карманов). Измерения проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе электронного пучка 1.5 нА, живом времени накопления спектров 30 с. При анализе использовали K -серию (S, Fe, Cu, Ni) и L -серию (Pd, Pt, Rh, Ru, Ir, Au, Ag, Te) рентгеновского излучения. В качестве эталонов использовали FeS_2 (на S), $PbTe$ (на Te) и чистые металлы Fe, Cu, Ni, Pd, Rh, Ru, Ir, Pt, Au, Ag. Нижняя граница определяемых концентраций для Ir, Pt, Au составляла 0.4–0.5 мас. %, а для остальных элементов — 0.1–0.2 мас. %. Для снижения влияния на точность анализа микрорельефа образцов набор спектров на фазах размером более 5 мкм выполняли при сканировании участков площадью около 10 мкм². Фазы размером менее 5 мкм анализировали точечным зондом. Для оценки среднего состава многофазных участков использовали суммарный спектр, получаемый в процессе сканирования участков площадью до 1.5 мм², при этом для снижения нижней границы определяемых концентраций примерно в 2 раза время набора спектров увеличивали до 120 с. Точность определения среднего состава многофазных участков таким способом не выходит за пределы точности электронно-зондового микроанализа (1–2 отн. %), что было установлено в работе [Sinyakova et al., 2016] на примере определения среднего состава смеси пирротина и кубанита. В настоящей работе средний состав смесей фаз был рассчитан по 3–5 анализам из различных участков каждого сечения вдоль слитка.

По данным об изменении среднего состава направленно закристаллизованного слитка в зависимости от доли закристаллизовавшегося расплава g было рассчитано изменение состава расплава в процессе направленной кристаллизации по уравнению [Косяков, Синякова, 2017]

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

Здесь 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. Полу-

ченные результаты использовались для определения коэффициентов распределения компонентов между индивидуальными твердыми фазами и сульфидным расплавом: $k_i^j = c_i^j / c_i^L$ (c_i^j — концентрация i -го компонента в j -й фазе), а также для расчета усредненных значений коэффициентов распределения компонентов между твердым слитком и сульфидным расплавом $k_i = c_i^S / c_i^L$.

Для исследования состава фаз также применяли классический электронно-зондовый микроанализ с использованием волновых дисперсионных спектрометров (WDS) на микроанализаторе JXA-8100 (Jeol Ltd) (аналитики В.Н. Королюк, Е.Н. Нигматулина — ЦКП МИИ СО РАН) [Лаврентьев и др., 2015a]. В качестве эталонов использовали CuFeS_2 , FeNiCo , Pd , Rh , Ru , Ir , Pt , Au , Ag и Te . Измерения проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 50 нА, времени измерения 10 с на линии и 5 с на фоне слева—справа. Были использованы следующие рентгеновские линии: SK_α , FeK_α , CuK_α , NiK_α , PtL_α , IrL_α , PdL_α , RhL_α , RuL_α , AgL_β , AuM_α , TeL_α . Пределы обнаружения элементов < 0.1 мас. %. Составы фаз рассчитывали по 3—10 анализам из различных участков образца. Стандартные отклонения концентрации элементов в фазах составляли: Fe , Cu , Ni , S — 0.3; Pt , Ir , Au — 0.2; Pd , Rh , Ru , Ag , Te — 0.1 мол. %.

В работе [Лаврентьев и др., 2015б] установлено, что оба варианта микроанализа имеют близкие метрологические характеристики. Сравнение результатов микроанализа минералов платиновой группы, полученных методами волновой и энергодисперсионной спектроскопии [Жмодик и др., 2016], также свидетельствуют об их удовлетворительной сходимости.

Отметим особенности определения Au , Pt и Ir методом СЭМ/ЭДС. Из-за низкой разрешающей способности ЭДС пики M -серии Au , Pt и Ir значительно перекрываются, а программное обеспечение спектрометра в этой области спектра не должным образом выполняет деконволюцию (разделение линий) спектра, что обусловлено, вероятно, несовпадением модельной и реальной формы спектральных линий. Это приводит к искажению результатов анализа, в том числе, появлению ложных концентраций элементов. Поэтому мы вынуждены использовать для этих элементов в качестве аналитической L -серии излучения, несмотря на то, что при этом нижняя граница определяемых концентраций увеличивается примерно в 2 раза по сравнению с M -серией. Еще одним следствием этого недостатка программного обеспечения, которое мы не можем избежать, является ложное обнаружение в золотосодержащих образцах серы в количестве до 0.8 мас. %, так как пик линии SK_α располагается на «хвосте» пика AuM_β . При интерпретации результатов анализа мы учитывали также возможное загрязнение продуктами полировки золотосодержащих фаз ввиду их низкой твердости. В первую очередь, в результате такой контаминации могут проявиться завышенные концентрации макрокомпонентов, т.е. S , Fe , Ni и Cu .

РЕЗУЛЬТАТЫ

Присутствие микропримесей в системе обычно не влияет на поведение макрокомпонентов [Рябчиков, 1965]. В таблице 1 показаны результаты измерения зависимости средней концентрации макрокомпонентов и примесей в поперечном сечении слитка от доли закристаллизовавшегося расплава g . Там же приведены значения средних коэффициентов распределения компонентов между твердым слитком и расплавом k_i . Результаты табл. 1 свидетельствуют о том, что изученная часть слитка состоит из шести первичных зон (рис. 1). Химический состав слитка и средние коэффициенты распределения макрокомпонентов скачкообразно изменяются при переходе из одной зоны в соседнюю. Отметим, что величина k_{Fe} в зонах V и VI одинакова в пределах погрешности. Однако из табл. 1 видно, что концентрация Fe и других макрокомпонентов изменяется скачком при переходе из зоны V в зону VI.

В настоящей работе изучено поведение примесей в этом образце. Данные об изменении концентраций Pd , Rh и Ag и их средних коэффициентов распределения вдоль слитка приведены в табл. 1. При необходимости в области, где концентрация этих примесей ниже предела обнаружения, мы использовали значение предела обнаружения для верхней оценки среднего содержания примеси и ее коэффициентов распределения.

В дальнейшем мы предполагаем более детально обсудить поведение микропримесей, концентрация которых в пробах близка к пределу обнаружения.

Далее рассматривается поведение примесей при кристаллизации разных зон слитка.

Зона I ($0 \leq g \leq 0.004$). Процесс образования основных сульфидных минералов и поведения примесей в зоне I схематически показан на рис. 2. Из расплава образуется богатая Fe и Cu пентландитовая фаза со средним составом $\text{Fe}_{25.3}\text{Ni}_{18.2}\text{Cu}_{7.9}\text{Rh}_{0.6}\text{Ir}_{0.4}\text{Ru}_{0.4}\text{S}_{47.2}$, обозначенная нами cfrp (см. табл. 1). При ее кристаллизации Fe и S преимущественно переходят в твердый раствор, а Cu и Ni оттесняются в расплав. Эта фаза обогащается Ru , Rh и Ir ($k > 1$). Палладий, Pt , Au , Ag и Te почти полностью накапливаются в расплаве, так как их содержание в слитке ниже предела обнаружения микрорентгеноспектральным анализом. Примесь рутения выделяется из расплава в виде тугоплавкого соединения — лаурита RuS_2 (температура плавления > 1600 °C [Massalsky et al., 1990]). Он присутствует в виде ограненных кристаллов размером $1 \times (0.4—0.5)$ мкм² (рис. 3, а, б; табл. 2).

Таблица 1. Средние концентрации компонентов в слитке и в расплаве и усредненные коэффициенты распределения компонентов между твердым слитком и расплавом

g	Состав твердой фазы, мол. %							κ (твердое/L)						
	Fe	Ni	Cu	Ag	Pd	Rh	S	Fe	Ni	Cu	Ag	Pd	Rh	S
Зона I (0 ≤ g ≤ 0.004)														
0.004	25.33	18.22	7.89	<0.1	<0.1	0.60	47.20	1.37	0.95	0.47	<0.3	<0.5	3.00	1.07
Зона II (0.004 ≤ g ≤ 0.08)														
0.03	19.88	12.85	22.74	0.16	0.11	<0.1	44.25	1.07	0.66	1.37	0.79	0.54	0.05	1.00
Зона III (0.08 ≤ g ≤ 0.10)														
0.10	22.73	18.82	11.63	0.12	<0.1	0.46	46.24	1.23	0.98	0.70	0.58	<0.5	2.42	1.05
Зона IV (0.10 ≤ g ≤ 0.72)														
0.19	19.52	18.62	16.46	0.11	0.13	0.21	44.95	1.07	0.96	0.97	0.48	0.57	1.13	1.02
0.30	19.10	19.50	16.29	0.13	0.18	0.19	44.55	1.07	1.00	0.95	0.56	0.77	1.03	1.02
0.41	18.89	19.38	16.63	0.11	0.17	0.18	44.47	1.06	0.99	0.97	0.43	0.67	0.97	1.02
0.50	18.74	19.08	17.32	0.10	0.15	0.19	44.36	1.07	0.97	1.01	<0.3	0.56	1.03	1.02
0.60	18.86	18.81	17.55	0.10	0.15	0.19	44.25	1.10	0.95	1.03	0.28	0.49	1.00	1.02
0.72	18.89	17.78	18.65	0.11	0.16	0.15	44.26	1.14	0.86	1.14	0.24	0.44	0.76	1.02
Зона V (0.72 ≤ g ≤ 0.82)														
0.82	17.67	15.33	23.00	0.23	0.19	0.11	43.47	1.11	0.65	1.81	0.42	0.43	0.45	1.01
Зона VI (0.82 ≤ g ≤ 1.0)														
0.91	16.71	23.27	14.76	0.24	0.44	0.23	44.35	1.11	0.99	1.39	0.27	0.95	0.87	1.05

Примечание. Содержание Ir и Ru в зоне I составляет 0.4 мол. %, $\kappa_{Ir,Ru} = 1.8$. Содержание Ir и Ru в остальных зонах, а также Pt, Au и Te во всем слитке ниже минимального уровня определения микрорентгеноспектральным анализом.

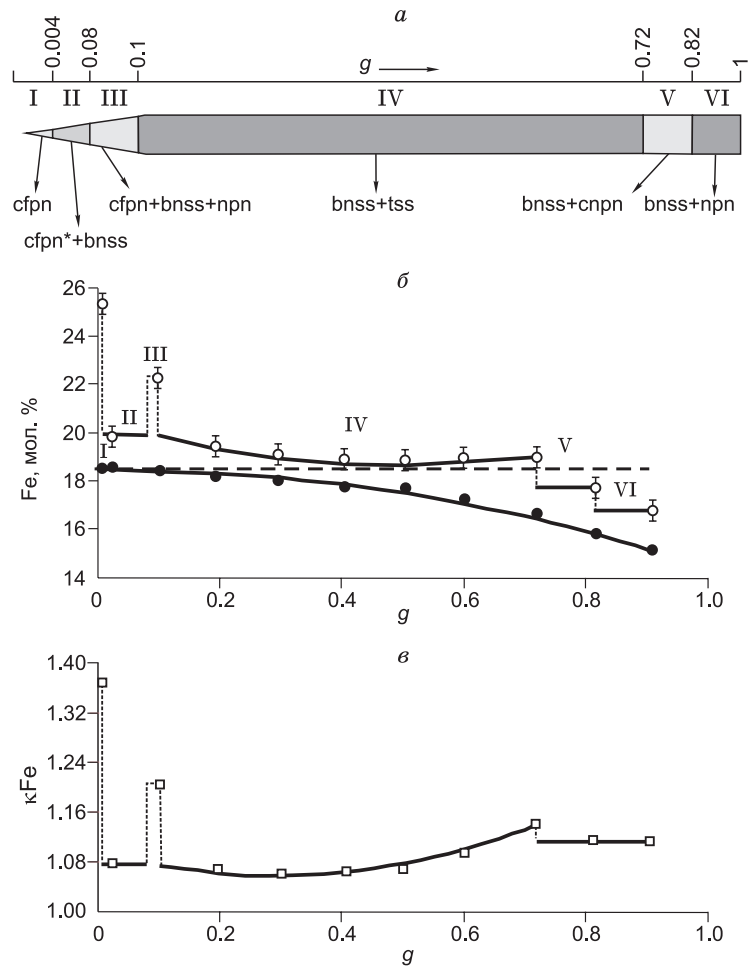
При понижении температуры первичный сфрп распадается с образованием мелкодисперсной многофазной смеси. Химический анализ продуктов распада позволил идентифицировать обогащенный никелем пентландит (Ni/Fe = 1.1—1.2), который мы обозначаем как прп". Для примера приведем состав двух крупных зерен прп": $Fe_{23.4}Ni_{27.5}Cu_{1.2}Pd_{0.2}Rh_{0.6}S_{47.1}$ и $Fe_{22.9}Ni_{25.5}Cu_{3.1}Ag_{0.1}Ir_{0.4}Ru_{0.4}Rh_{0.6}S_{47.0}$. Кроме того, обнаружены богатый железом моносльфидный твердый раствор Fe-mss состава $Fe_{32.7}Ni_{13.5}Cu_{1.7}Ru_{0.2}Ir_{0.4}Rh_{0.9}S_{50.6}$ и близкий к стехиометрическому борнитовый твердый раствор bnss состава $Fe_{11.6}Ni_{0.1}Cu_{47.9}S_{40.4}$. В этих макрофазах присутствуют также микронные включения неидентифицированных фаз. Приведенные результаты показывают, что Ir, Ru и Rh перераспределяются между Fe-mss и прп", а Pd и Ag концентрируются в прп".

Зона II (0.004 ≤ g ≤ 0.08). Особенности первичного, вторичного и примесного фракционирования при кристаллизации сульфидного расплава в зоне II схематически показаны на рис. 4. Усредненный состав слитка в зоне II $Fe_{19.9}Ni_{12.8}Cu_{22.7}Ag_{0.2}Pd_{0.1}S_{44.3}$ резко обогащен медью и обеднен серой по сравнению с зоной I (см. табл. 1). Из расплава кристаллизуется бинарная эвтектика из крупных ламеллярных включений bnss состава $Fe_{12.9}Ag_{0.1}Cu_{46.6}S_{40.4}$ в матрице, средний состав которой $Fe_{25.0}Ni_{16.9}Cu_{11.3}Pd_{0.1}S_{46.7}$ соответствует разновидности сфрп (Ni/Fe = 0.7), обогащенной медью по сравнению с сфрп в зоне I (обозначим ее через сфрп*). Pd растворен в сфрп*, а Ag в bnss. Содержание остальных примесей было ниже пределов обнаружения.

Фаза сфрп* при охлаждении распадается на сложную смесь дочерних фаз (рис. 5, а). Во-первых, это розовые зерна богатого никелем (Ni/Fe = 1.4) пентландита состава $Fe_{21.4}Ni_{30.0}Cu_{0.7}Pd_{0.6}Ag_{0.1}S_{47.2}$, который обозначим прп'. Во-вторых, это светло-коричневые зерна, не различающиеся визуально, но имеющие разный состав, который можно отнести к хейкокиту hc $Fe_{27.8}Cu_{23.0}Ni_{0.8}S_{48.4}$, мойхукиту mh $Fe_{26.4}Cu_{26.2}Ni_{0.8}S_{46.6}$ и талнахиту tal $Fe_{25.4}Cu_{27.4}Ni_{0.7}S_{46.5}$. В-третьих, это фрагменты с неоднородным сероватым оттенком и средним составом $Fe_{21.1}Ni_{20.4}Cu_{13.1}Pd_{0.2}S_{45.2}$, для которого Ni/Fe ~ 1 и $\sum Me/S = 11/9$. В работе [Косяков, Синякова, 2017] мы обозначили эту фазу как $Me_{11}S_9$. При понижении температуры она распадается на чередующиеся тонкие пластины прп' (Ni/Fe = 1.2) $Fe_{23.7}Ni_{27.9}Cu_{1.2}Pd_{0.4}S_{46.8}$ и bnss $Fe_{11.5}Ni_{0.3}Cu_{48.9}S_{39.3}$ (см. рис. 5, з). В-четвертых, в продуктах распада сфрп* присутствуют мелкие голубые зерна bnss состава $Fe_{13.4}Ni_{0.3}Cu_{45.2}S_{41.1}$. Таким образом, при распаде первичного сфрп* примесь Pd кон-

Рис. 1. Зональное строение направленно-закристаллизованного слитка.

a — схема, иллюстрирующая первичную химическую и минеральную зональность по данным [Косяков, Сяякова, 2017] и настоящей работы. I—VI зоны. *б* — изменение средней концентрации Fe в слитке (светлые кружки) и в расплаве (темные кружки) в процессе кристаллизации. Штриховой линией показана концентрация Fe в исходном расплаве. *в* — зависимость средних коэффициентов распределения Fe между твердым слитком и расплавом (светлые квадраты) от *g*.



центрируется в зернах prn' , кроме того, примесь Pd присутствует в фазе $Me_{11}S_9$ и при ее распаде переходит в prn' .

Одновременно с кристаллизацией основных минералов из расплава кристаллизуются микрофазы благородных металлов как в виде самостоятельных образований, так и их сростков. Платина образует ограниченные кристаллы размером до 6×6 мкм² тетрагональной фазы тетраферроплатины $Pt_{1\pm x}Fe$ (см. рис. 5, б), двухфазные сростки с Au^* размером до 10×10 мкм² (б, в), а также трехфазные сростания $Pt_{1\pm x}Fe | Au^* | Ag$ (б). $Pt_{1\pm x}Fe$ содержит примеси Pd, Ir, Au и Ag (см. табл. 2). Сплав на основе Au, содержащий ~ 20 мол. % примесей Cu, Ag и Pd, который далее будем обозначать Au^* , присутствует в виде зерен размером от нескольких до 20 мкм (см. рис. 5, б-д), в виде дендритоподобной структуры (в, з), в двухфазных сростках $Au^* | Ag$ и $Au^* | Pt_{1\pm x}Fe$ (б, в, д) и трехфазных сростках $Pt_{1\pm x}Fe | Au^* | Ag$ (см. рис. 5, б). Серебро выделяется в виде прожилков в bnss, на границах $prn' | bnss$, в виде продолговатых включений в трещинах, проходящих через зерна mh , prn' и bnss (см. рис. 5, з, д, е), в сростаниях с Au^* (д) и $Pt_{1\pm x}Fe | Au^*$ (б). Серебро содержит примеси Cu, Fe и Te (см. табл. 2).

Зона III ($0.08 \leq g \leq 0.10$). На рисунке б приведена схема совместного поведения макроэлементов и примесей в зоне III в результате кристаллизации расплава и последующих твердофазных процессов. Средний состав слитка в зоне III равен $Fe_{22.7}Ni_{18.8}Cu_{11.7}Ag_{0.1}Rh_{0.5}S_{46.2}$. При кристаллизации слитков обогащается железом и серой, а расплав — медью (см. табл. 1). Из расплава кристаллизуется тройная эвтектика из богатого никелем пентландита prn $Fe_{22.5}Ni_{27.4}Cu_{1.6}Pd_{0.1}Ru_{0.4}Ir_{0.4}Rh_{0.6}S_{47.0}$ ($Ni/Fe = 1.2$), борнитового твердого раствора bnss $Fe_{13.1}Ni_{0.5}Cu_{45.3}Ag_{0.1}S_{41.0}$ и $cfpn$ в виде изометрических серых включений размером около 100—200 мкм, состав которых описывается формулой $Fe_{23.6}Ni_{19.8}Cu_{7.4}Ag_{0.1}Ru_{0.6}Ir_{0.5}Rh_{0.6}$

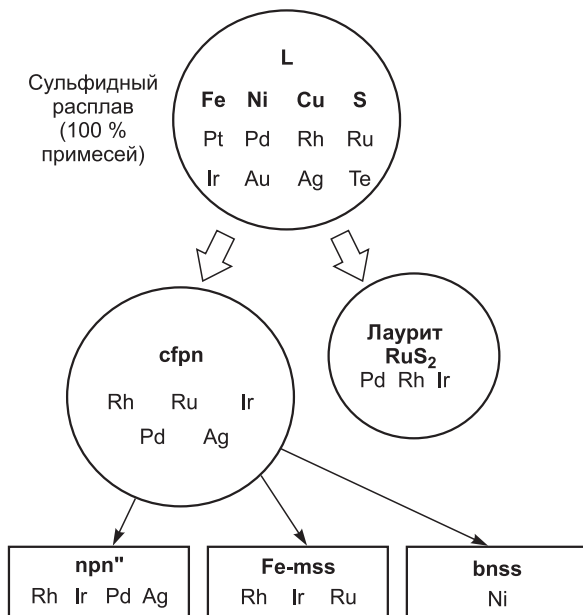


Рис. 2. Схема кристаллизации рудообразующих минералов и их последующего распада в зоне I и поведение примесей благородных металлов и теллура в этих процессах.

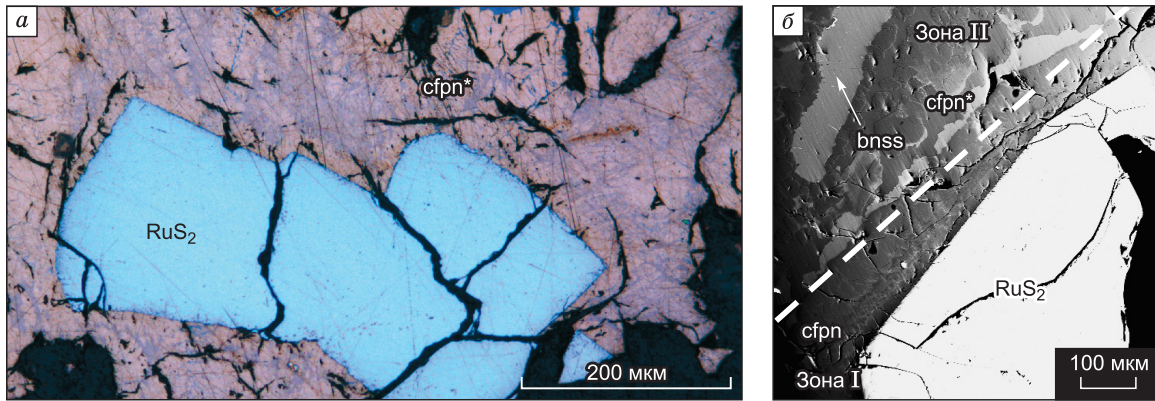


Рис. 3. Микрофотографии образца в зоне I в отраженном свете (а) и в электронном микроскопе (б).

В мелкодисперсной структуре распада cfpn находятся ограниченные кристаллы RuS₂; штриховой линией показана граница между зонами I и II.

S_{47.4} (Ni/Fe = 0.8) (рис. 7, а). Коэффициенты распределения примесей между prn и cfpn имеют значения: $k_{Ru} = 0.7$, $k_{Ir} = 0.6$, $k_{Rh} = 1$.

При дальнейшем охлаждении bnss частично разлагается с образованием включений ср Fe_{25.5}Ni_{0.5}Cu_{24.6}S_{49.4} и микровключений Ag. Железисто-медистый пентландит cfpn при охлаждении разлагается на неидентифицированные микрофазы (см. рис. 7, а). Химическим анализом установлено присутствие в этой смеси фаз примесей Ru, Ir, Rh и Ag. Фаза prn частично распадается на prn'' и мелкие включения Fe-mss состава Fe_{36.0}Ni_{10.1}Cu_{1.3}Ru_{0.4}Ir_{0.4}Rh_{0.6}S_{51.2}. Вместе с основными минералами кристаллизуются разнообразные примесные микрофазы благородных металлов: Ag, Au* и Pt-Fe. Платина образует тетраферроплатину Pt_{1+x}Fe, содержащую примеси Ni, Cu, Pd и Ir (см. табл. 2). Она присутствует в сульфидных минералах в виде ограниченных кристалликов размером около 3—4 мкм², но чаще образует сростки Pt_{1+x}Fe | Au и Pt_{1+x}Fe | Au* | Ag, окаймляющие округлые зерна prn'' (см. рис. 7, б, в) или находится внутри зерен халькопирита (з). Продолговатые включения Au* длиной до 5 мкм в виде сростков

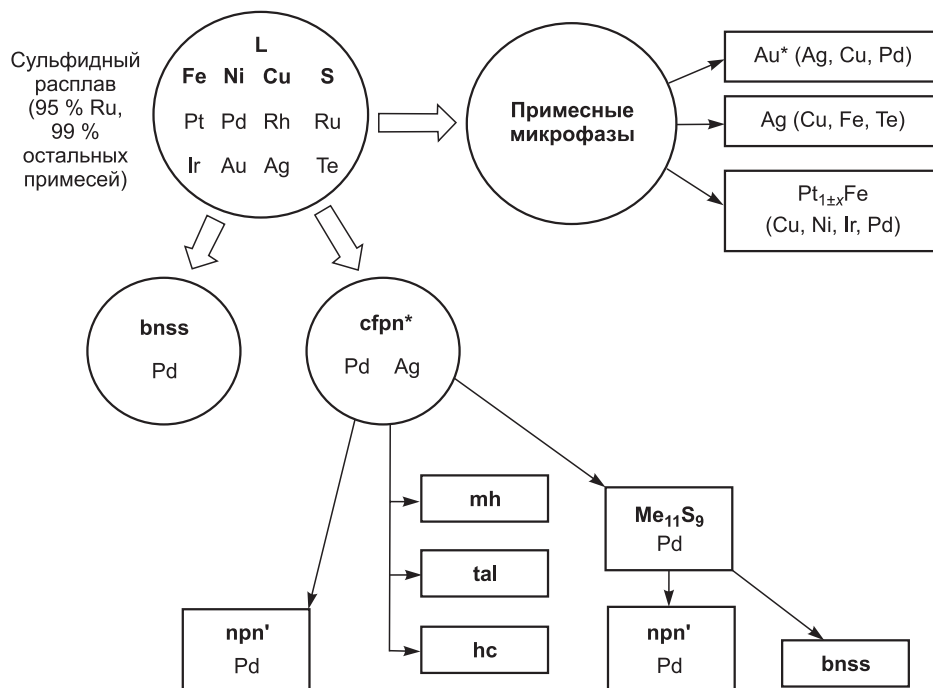


Рис. 4. Схема кристаллизации рудообразующих минералов и их последующего распада в зоне II, и поведение примесей благородных металлов и теллура в этих процессах.

Таблица 2. Представительные химические анализы микроминералов благородных металлов, выделившихся в закристаллизованном образце

Минерал	Идеальная формула	Fe	Ni	Cu	Au	Ag	Pt	Pd	Ru	Ir	Rh	Te	S	Сумма
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Зона I														
Лаурит	RuS ₂	—	—	—	—	—	—	—	45.17	19.32	—	—	34.95	99.44
»	»	—	—	—	—	—	—	—	27.29	6.14	—	—	66.57	100
»	»	0.14	—	0.04	0.08	—	—	1.80	42.23	18.76	1.16	—	36.18	100.47
»	»	0.15	—	0.03	0.02	—	—	1.01	24.91	5.82	0.67	—	67.29	100
Зона II														
Тетраферроплатина	PtFe	10.38	2.97	3.07	10.9	0.56	68.13	1.79	—	—	—	—	—	97.81
»	»	26.13	7.11	6.79	7.78	0.73	49.09	2.36	—	—	—	—	—	100
»	»	11.63	3.75	3.08	3.22	—	74.47	1.35	—	1.57	—	—	—	99.07
»	»	28.16	8.64	6.55	2.21	—	51.62	1.72	—	1.1	—	—	—	100
Сплав на основе золота	Au*	0.86	0.72	6.53	75.16	6.76	—	6.87	—	—	—	—	0.87	97.77
»	»	2.31	1.84	15.42	57.26	9.40	—	9.69	—	—	—	—	4.07	100
Серебро	Ag	0.69	—	2.48	—	97.40	—	—	—	—	—	0.39	—	100.96
»	»	1.29	—	4.08	—	94.31	—	—	—	—	—	0.32	—	100
Зона III														
Тетраферроплатина	PtFe	12.43	3.51	2.88	—	—	77.06	1.39	—	2.47	—	—	—	99.73
»	»	29.73	7.99	6.05	—	—	52.76	1.75	—	1.72	—	—	—	100
Сплав на основе золота	Au*	1.72	0.48	8.4	74.11	9.28	—	7.95	—	—	—	—	1.23	103.18
»	»	4.13	1.1	17.71	50.4	11.52	—	10.01	—	—	—	—	5.14	100
Серебро	Ag	0.24	—	0.75	—	98.56	—	—	—	—	—	0.43	—	99.98
»	»	0.47	—	1.26	—	97.90	—	—	—	—	—	0.37	—	100
Зона IV														
Изоферроплатина	Pt ₃ Fe	10.12	1.46	1.29	1.58	—	85.25	—	—	—	—	—	—	99.70
»	»	26.99	3.7	3.02	1.19	—	65.09	—	—	—	—	—	—	100
»	»	9.97	1.39	0.98	—	—	84.86	0.36	—	2.31	—	—	—	99.88
»	»	26.72	3.54	2.31	—	—	65.12	0.51	—	1.8	—	—	—	100
»	»	10.13	1.36	0.88	—	—	84.5	—	—	2.07	—	—	—	98.94
»	»	27.39	3.5	2.09	—	—	65.4	—	—	1.63	—	—	—	100
Тетраферроплатина	PtFe	11.3	2.47	3.88	2.12	0.28	78.08	0.77	0.35	2.3	—	—	—	101.56
»	»	27.28	5.67	8.23	1.45	0.35	53.96	0.98	0.47	1.61	—	—	—	100
Сплав на основе золота	Au*	1.57	0.35	8.44	78.54	6.85	—	4.5	—	—	—	—	0.88	101.13
»	»	4.02	0.85	19.00	57.05	9.09	—	6.05	—	—	—	—	3.93	100
Серебро	Ag	—	—	—	—	100.94	—	—	—	—	—	0.44	—	101.38
»	»	—	—	—	—	99.64	—	—	—	—	—	0.36	—	100
Зона V														
Pt-Fe сплав	Pt _{3-x} Fe ₂	10.9	2.34	2.08	—	—	83.39	—	—	1.61	—	—	—	100.32
»	»	27.74	5.67	4.65	—	—	60.75	—	—	1.19	—	—	—	100
»	»	10.39	1.99	1.54	—	—	82.93	0.77	—	1.75	—	0.27	—	99.64
»	»	27.05	4.93	3.52	—	—	61.81	1.05	—	1.32	—	0.31	—	100
»	»	10.28	1.85	1.54	1.56	—	83.27	0.43	—	1.31	—	—	—	100.25
»	»	26.86	4.6	3.54	1.16	—	62.27	0.59	—	0.99	—	—	—	100
Pt-Fe сплав	Pt _{3-x} Fe ₂	10.91	2.61	2.06	—	—	76.49	1.25	—	1.21	—	—	—	94.50
»	»	28.63	6.52	4.75	—	—	57.46	1.72	—	0.92	—	—	—	100
Тетраферроплатина	PtFe	11.42	3.2	2.84	2.46	—	75.42	1.88	—	2.21	—	—	—	99.42

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Тетраферроплатина	PtFe	27.94	7.45	6.11	1.71	—	52.82	2.41	—	1.57	—	—	—	100
Pt-Fe-Au	Pt-Fe-Au	8.14	2.42	2.8	23.63	1.99	54.55	3.05	—	2.2	—	—	0.51	99.30
твердый раствор	»													
»	»	20.67	5.85	6.25	17.01	2.62	39.66	—	—	1.62	—	—	2.26	100
Сплав на основе золота	Au*	1.79	2.05	5.99	73.59	8.18	—	7.35	—	—	—	—	0.75	99.69
»	»	4.56	4.97	13.41	53.13	10.78	—	9.82	—	—	—	—	3.33	100
»	»	0.53	0.6	4.27	74.44	13.66	3.8	3.09	—	—	—	—	0.95	101.33
»	»	1.42	1.53	10.03	56.44	18.91	2.91	4.34	—	—	—	—	4.43	100
Серебро	Ag	0.35	0.38	0.73	0	99.35	—	—	—	—	—	—	—	100.81
»	»	0.66	0.68	1.22	0	97.44	—	—	—	—	—	—	—	100
Зона VI														
Pt-Fe сплав	Pt ₃ Fe ₂	10.07	1.73	3.15	—	0.38	80.03	0.49	—	1.43	—	—	—	97.28
»	»	26.32	4.3	7.24	—	0.51	59.87	0.67	—	1.09	—	—	—	100
»	»	10.2	1.92	2.73	—	—	82.31	0.52	0.31	1.67	—	—	—	99.66
»	»	26.21	4.69	6.16	—	—	60.54	0.7	0.44	1.25	—	—	—	100
Сплав на основе золота	Au*	0.82	0.87	4.87	76	12.39	2.31	3.2	—	—	—	—	0.91	101.38
»	»	2.17	2.19	11.32	56.98	16.96	1.75	4.44	—	—	—	—	4.19	100
»	»	0.87	1.3	4.53	72.4	15.03	—	4.52	—	—	—	0.29	0.61	99.55
»	»	2.29	3.26	10.49	54.08	20.5	—	6.25	—	—	—	0.33	2.8	100
Серебро	Ag	0.62	—	2.05	—	99.34	—	—	—	—	—	0.58	—	102.59
»	»	1.14	—	3.33	—	95.07	—	—	—	—	—	0.46	—	100
Результаты анализа каплевидного включения в зоне VI														
Средний состав	—	1.23	1.14	1.8	6.77	7.5	3.93	56.66	—	—	—	26.42	0.19	105.65
»	—	2.34	2.07	3.02	3.66	7.4	2.14	56.69	—	—	—	22.04	0.63	100
Матрица кейтконнита	Pd _{3-x} Te	1.00	1.40	1.44	—	0.70	—	68.70	—	—	—	30.23	0.12	103.59
»	»	1.87	2.49	2.37	—	0.68	—	67.45	—	—	—	24.75	0.39	100
Включение сплава на основе Pt	—	6.27	2.87	7.22	16.76	3.90	50.15	11.61	—	—	—	2.13	0.29	101.18
»	—	14.25	6.21	14.42	10.8	4.59	32.62	13.85	—	—	—	2.12	1.15	100
Включение сплава на основе Au	—	1.01	1.51	3.27	61.36	20.17	—	13.14	—	—	—	1.81	0.46	102.73
»	—	2.42	3.45	6.9	41.77	25.07	—	16.56	—	—	—	1.9	1.92	100

Примечание. Для каждой фазы состав, выраженный в мас. %, находится в первой строке, в ат. % – во второй строке. Прочерк — содержание примесей в микрофазе ниже предела обнаружения.

с Ag и Pt_{1+x}Fe локализованы на межфазных границах ср | прп" (см. рис. 7, б, в). Включения Au* и его сростков с Ag, а также колонии таких включений присутствуют во вторичном халькопирите и на границах прп" | ср (см. рис. 7, в, г). В Au* растворяются примеси Cu, Ag и Pd (см. табл. 2). Однофазные включения Ag с примесями Cu, Fe и Te присутствуют в матрице bnss и в трещинах сульфидной матрицы (см. рис. 7, б, в, табл. 2). Двухфазные Ag | Au* и трехфазные Pt_{1+x}Fe | Au* | Ag ассоциации находятся на границах прп" | bnss (см. рис. 7, б—г).

Зона IV (0.10 ≤ g ≤ 0.72). Схема совместного поведения макроэлементов и примесей в зоне IV показана на рис. 8. Эта зона занимает большой объем слитка, поэтому состав и структура слитка существенно изменяются от начала до конца зоны. Средний состав слитка изменяется от Fe_{19.5}Ni_{18.6}Cu_{16.5}Ag_{0.1}Pd_{0.1}Rh_{0.2}S_{45.0} до Fe_{18.9}Ni_{17.8}Cu_{18.6}Ag_{0.1}Pd_{0.2}Rh_{0.2}S_{44.2}. Усредненные коэффициенты распределения между слитком и расплавом для Fe и S > 1, для Cu и Ni ~ 1. Из расплава кристаллизуется котектика из bnss со слабоизменяющимся составом вдоль зоны (от Fe_{12.3}Ni_{0.1}Cu_{47.2}Ag_{0.1}S_{40.3} при g ~ 0.2 до Fe_{11.2}Ni_{0.1}Cu_{48.3}Ag_{0.1}S_{40.3} при g ~ 0.6) и четверного твердого раствора tss (средний состав изменяется от Fe_{20.8}Ni_{23.2}Cu_{10.3}Pd_{0.2}

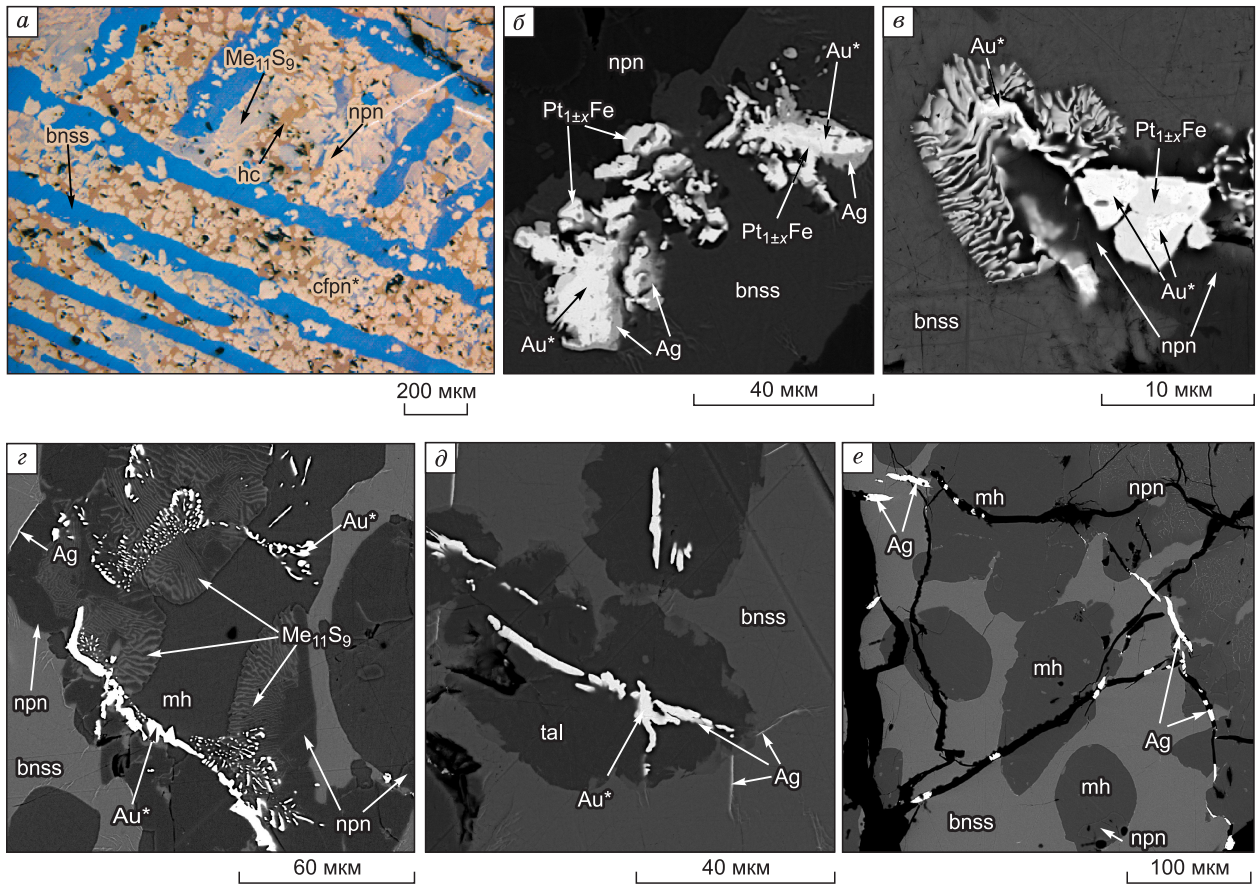


Рис. 5. Микроструктуры главных рудообразующих минералов и микроминералов благородных металлов в зоне II, полученные в отраженном свете (а) и в отраженных электронах (б—е).

Комментарии см. в тексте.

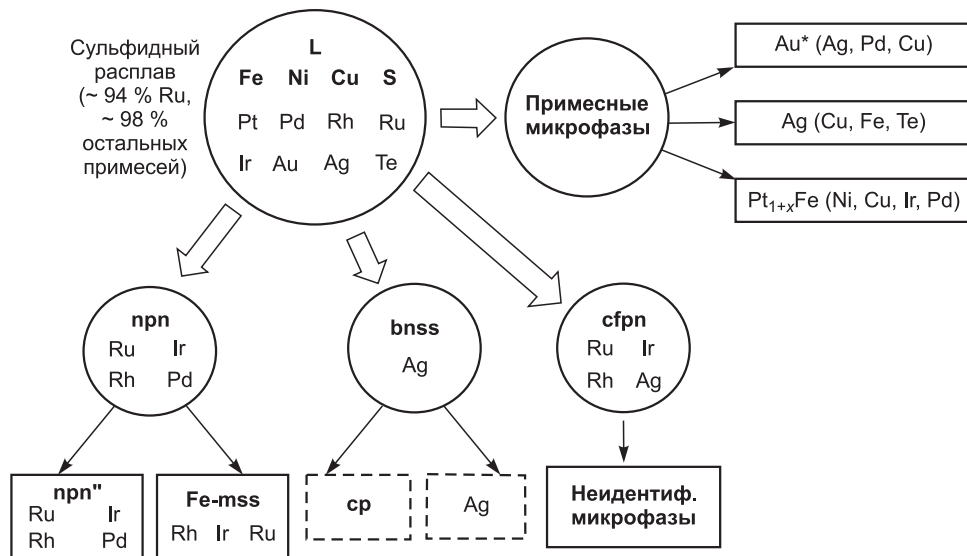


Рис. 6. Схема кристаллизации рудообразующих минералов в зоне III, и поведение примесей благородных металлов и теллура в этих процессах.

Символы продуктов полного разложения фаз заключены в рамки сплошной линией, а символы продуктов частичного разложения — в рамки штриховой линией.

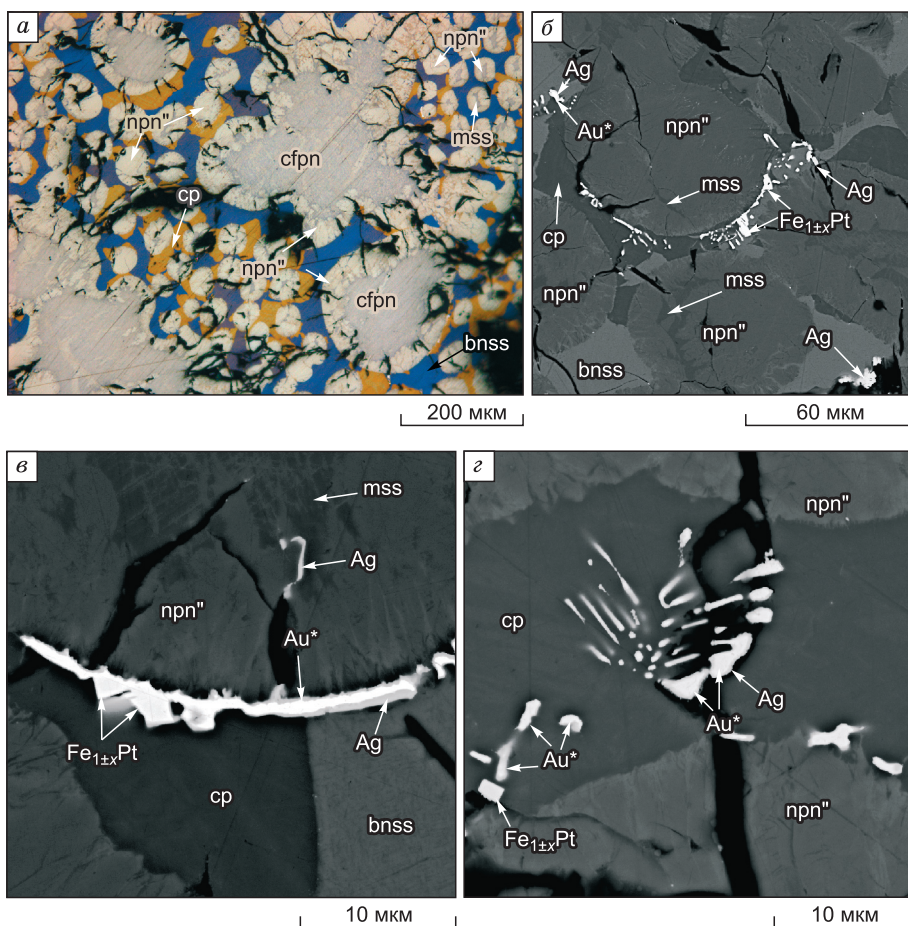


Рис. 7. Микроструктуры сульфидных минералов и минералов благородных металлов в зоне III.

a — фотография в отраженном свете, структура трехфазной эвтектики (*cfpn* + *npr''* + *bnss*). Крупные серые зерна железо-медного пентландита — *cfpn*, светло-серые мелкие округлые зерна вторичного пентландита — *npr''*, голубые зерна борнитового твердого раствора — *bnss*, коричневые зерна халькопирита — *cp*. *б, в, з* — электронно-микроскопические фотографии: *б* — сростки $Pt_{1+x}Fe|Au^*|Ag$ на границе *npr''/cp* и включения *Ag* в *bnss* и на границе *bnss* и *npr''*; *в* — сросток $Pt_{1+x}Fe|Au^*|Ag$ на границах *npr''/cp* и *npr''/bnss*; включения *Ag* в *npr''*; *з* — включения $Pt_{1+x}Fe$, Au^* , *Ag*, сростков $Au^*|Ag$ в *cp*.

$Rh_{0.1}S_{45.4}$ при $g \sim 0.2$ до $Fe_{19.3}Ni_{21.4}Cu_{12.6}Rh_{0.4}Ru_{0.3}Ir_{0.3}Pd_{0.1}Ag_{0.1}S_{45.5}$ при $g \sim 0.5$). В системе $Cu-Fe-Ni-S$ этот высокотемпературный незакаливаемый четверной твердый раствор на основе хизлевудитового и промежуточного твердых растворов, которые и являются крайними его членами в тройных системах $Fe-Ni-S$ и $Cu-Fe-S$, был впервые обнаружен в работе [Перегоедова и др., 1995]. В начале зоны *bnss* образует изометрические включения, к концу зоны структура постепенно заменяется на графическую (см. рис. 9, *a—в*).

При охлаждении из-за уменьшения растворимости серебра в *bnss* появляются включения самородного *Ag* в этом сульфиде. Четверной твердый раствор *tss* распадается на *npr''* $Fe_{20.8}Ni_{29.5}Cu_{0.9}Pd_{0.3}Ru_{0.3}Ir_{0.4}Rh_{0.7}S_{47.1}$ ($Ni/Fe = 1.4$), фазу $Me_{11}S_9$ среднего состава $Fe_{20.5}Ni_{23.1}Cu_{10.9}Pd_{0.2}S_{45.3}$ и мойхукит *mh* $Fe_{25.3}Ni_{1.3}Cu_{25.7}S_{47.7}$. Фаза $Me_{11}S_9$ разлагается на *npr'* $Fe_{22.7}Ni_{28.7}Cu_{1.2}Pd_{0.2}S_{47.2}$ ($Ni/Fe = 1.3$) и *bnss* $Fe_{11.6}Ni_{0.5}Cu_{48.3}S_{39.6}$.

При кристаллизации расплава выделяются *Pt-Fe* фазы составов, близких к тетраферроплатине $Pt_{1+x}Fe$ и к синтетическому аналогу изоферроплатины $Pt_{3-x}Fe$, фаза Au^* и *Ag*.

Удлиненные зерна $Pt_{1+x}Fe$ размером 50×5 мкм² и мелкие ограненные кристаллы, а также сростки Au^* и *Ag* присутствуют в *npr'* и $Me_{11}S_9$ (см. рис. 9, *ж*). Ограненные кристаллы $Pt_{3-x}Fe$ прямоугольной и квадратной формы размером от 30×20 до 100×100 мкм² образуют скопления в матрице *bnss* (см. рис. 9, *з—е*), неограненные включения присутствуют на границах *bnss* | *npr'* и *bnss* | $Me_{11}S_9$. Сростки $Au^*|Ag$ ассоциированы с границами кристаллов $Pt_{3-x}Fe$ или зерен *npr'*, либо присутствуют в зернах *bnss* (см. рис. 9, *д—и*). Там же наблюдаются вытянутые включения *Ag* (см. рис. 9, *з*). $Pt_{1+x}Fe$ содержит примеси *Ni*, *Cu*, *Pd*, *Ir*, *Ru*, *Au* и *Ag*, $Pt_{3-x}Fe$ — *Ni*, *Cu*, *Pd*, *Ir*, *Au*, Au^* — *Cu*, *Ag*, *Pd*, а *Ag* — *Te* (см. табл. 2).

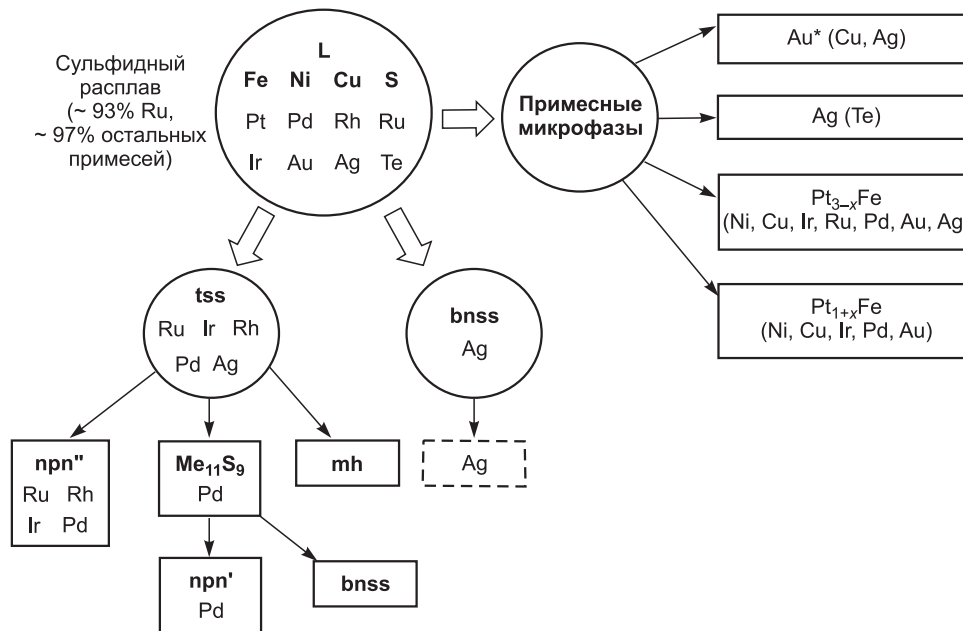


Рис. 8. Схема кристаллизации рудообразующих минералов и их последующего распада в зоне IV и поведение примесей благородных металлов и теллура в этих процессах.

Символы продуктов полного разложения фаз заключены в сплошные рамки. Серебро, выделяющееся из bnss при его охлаждении, выделено штриховой линией в рамке.

Зона V ($0.72 \leq g \leq 0.82$). Схема совместного поведения макроэлементов и примесей благородных металлов в зоне V показана на рис. 10. В этой зоне образуется слиток со средним составом $Fe_{17.7}Ni_{15.3}Cu_{23.0}Pd_{0.2}Rh_{0.1}S_{43.5}$ (см. табл. 1). При кристаллизации расплав обедняется Cu, Fe и S и обогащается никелем. Усредненные коэффициенты распределения Pd, Rh и Ag между слитком и расплавом ~ 0.4 . Содержание Pt, Au, Ru, Ir и Te в слитке ниже предела обнаружения. Котектический сплав, кристаллизующийся из расплава, состоит из bnss $Fe_{12.1}Ni_{0.4}Cu_{47.4}S_{40.1}$ и snpn $Fe_{22.3}Ni_{24.8}Cu_{5.6}Pd_{0.3}Ru_{0.2}Ir_{0.2}Rh_{0.2}S_{46.4}$ ($Ni/Fe = 1.1$). При распаде snpn образуются $Me_{11}S_9$ $Fe_{21.6}Ni_{20.8}Cu_{12.1}Pd_{0.3}S_{45.2}$ и два вида npn, в одном из них присутствует только Pd (npn' $Fe_{23.3}Ni_{28.2}Cu_{1.1}Pd_{0.4}S_{47.0}$ ($Ni/Fe = 1.2$)), во втором — одновременно Pd, Ru, Ir, Rh (npn'' $Fe_{21.9}Ni_{27.0}Cu_{1.6}Pd_{0.3}Ru_{0.6}Ir_{0.7}Rh_{0.6}S_{47.3}$, $Ni/Fe = 1.2$) (рис. 11, а). При распаде $Me_{11}S_9$ образуется npn' с примесью Pd ($Fe_{23.7}Ni_{27.9}Cu_{1.2}Pd_{0.4}S_{46.8}$, $Ni/Fe = 1.2$) и bnss $Fe_{11.8}Ni_{0.3}Cu_{47.9}S_{40.0}$ (см. рис. 11, б—д, ж).

Из расплава кристаллизуются отдельные кристаллы Ag, Au*, $Pt_{3-x}Fe_2$, $Pt_{1+x}Fe$, сплава Pt-Fe-Au, а также их сростки, основная часть которых приурочена к snpn (см. рис. 11, б). $Pt_{3-x}Fe_2$ образует прямоугольные кристаллы с размерами от 20×25 до 35×45 мкм, некоторые грани имеют зазубренные края. Также обнаружены сростки удлиненных остроугольных кристаллов $Pt_{3-x}Fe_2$ размером около 5×50 мкм², дендриты, мелкие кристаллы размером от 1.5×1.5 до 5×5 мкм² в сростании с Au* и Ag (см. рис. 11, в—д). $Pt_{3-x}Fe_2$ растворяет Pd, Ir, Au, Cu, Ni и Te (см. табл. 2). Мелкие кристаллы $Pt_{1+x}Fe$ размером около 2 мкм присутствуют в сростках с Au* и образуют скопления в зернах npn' (см. рис. 11, з). В $Pt_{1+x}Fe$ растворяются Pd, Ir, Cu и Ni (см. табл. 2). Зерна твердого раствора Pt-Fe-Au ассоциированы с $Me_{11}S_9$ и npn' (см. рис. 11, е). Анализ среднего состава показал, что он содержит около 17 мол. % Au. При понижении температуры твердый раствор распадается на матричную фазу состава $Pt_{3-x}Fe_2$ и включения Au* (см. рис. 11, е; табл. 2). Сплав Au* присутствует в сростках Au* | Ag, $Pt_{1+x}Fe$ | Au* и $Pt_{3-x}Fe_2$ | Au* | Ag (см. рис. 11, в—д). Сростки Au* | Ag, имеющие удлиненную изогнутую зазубренную форму, находятся внутри зерен $Me_{11}S_9$ и npn' или на границе между $Me_{11}S_9$ и bnss (см. рис. 11, ж). Серебро в виде однофазных комковидных зерен размером до 20×15 мкм² и удлиненных включений присутствует в матрице bnss и в трещинах (см. рис. 11, в, з).

Зона VI ($0.82 \leq g \leq 1$). Процесс образования основных сульфидных фаз и поведения примесей в зоне VI схематически показан на рис. 12. Слиток со средним составом $Fe_{16.7}Ni_{22.6-23.3}Cu_{14.8-15.6}Ag_{0.3}Pd_{0.4}Rh_{0.2}S_{47.3}$ образуется в результате затвердевания обогащенного Ni сульфидного расплава, в котором взвешены микрокапли состава $\sim Pd_3Te$ размером от < 0.05 до 10 мкм. Котектический сплав, кристаллизующийся из сульфидного расплава, состоит из bnss $Cu_{51.5}Fe_{9.1}Ni_{0.3}Ag_{0.1}S_{39.0}$ и npn с примесями ЭПГ

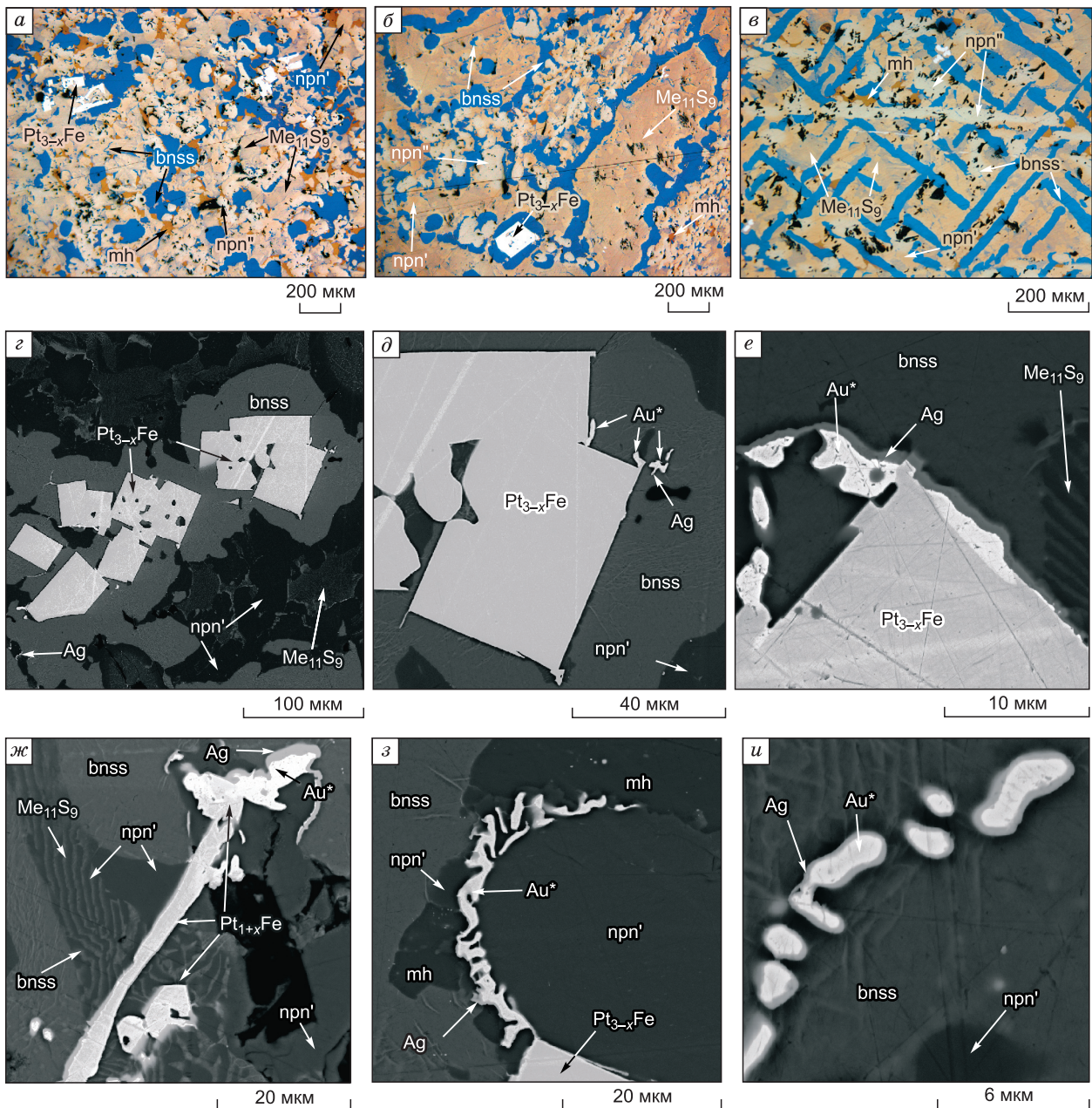


Рис. 9. Микроструктуры главных рудообразующих минералов и микроминералов благородных металлов в зоне IV.

Микрофотографии, полученные в отраженном свете, иллюстрируют эволюцию микроструктур главных рудообразующих минералов вдоль зоны — (а) $g = 0.2$, (б) $g = 0.6$, (в) $g = 0.7$. Микроструктуры микроминералов получены в отраженных электронах (з—и). Комментарии см. в тексте.

(рис. 13, а). При раслаивании npn образуются два вида пентландита npn' и npn'', в первом из них присутствует только Pd ($\text{Fe}_{20.1}\text{Ni}_{31.9}\text{Cu}_{0.7}\text{Pd}_{0.5}\text{S}_{46.8}$, Ni/Fe = 1.6), во втором — Pd, Ru, Ir, Rh ($\text{Fe}_{18.4}\text{Ni}_{31.9}\text{Cu}_{0.5}\text{Pd}_{0.2}\text{Ru}_{0.4}\text{Ir}_{0.5}\text{Rh}_{1.2}\text{S}_{46.9}$, Ni/Fe = 1.7). В bnss при понижении температуры образуются серые неоднородные фрагменты со средним составом Cu_5FeS_4 , соответствующим стехиометрическому bnss, и светло-серые неоднородные фрагменты, состав которых $\text{Cu}_{5.4}\text{Fe}_{0.8}\text{S}_{3.8}$ соответствует нестехиометрическому bnss (см. рис. 13, з, д, ж, з).

Из расплава выделяются отдельные кристаллы Ag, Au*, Pt_3Fe_2 , а также их сростки. Фаза Pt_3Fe_2 выделяется в виде одиночных кристаллов, дендритов, а также сростков $\text{Pt}_3\text{Fe}_2 | \text{Au}^*$ и $\text{Pt}_3\text{Fe}_2 | \text{Au}^* | \text{Ag}$, которые образуют колонии в матрице bnss. В некоторых кристаллах и зернах Pt_3Fe_2 присутствуют вклю-

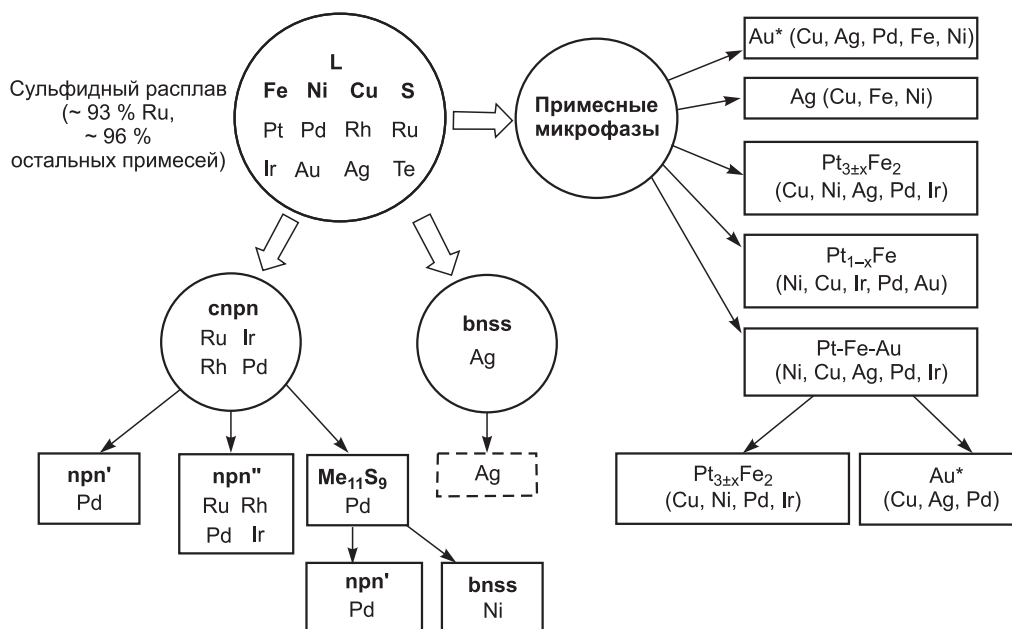


Рис. 10. Схема кристаллизации рудообразующих минералов и их последующего распада в зоне V и поведение примесей благородных металлов и теллура в этих процессах.

Пояснение символов см. на рис. 8.

чения Au* (см. рис. 13, з). Серебро кроме сростаний образует в bnss однофазные включения (см. рис. 13, б, з, д). В сплаве Pt₃Fe₂ растворены примеси Cu, Ni, Ir, Pd, Ru и Ag, в Au* — Ag, Cu, Pd и Te, в серебре — Cu, Fe и Te (см. табл. 2).

Капли расплава на основе Pd₃Te с примесями Pt, Au и Ag захватываются npn и затвердевают при охлаждении слитка в виде глобулярных многофазных включений (см. рис. 13, б–з). Подобные включения обнаружены в природных и синтетических сульфидах [Barnes et al., 2006; Helmy et al., 2007; Cafagna, Jugó, 2016]. Их появление связывают с расслаиванием сульфидного расплава, содержащего примесь Te и другие металлоиды, на сульфидный и преимущественно теллуридный расплавы при температурах 825—725 °С. Средний состав теллуридного расплава (мол. %): Te ~ 57, Pd ~ 22, Ag ~ 7, Au ~ 4, Cu ~ 4 и Pt, Fe, Ni по ~2. Затвердевшие включения состоят преимущественно из фазы состава Pd_{3-x}Te с примесью Ag (см. табл. 2). В матрице этой фазы присутствуют мелкие (≤ 1 мкм) сферические глобулы и несферические включения микрофаз, содержащих Pt, Au, Ag, точный состав которых определить не удалось (см. рис. 13, е, з).

Полученные результаты позволяют предположить возможность образования микрокапель жидкости (L-Te), богатой Te и Pd с примесями Pt, Au и Ag, взвешенных в сульфидном расплаве. При понижении температуры происходит кристаллизация сульфидной котектики (npn + bnss) и захват пентландитовой фазой npn микрокапель L-Te. В процессе затвердевания L-Te образуется матрица Pd₃Te с примесью Ag, в которой выделяются включения микрофаз благородных металлов — Pt, Au и Ag.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Формирование первичной примесной зональности. *Твердые растворы микропримесей.* В процессе кристаллизации расплава примеси могут переходить в твердый слиток либо в виде твердых растворов в первичных основных минералах, либо образовывать включения в виде самостоятельных минералов. В первом случае реализуется классическое распределение примесей между жидкой и твердыми фазами, характеризуемое значениями средних коэффициентов (κ) распределения. Для иллюстрации на рис. 14 показана кривая распределения Pd вдоль закристаллизованного образца и рассчитанное изменение концентрации Pd в расплаве. Как и для макрокомпонентов, его концентрация плавно изменяется вдоль зоны и скачкообразно при переходе из одной зоны к следующей. Видно, что на всех стадиях кристаллизации κ < 1, т.е. Pd в процессе затвердевания образца прогрессивно накапливается в расплаве. Зональный характер поведения этой примеси отчетливо отражает рис. 14.

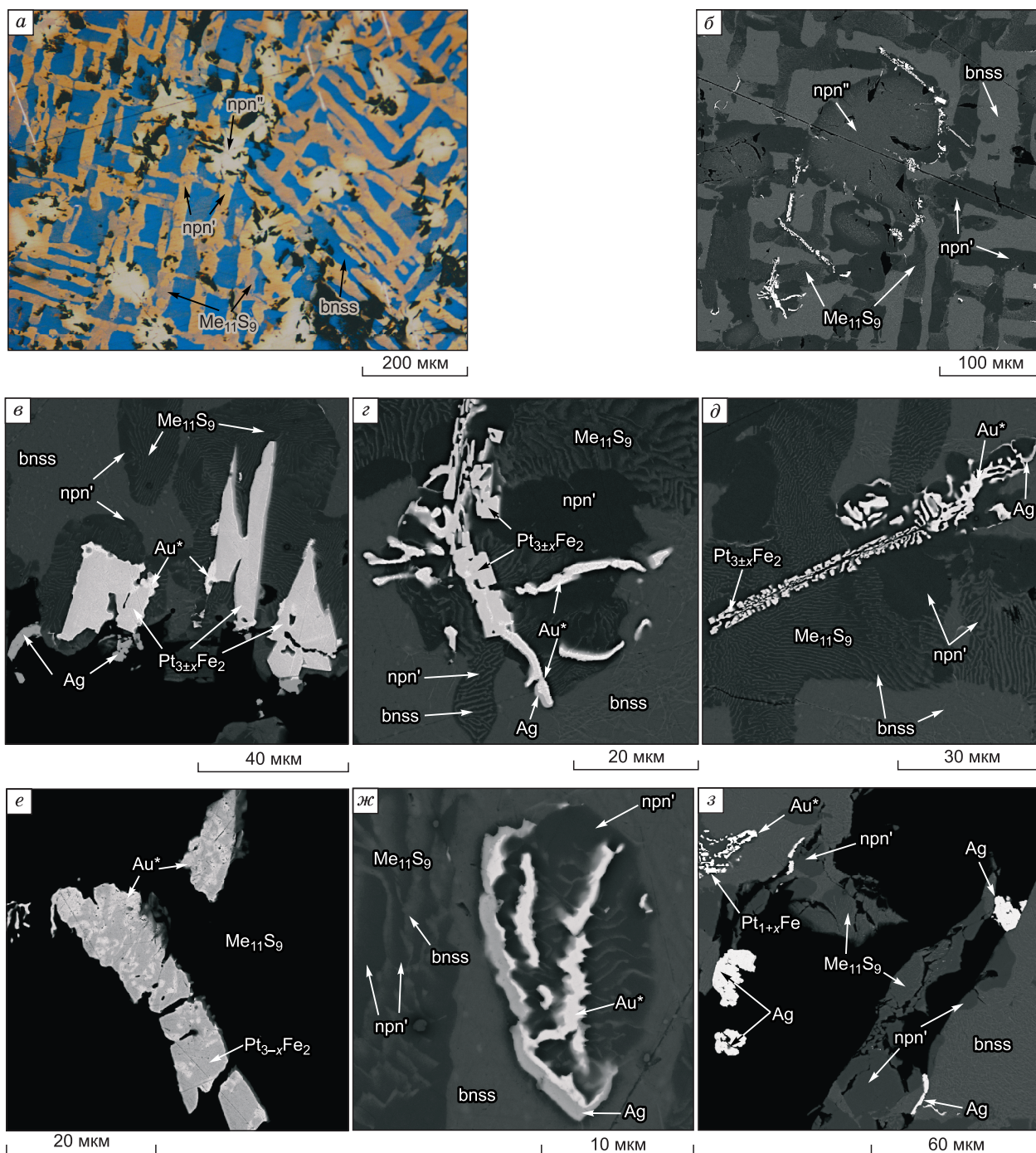


Рис. 11. Характерные микроструктуры главных рудообразующих минералов и микроминералов благородных металлов в зоне V.

a — фотография в отраженном свете; *б–з* — электронно-микроскопические фотографии. Комментарии см. в тексте.

Из таблиц 1, 2 и схем на рисунках 2, 4, 6, 8, 10 и 12 видно, что основное количество примесей концентрируется в первичных пентландитах и tss, за исключением зоны II, в которой удалось химически идентифицировать только Ag и Pd. Основным концентратом Ag является bnss.

Идентификация высокотемпературного твердого раствора tss и пентландитов выполнена по составу и визуальным признакам на микрофотографиях. По литературным данным tss имеет обширную область гомогенности по металлическим компонентам и содержит от 44.8 до 46.1 мол. % S [Перегоедова и др., 1995]. В нашем эксперименте фаза tss имеет состав: $x_S \sim 45.5$ мол. %, $Fe/Ni = 1.1$, $Cu = \sim 10$ —

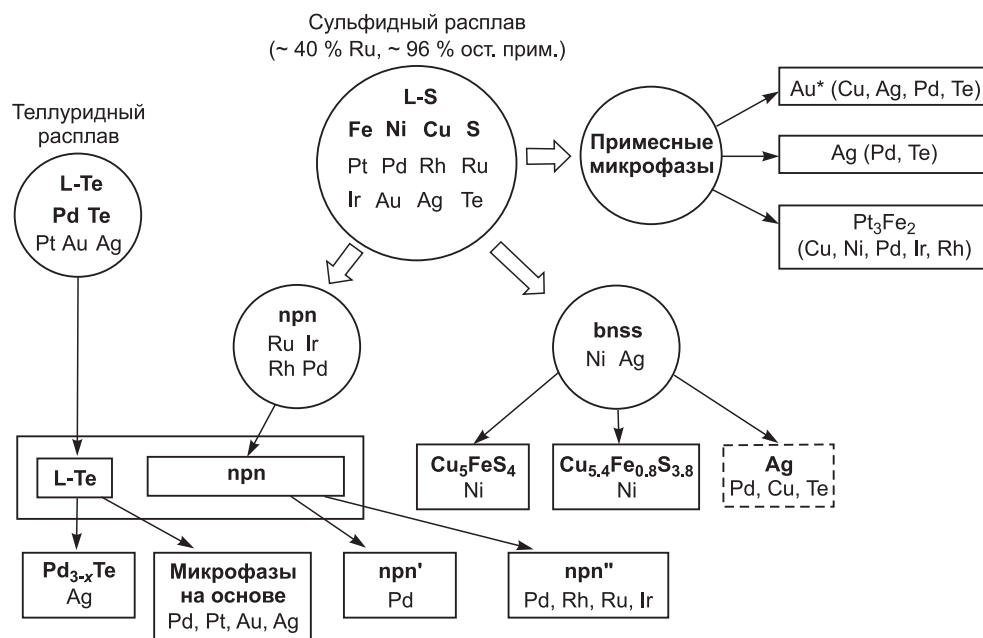


Рис. 12. Схема кристаллизации сульфидного расплава в зоне VI и поведение примесей в этом процессе.

Символы продуктов полного разложения фаз заключены в рамки сплошной линией. Примеси, выделяющиеся из bns при его охлаждении — в рамки штриховой линией.

13 мол. %. Фаза tss образуется в зоне IV по реакции $L + \text{cfrn} = \text{bns} + \text{tss}$ [Косяков, Синякова, 2017]. Она растворяет Rh, Ru, Ir и Pd.

В эксперименте обнаружены фазы с содержанием серы от 46.5 до 47.4 мол. %, т.е. $\sum \text{Me}/\text{S}$ от 9.1/7.9 до 9/8. Эти фазы близки по составу к стехиометрическому пентландиту Me_9S_8 . Отметим, что $\sum \text{Me}/\text{S}$ для пентландита в системе Fe—Ni—S изменяется от 8.9/8.1 до 9.2/7.8 [Синякова, Косяков, 2001]. В соответствии со схемами (см. рис. 2, 4, 6, 8, 10 и 12), первичными пентландитовыми фазами являются cfrn (зоны I—III), snpr (V) и npr (зоны III, VI), отличающиеся отношением металлических элементов.

В зонах I и III для cfrn $\text{Ni}/\text{Fe} = 0.7\text{—}0.8$, а $x_{\text{Cu}} \sim 8$ мол. %. В зоне I cfrn, вероятнее всего, кристаллизуется из расплава по реакции $L = \text{cfrn}$ при температуре 850 °C. В зоне III он входит в состав тройной котектики, образовавшейся по реакции $L = \text{bns} + \text{cfrn} + \text{npr}$. Независимо от реакции образования он содержит примеси Rh, Ir и Ru на уровне 0.4–0.6 мол.% каждого элемента. Вторая разновидность такого пентландита, которую мы обозначили через cfrn*, кристаллизуется из расплава в зоне II по реакции $L = \text{bns} + \text{cfrn}^*$. Эта фаза содержит 11 мол. % Cu и примесь Pd. Содержание остальных ЭПГ меньше аналитической погрешности.

Пентландит snpr является умеренно никелистым ($\text{Ni}/\text{Fe} = 1.1$) и содержит 5.6 мол. % Cu. Он выделяется в зоне V по реакции $L + \text{tss} = \text{snpr} + \text{bns}$. В фазе snpr растворяются примеси Pd (0.3 мол.%), Rh, Ir и Ru (по 0.2 мол.%).

Богатый никелем пентландит npr кристаллизуется из сульфидного расплава в зонах III и VI. Расплав в начале зоны III содержит 19.4 мол. % Ni и 16.9 мол. % Cu, а npr образуется по котектической реакции $L = \text{npr} + \text{cfrn} + \text{bns}$. Он характеризуется отношением $\text{Ni} / \text{Fe} = 1.2$ и содержит 1.6 мол. % Cu. В зоне VI npr кристаллизуется из расплава, более богатого никелем (23.8 мол. %) и обедненного медью (10.6 мол. %). В соответствии с этим, он обогащен никелем ($\text{Ni}/\text{Fe} = 1.6$) и обеднен медью (0.6 мол. %). Несмотря на заметное различие по содержанию макрокомпонентов, мы предположили, что оба этих пентландита являются одной и той же фазой, так как они растворяют одни и те же примеси Pd, Rh, Ir и Ru.

Микрофазы благородных металлов. В таблице 3 показано, в каких зонах присутствуют те или иные микрофазы. Видно, что эти фазы выделяются из расплава на разных стадиях затвердевания расплава. Большая часть рутения выделяется из расплава в виде тугоплавкого соединения RuS_2 в начальный момент кристаллизации. Условие образования самостоятельных кристаллов из расплава можно записать в виде $a_{\text{Ru}} a_{\text{S}}^2 \geq \text{PP}_{\text{RuS}_2}$, где a — активность, ПП — произведение растворимости. Несмотря на малое содержание рутения в исходном расплаве, это условие, скорее всего, выполняется при $T \sim 850$ °C,

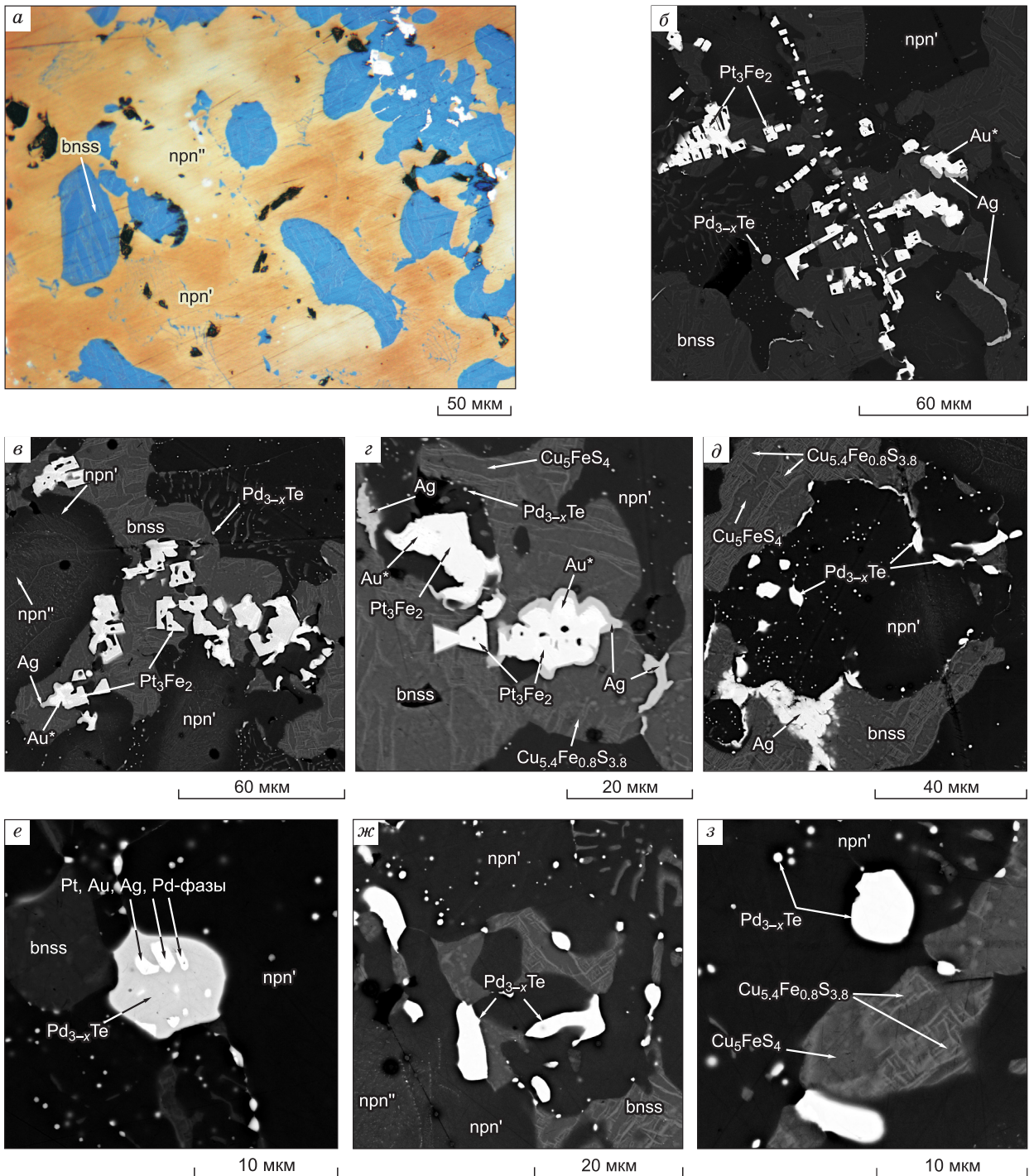


Рис. 13. Микроструктуры главных рудообразующих минералов и микроминералов благородных металлов в зоне VI.

a — фотография в отраженном свете; *б–з* — электронно-микроскопические фотографии. Комментарии см. в тексте.

что соответствует началу кристаллизации расплава в эксперименте. Об этом свидетельствуют большие размеры кристаллов RuS_2 и их отчетливо выраженная огранка. Единственной «моноэлементной» фазой является Ag, содержание примесей в которой не превышает ~ 6 мол. %. В фазе Au* содержится до 22 мол.% примесей Ag, Cu, Pd, что согласуется со строением диаграмм плавкости Au—Ag, Au—Cu, Au—Pd, Au—Ag—Cu и Au—Ag—Pd [Massalski et al., 1990; Ternary..., 2006]. В образце присутствуют Pt-Fe фазы, состав которых близок к тетраферроплатине $\text{Pt}_{1\pm x}\text{Fe}$ и изоферроплатине Pt_{3-x}Fe , а также фаза

Таблица 3. Микрофазы, присутствующие в первичных зонах закристаллизованного образца

Минерал	Формула	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	g												
			0.004	0.08	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.72	0.82	0.90	1.0	
			I	II	III	IV				V	VI				
Лаурит	RuS_2	~1600	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-
Тетраферроплатина	Pt_{1+x}Fe	~1300	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	-
Изоферроплатина	Pt_{3-x}Fe	~1350	—	—	—	+	+	+	+	+	+	—	—	—	-
Pt_3Fe_2	Pt_3Fe_2	~1320 ¹	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+
Pt-Fe-Au твердый раствор	Pt-Fe-Au		—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+
Сплав на основе золота	Au^*	< 1063	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Серебро	Ag	960	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Кейтконнит	Pd_{3-x}Te	~780	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+

Примечание. g — доля закристаллизовавшегося расплава; I—VI — номера первичных зон; плюсами отмечены случаи, когда мы наблюдаем те или иные фазы; ¹ температура субсолидусного образования.

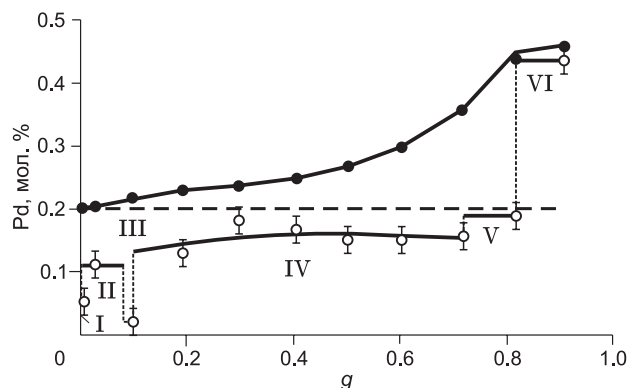
состава $\text{Pt}_{3+x}\text{Fe}_2$. На фазовой диаграмме Pt—Fe присутствуют нестехиометрические соединения PtFe, Pt_3Fe и PtFe_3 с широкими областями гомогенности, образующиеся в результате распада непрерывного твердого раствора при $T \sim 1300, 1350$ и 820 °C соответственно [Massalski et al., 1990]. Соединение Pt_3Fe_2 на диаграмме отсутствует. В работе Т.Л. Евстигнеевой [2009], посвященной исследованию природных Pt-Fe минералов, упоминается самородок состава $\sim \text{Pt}_3\text{Fe}_2$. В зоне V присутствует твердый раствор Pt-Fe-Au, содержащий около 17 мол. % Au. Зерна этой фазы размером до 15 мкм имеют вид структуры распада на Pt_3Fe_2 и Au^* .

В процессе кристаллизации образца расплав обедняется Fe (см. рис. 1). Это влияет на последовательность выделения Pt-Fe фаз вдоль образца (см. табл. 3, рис. 4, 6, 8, 10 и 12). В зонах II—V выделяется Pt_{1+x}Fe , в зоне IV появляется менее богатое железом соединение Pt_{3+x}Fe , в зонах V, VI выделяется фаза состава $\text{Pt}_{3+x}\text{Fe}_2$, в зоне V дополнительно образуется Pt-Fe-Au твердый раствор. Необходимо отметить, что Pt-Fe фазы могут растворять Cu, Ni, Ir, Ru, Pd, Au, Ag. При кристаллизации зонального образца поведение примесей может быть сложным (рис. 4, 6, 8, 10 и 12). Например, Rh присутствует в I и VI зонах. Это связано с выделением большей части родия в I зоне в виде примеси в RuS_2 , а оставшийся Rh заметно накапливается в расплаве только в VI зоне, где он присутствует в $\text{Pt}_{3+x}\text{Fe}_2$.

Закономерности распределения первичных микрофаз вдоль образца. В соответствии с теорией, возникновение новой макро- или микрофазы должно соответствовать появлению новой примесной зоны [Косяков, Синякова, 2015]. Это означает, что внутри макрозоны примесные фазы выделяются последовательно. Например, в зоне II присутствуют $\text{Au}^*, \text{Ag}, \text{Pt}_{1+x}\text{Fe}$. В квазиравновесном приближении в этой зоне должны присутствовать подзоны $\text{Pt}_{1+x}\text{Fe} | \text{Pt}_{1+x}\text{Fe} + \text{Au}^* | \text{Pt}_{1+x}\text{Fe} + \text{Au}^* + \text{Ag}$. В действительности мы наблюдаем присутствие этих минералов по всей длине зоны II. Это означает, что в отличие от макрокомпонентов кристаллизация микропримесей осуществляется в неравновесном режиме. Это может быть связано со следующим обстоятельством. При фракционном затвердевании расплава образуется единый фронт кристаллизации из макрофаз. Но из-за малого содержания примесей в расплаве микрофазы не могут образовывать сплошной границы раздела между кристаллами и расплавом. Поэтому они возникают в результате процессов образования зародышей у фронта кристаллизации и их дальнейшего роста. Процесс зародышеобразования протекает в сильно неравновесных условиях, что и обуславливает наблюдаемые особенности формирования примесной зональности.

Рис. 14. Изменение средней концентрации Pd в слитке (светлые кружки) и в расплаве (темные кружки) в процессе кристаллизации.

Штриховой горизонтальной линией показана концентрация Pd в исходном расплаве. I—VI — первичные зоны слитка, разделенные пунктирными вертикальными линиями.



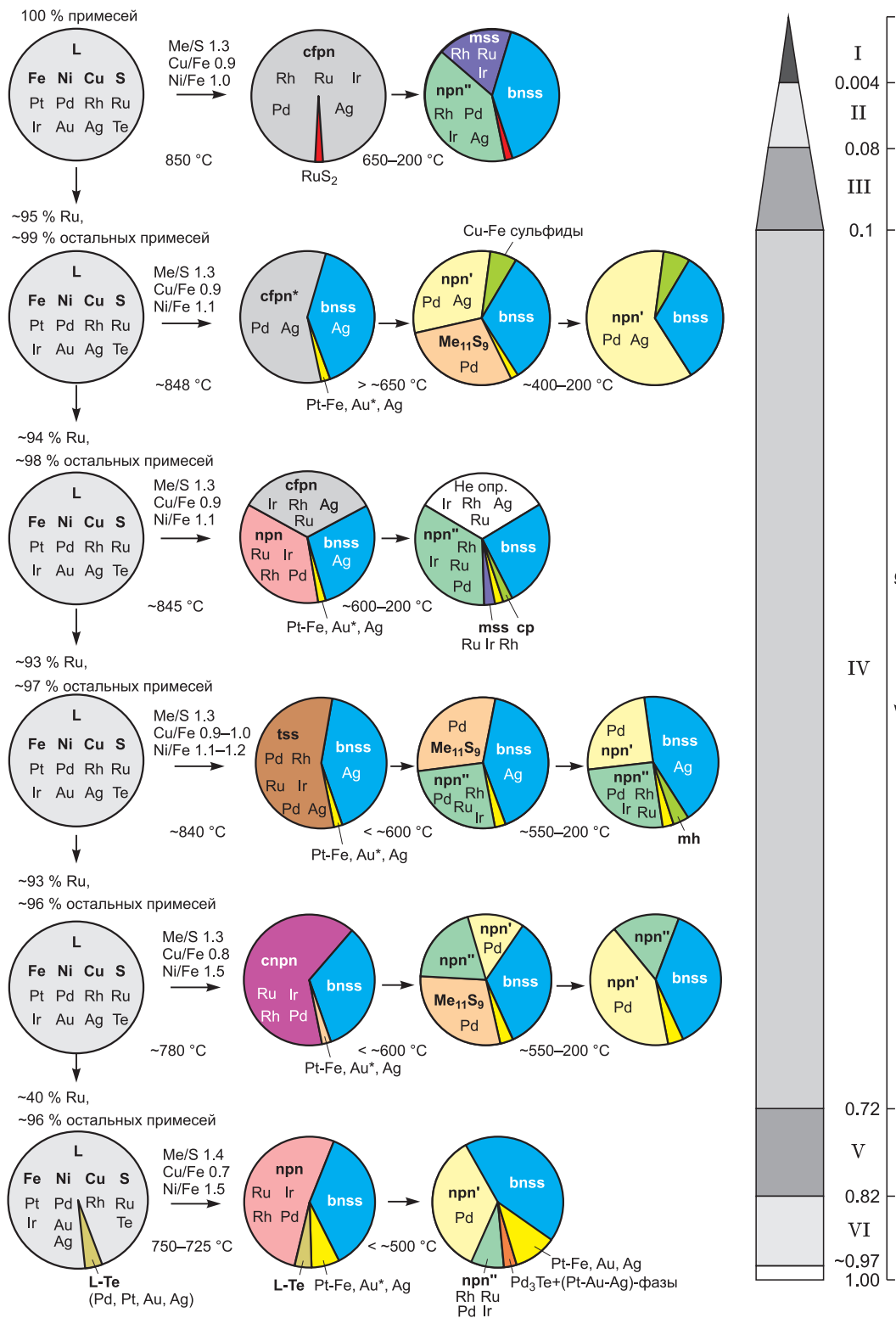


Рис. 15. Схема зонального строения закристаллизованного слитка и эволюции фазового состава при фракционной кристаллизации.

L — сульфидный расплав, L-Te — теллуридный расплав. Первичные пентландиты: cfpr и cfpr* — обогащенные железом и медью, sprn — умеренно никелистый, содержит ~ 6 мол. % Cu, prn — богатый Ni. bnss — первичный и вторичный борнитовый твердый раствор. Вторичные фазы: пентландит prn' (примесь Pd), пентландит prn'' (примеси Pd, Ru, Ir, Rh), mss — обогащенный Fe моносульфидный твердый раствор, Fe-Cu сульфиды — халькопирит, хейкоцит, мойхукит, таллахит. Микрофазы RuS₂, Au*, Ag, Pd₃Te, сплавы систем Pt—Fe, Pt—Au—Ag.

Микрофазы Ru, Pt, Au и Ag находятся в матрице основных сульфидных минералов в виде однофазных, двухфазных и трехфазных сростков. Они образуют изолированные включения, расположенные во внутренних частях зерен основных сульфидов или на межзеренных границах. Характерной особенностью является образование сростков из микроминералов. Согласно полученным данным, лаурит RuS_2 и Pt-Fe-Au твердый раствор образуют единичные кристаллы (см. рис. 3; 11, е). Двухфазные и трехфазные сростки образуются из следующих микроминералов: $\text{Pt}_{1\pm x}\text{Fe|Au}^*$, $\text{Pt}_{1\pm x}\text{Fe|Ag}$, $\text{Pt}_{3-x}\text{Fe|Au}^*$, $\text{Pt}_{3-x}\text{Fe|Ag}$, $\text{Pt}_3\text{Fe}_2\text{|Au}^*$, $\text{Au}^*\text{|Ag}$, $\text{Pt}_{1\pm x}\text{Fe|Au}^*\text{|Ag}$, $\text{Pt}_{3-x}\text{Fe|Au}^*\text{|Ag}$, $\text{Pt}_3\text{Fe}_2\text{|Au}^*\text{|Ag}$. По нашему мнению, образование сростков можно объяснить тем, что вначале в расплаве образуются зародыши менее растворимой фазы, а на их поверхности возникают зародыши более растворимой фазы.

Кристаллизация теллуридного расплава. При кристаллизации зон I—VI теллур концентрируется в сульфидном расплаве. В зоне VI его концентрация в расплаве равна 1.8 мол. %, что достаточно для образования капель размером до 10 мкм, содержащих ~25 мол. % Te. При этих условиях образуются зародыши Te-расплава, происходит их рост и коагуляция. При определенных условиях капли захватываются кристаллизующимися зернами пентландита с образованием сферических или вытянутых включений. При затвердевании каплевидных включений в зоне VI образуется матрица состава Pd_{3-x}Te с небольшим количеством мелких включений микрофаз системы Au—Pt—Ag. По данным работы [Okamoto, 2004] в системе Pd—Te присутствует соединение Pd_3Te , которое образуется при 785 °C по перитектической реакции $\text{L} + \text{Pd}_8\text{Te}_3 = \text{Pd}_3\text{Te}$ и распадается при 727 °C по реакции $\text{Pd}_3\text{Te} = \text{Pd}_{17}\text{Te}_4 + \text{Pd}_{20}\text{Te}_7$. В нашем случае именно эта фаза, по-видимому, образуется из капель теллуридного расплава, но она не распадается при охлаждении. Ее можно рассматривать как синтетический аналог минерала кейтконнита Pd_{3-x}Te ($0.14 < x < 0.43$) [Cabri et al., 1979; Cabri, 2002]. Он найден в ассоциации с микроминералами благородных металлов Pd-Au-Cu, Pt-Fe, Au-Ag сплавами, PtAs_2 и др. в борнит-дигенитовых и борнит-халькопиритовых сульфидных глобулах в Платиновом рифе интрузии Скергаард, Восточная Гренландия, который является примером магматического Cu-ЭПГ-Au сульфидного месторождения, образовавшегося на последних стадиях магматической дифференциации [Holwell et al., 2015].

Формирование вторичной примесной зональности. При охлаждении закристаллизованного образца в нем протекают твердофазные реакции, приводящие к изменению как основной, так и примесной зональности образца. Формирование вторичной примесной зональности связано, во-первых, с процессами полного или частичного распада первичных макро- и микрофаз и, во-вторых, с процессами перераспределения примесей при протекании твердофазных реакций.

В нашем образце происходит полный распад включений первичного твердого раствора Pt-Fe-Au на смесь вторичных микрофаз $\text{Pt}_{3-x}\text{Fe}_2$ и Au^* (см. рис. 11, е). Частичный распад материнских фаз с выделением дочерних микрофаз происходит вследствие уменьшения растворимости в них примесей. Так появляются включения Ag в борнитовом твердом растворе bnss (рис. 11, з; 13, б, г, д) и Au^* в первичных Pt-Fe минералах — $\text{Pt}_{1\pm x}\text{Fe}$ (см. рис. 5, в), Pt_3Fe_2 (см. рис. 13, з).

Перейдем к рассмотрению основных особенностей поведения примесей при твердофазных процессах с участием пентландитов и tss . При охлаждении этих первичных минералов происходят твердофазные реакции с образованием вторичных пентландитов. Дефицит экспериментальных данных и многостадийность процесса распада не позволяют полностью описать его в виде последовательности фазовых реакций. Эти пентландиты также идентифицированы по основному и примесному составу и визуальным особенностям на микрофотографиях (цвет, морфология, размеры зерен и др.). Основными концентраторами примесей являются богатые никелем низкотемпературные пентландиты, обозначенные нами через prn' и prn'' . Они близки по содержанию основных компонентов, но резко отличаются способностью аккумулировать ЭПГ. Фаза prn' в пределах аналитической погрешности содержит только Pd, а фаза prn'' одновременно растворяет Pd, Ru, Ir и Rh. Возможно, что эти фазы обладают сходной в основном, но различной в некоторых деталях структурой. Эти фазы образовались из sfprn , sprn , prn и tss в результате цепочек твердофазных реакций, происходящих при понижении температуры (см. рис. 2, 4, 6, 8, 10 и 12). Фаза prn' является одним из продуктов распада sfprn в зоне II и sprn в зоне V. Кроме того, prn' возникает при распаде промежуточной фазы Me_{11}S_9 предположительно по реакции $\text{Me}_{11}\text{S}_9 = \text{prn} + \text{bnss}$ в зонах II, IV и V (см. рис. 5, г; 9, е, ж; 11, б—д, ж, з). В зоне VI образование prn' происходит по реакции: $\text{prn} = \text{prn}' + \text{prn}''$. Фаза prn'' является одним из продуктов распада sfprn , tss и sprn в зонах I, IV и V соответственно, а также выделяется при распаде prn в зонах III и VI.

Обобщенная схема эволюции фазового состава слитка при фракционной кристаллизации. Традиционные подходы к исследованию поведения микропримесей основаны на обобщении геохимических данных и экспериментальных исследованиях фазовых соотношений в системах Cu—Fe—Ni—S— (микропримеси). В нашей работе исследованные образцы получены в результате непрерывного процесса фракционирования макроэлементов и примесей. В этом случае временная эволюция связана с непрерывным изменением состава расплава в процессе фракционной кристаллизации. Оценки показали, что как в лабораторном эксперименте, так и при образовании рудных тел распределение макрокомпо-

нентов согласуется с теорией квазиравновесной направленной кристаллизации и определяется в основном строением равновесной фазовой диаграммы, составом сульфидной магмы и расположением пути кристаллизации на гиперповерхности ликвидуса. Но распределение примесей обусловлено более сложными механизмами. Естественно, что при фракционном затвердевании магмы изменяется температура кристаллизации. Эволюция локального фазового и химического состава закристаллизованной массы является следствием протекания субсолидусных фазовых процессов при ее охлаждении, которые окончательно формируют химическое и фазовое строение экспериментального образца или рудного тела.

В литературе отсутствует описание фракционной кристаллизации сульфидных расплавов с образованием пентландит-борнитовых массивных рудных тел и выделением самостоятельных минералов благородных металлов в присутствии неметаллических элементов. Результаты настоящей работы показали возможность реализации весьма сложного процесса фракционной кристаллизации и позволили определить эволюцию макро- и микрофазового состава образца. Схема такой эволюции приведена на рис. 15. Она наглядно показывает как особенности первичной зональности, т.е. последовательности выделения макро- и микрофаз при кристаллизации расплава, так и субсолидусных процессов в каждой из зон, которые приводят к формированию вторичной основной и примесной зональности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование экспериментальных результатов и применение к ним модели направленной кристаллизации позволили охарактеризовать поведение 12-компонентной системы Cu—Fe—Ni—S—(Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Ag, Au, Te) в этом процессе. В работе показано, что основными высокотемпературными концентраторами ЭПГ являются пентландиты и четверной твердый раствор tss. Поэтому при построении генетических схем фракционирования ЭПГ необходимо учитывать важную роль существования трех первичных форм пентландита. Главными низкотемпературными концентраторами ЭПГ являются богатые никелем пентландиты. Они образуются в результате цепочек твердофазных реакций. Примеси ЭПГ являются индикаторами этих реакций, проявляя специфические индивидуальные или групповые свойства. Высокотемпературный cfrn^* , незакаливаемая промежуточная фаза Me_{11}S_9 и одна из низкотемпературных фаз пентландита prn' растворяют только Pd, а вторая фаза пентландита prn'' концентрирует одновременно Pd, Ru, Ir и Rh.

Показано, что микрофазы благородных металлов образуются по разным механизмам: а) кристаллизацией из сульфидного расплава тугоплавких соединений, б) выделением из несмешиваемого теллуридного расплава, в) образованием при полном или частичном распаде макро- и микрофаз.

Наши данные о влиянии теллура на поведение ЭПГ согласуются с результатами исследования экспериментальных и природных образцов [Barnes et al., 2006; Helmy et al., 2007; Holwell, McDonald, 2007; Safagna, Jugo, 2016], в которых обнаружены свидетельства сульфид-теллуридного расслаивания расплава в виде теллуридных включений с примесями Pd, Pt, Au и Ag в сульфидной матрице. Отметим, что в изученном образце теллуридные включения присутствуют в пентландитовой матрице.

Авторы благодарят К.А. Коха за помощь в проведении эксперимента.

Работа выполнена в рамках государственного задания, проекты № 0330–2016–0001 и П.1.64.4.

ЛИТЕРАТУРА

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

Дистлер В.В., Синякова Е.Ф., Косяков В.И. Поведение благородных металлов при фракционной кристаллизации богатых медью сульфидных расплавов // ДАН, 2016, т. 469, № 4, с. 461—464.

Евстигнеева Т.Л. О фазах в системе Pt—Fe // Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН», 2009, №1 (27), URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/mineral-6.pdf.

Жмодик С.М., Нестеренко Г.В., Айрияц Е.В., Белянин Д.К., Колпаков В.В., Подлипский М.Ю., Карманов Н.С. Минералы металлов платиновой группы из аллювия — индикаторы коренной минерализации (на примере россыпей юга Сибири) // Геология и геофизика, 2016, т. 57 (10), с. 1828—1860.

Косяков В.И., Синякова Е.Ф. Первичная, вторичная и примесная зональность медно-никелевых руд при фракционной кристаллизации сульфидных расплавов // ДАН, 2010, т. 432, № 6, с. 805—810.

- Косяков В.И., Сиякова Е.Ф.** Получение эвтектик направленной кристаллизацией четырехкомпонентных расплавов // Неорган. материалы, 2011, т. 47, № 6, с. 738—742.
- Косяков В.И., Сиякова Е.Ф.** Особенности поведения микропримесей при фракционной кристаллизации сульфидных магм // ДАН, 2015, т. 460, № 6, с. 697—700.
- Косяков В.И., Сиякова Е.Ф.** Экспериментальное моделирование процесса образования пентландит-борнитовых руд // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (10), с. 1528—1541.
- Лаврентьев Ю.Г., Королюк В.Н., Усова Л.В., Нигматулина Е.Н.** Рентгеноспектральный микроанализ породообразующих минералов на микроанализаторе JXA-8100 // Геология и геофизика, 2015а, т. 56 (10), с. 1813—1824.
- Лаврентьев Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В.** Электронно-зондовое определение состава минералов: микроанализатор или сканирующий электронный микроскоп? // Геология и геофизика, 2015б, т. 56 (8), с. 1473—1482.
- Лихачев А.П.** Платинородно-никелевые и платиновые месторождения. М., Эслан, 2006, 496 с.
- Перегоедова А.В., Федорова Ж.Н., Сиякова Е.Ф.** Физико-химические условия образования пентландита в медьсодержащих сульфидных парагенезисах // Геология и геофизика, 1995, т. 36 (3), с. 98—105.
- Рябчиков И.Д.** Термодинамический анализ поведения малых элементов при кристаллизации силикатных расплавов / Ред. В.А. Жариков. М., Наука, 1965, 120 с.
- Сиякова Е.Ф., Косяков В.И.** Изотермическое сечение фазовой диаграммы Fe-FeS-NiS-Ni при 600 °С // Неорган. материалы, 2001, т. 37, №11, с. 1327—1335.
- Сиякова Е.Ф., Косяков В.И.** Поведение примесей благородных металлов при фракционной кристаллизации Cu-Fe-Ni-сульфидных расплавов, содержащих As и Co // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (10), с. 1374—1400.
- Сиякова Е.Ф., Косяков В.И., Борисенко А.С.** Влияние примесей As, Bi и Te на поведение платиновых металлов при фракционной кристаллизации сульфидной магмы // ДАН, 2017, т. 477, № 4, с. 470—474.
- Ballhaus C., Tredoux M., Spath A.** Phase relations in the Fe—Ni—Cu—PGE—S system at magmatic temperature and application to massive sulphide ores of the Sudbury igneous complex // Petrology, 2001, v. 42, № 10, p. 1911—1926.
- Barnes S.-J., Ripley E.M.** Highly siderophile and strongly chalcophile elements in magmatic ore deposits // Highly siderophile and strongly chalcophile elements in high temperature geochemistry and cosmochemistry / Eds. J. Havey, J.M. Day. Rev. Miner. Geochem., 2016, v. 81, p. 725—774.
- 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.
- Cabri L.J.** The platinum-group minerals // The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements / Ed. L.J. Cabri. Canad. Inst. Mining, Metallurgy and Petroleum, 2002, Special v. 54, p. 13—129.
- Cabri J., Rowland J.F., Laflamme J.H.G., Stewart J.M.** Keithconnite, telluropalladinite and other Pd-Pt tellurides from the Stillwater Complex, Montana // Can. Miner., 1979, v. 17, p. 589—594.
- Cafagna F., Jugo P.J.** An experimental study on the geochemical behavior of highly siderophile elements (HSE) and metalloids (As, Se, Sb, Te, Bi) in a mss-iss-pyrite system at 650 °C: a possible magmatic origin for Co-HSE-bearing pyrite and the role of metalloid-rich phases in the fractionation of HSE // Geochim. Cosmochim. Acta, 2016, v. 178, p. 233—258.
- 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.
- Czamanske G.K., Kunilov V.E., Zientek M.L., Cabri L.J., Likchachev A.P., Calk L.C., Oscarson R.** A proton-microprobe study of magmatic sulfide ores from the Noril'sk-Talnakh district, Siberia // Can. Miner., 1992, v. 30, p. 249—287.
- Dare S.A.S., Barnes S.-J., Prichard H.M., Fisher P.C.** Mineralogy and geochemistry of Cu-rich ores from the McCreeley East Ni—Cu—PGE deposit (Sudbury, Canada): Implications for the behavior of platinum group and chalcophile elements at the end of crystallization of a sulfide liquid // Econ. Geol., 2014, v. 109, 2, p. 343—366.
- Duran C.J., Barnes S.-J., Pleše P., Prašek M.K., Zientek M.L., Praže P.** Fractional crystallization-induced variations in sulfides from the Noril'sk-Talnakh mining district (polar Siberia, Russia) // Ore Geol. Rev., 2017, <https://doi.org/10.2016/j.oregeorev.2017.05.016>.
- 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., Evstigneyeva T.L. Associations of platinum-group minerals of the Noril'sk cooper-nickel sulfide ores // *Econ. Geol.*, 1986, v. 81, p. 1203—1212.

Helmy H.M., Ballhaus C., Berndt J., Bockrath C., Wohlgemuth-Ueberwasser C. Formation of Pt, Pd and Ni tellurides: experiments in sulfide-telluride systems // *Contr. Miner. Petrol.*, 2007, v. 153, p. 557—591.

Helmy H.M., Ballhaus C., Wohlgemuth-Ueberwasser C., Fonseca R.O.C., Laurenz V. Partitioning of Se, As, Sb, Te and Bi between monosulfide solid solution and sulfide melt — application to magmatic sulfide deposits // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, v. 74, p. 6174—6179.

Holwell D.A., McDonald I. Distribution of platinum-group elements in the Platreef at Overysel, northern Bushveld Complex: a combined PGM and LA-ICP-MS study // *Contr. Miner. Petrol.*, 2007, v. 154, p. 171—190.

Holwell D.A., McDonald I. A review of the behavior of platinum group elements within natural magmatic sulfide ore systems // *Platinum Metals Rev.*, 2010, v. 54, p. 26—36.

Holwell D.A., Keays R.R., McDonald I., Williams M.R. Extreme enrichment of Se, Te, PGE and Au in Cu sulfide microdroplets: evidence from LA-ICP-MS analysis of sulfides in the Skaergaard Intrusion, east Greenland // *Contr. Miner. Petrol.*, 2015, v. 170 (53). <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1203-y>.

Kosyakov V. I., Sinyakova E.F. Melt crystallization of CuFe_2S_3 in the Cu—Fe—S system // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, v. 115, № 1, p. 511—516.

Kosyakov V. I., Sinyakova E.F. Study of crystallization of nonstoichiometric isocubanite $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{2.0}\text{S}_{3.0}$ from melt in the system Cu—Fe—S // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2017, v. 129, № 2, p. 623—628.

Makovicky E. Ternary and quaternary phase systems with PGE // *The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements* / Ed. L.J. Cabri. *Canad. Inst. Mining, Metallurgy and Petroleum*, 2002, Special v. 54, p. 131—175.

Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L. Binary alloy phase diagrams. Second edition, ASM International, Materials Park. O.H., 1990 (3242).

Naldrett A.J. Magmatic sulfide deposits. Geology, geochemistry and exploration. Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, 2004, 727 p.

Okamoto H. Fe—Pt (iron—platinum) // *J. Phase Equilib. Diffus.*, 2004, v. 25, № 4, p. 395—399.

Sinyakova E.F., Kosyakov V.I. The polythermal section of the Cu—Fe—Ni—S phase diagram constructed using directional crystallization and thermal analysis // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, v. 117, № 3, p. 1085—1089.

Sinyakova E., Kosyakov V., Distler V., Karmanov N. Behavior of Pt, Pd, and Au during crystallization of Cu-rich magmatic sulfides // *Canad. Miner.*, 2016, v. 54, v. 2, p. 491—509.

Sluzhenikin S., Mokhov A. Gold and silver in PGE—Cu—Ni and PGE ores of the Noril'sk deposits, Russia // *Miner. Deposita*, 2015, v. 50, p. 465—492.

Thernary alloy systems. Noble metal systems. Selected systems from Ag—Al—Zn to Rh—Ru—Sc / *Landolt-Börnstein — Group IV* // *Phys. Chem.*, 2006, v. 11B, p. 1—56.

Vymazalova A., Laufek F., Kristavchuk A.V., Drabek M. The system Ag—Pd—Te phase relation and mineral assemblages // *Miner. Mag.*, 2015, v. 79, № 7, p. 1813—1832.

*Рекомендована к печати 15 июня 2018 г.
В.Н. Шарповым*

*Поступила в редакцию 12 декабря 2017 г.,
после доработки — 10 мая 2018 г.*