

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПИРРОТИНА, КУБАНИТА И ПРОМЕЖУТОЧНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА ИЗ Cu-Fe-(Ni)-S РАСПЛАВА

Е.Ф. Снякова¹, В.И. Косяков², К.А. Кох^{1,3}, Е.А. Наумов^{1,3}

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

Описаны результаты квазиравновесной направленной кристаллизации расплава состава (мол.%): $\text{Fe}_{31.9}\text{Ni}_{1.7}\text{Cu}_{16.0}\text{S}_{50.4}$. Полученный слиток состоял из следующих зон: моносulfидный твердый раствор *mss* + изокубанит *icb* (CuFe_2S_3) + фаза $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_7$ // *icb* + промежуточный твердый раствор *iss* ($\sim\text{Cu}_2\text{Fe}_3\text{S}_5$) + пентландит // смесь неидентифицированных продуктов распада твердого раствора *iss*₁ // халькопирит *cp* + пуроранит *put* // *cp* + талнахит *tal* + борнит *bn*.

По результатам измерения среднего состава твердой фазы построены кривые распределения компонентов в слитке и рассчитано изменение состава расплава (*L*) в процессе направленной кристаллизации. Для четырех зон в концентрационном тетраэдре системы Cu—Fe—Ni—S построены траектории состава расплава и среднего состава твердых фаз, а также веера коннод. Установлены фазовые реакции с участием расплава. Показано, что в системе Cu—Fe—Ni—S присутствует область двухфазного равновесия *L* + *icb**. Аналогичная область ранее была найдена в тройной системе Cu—Fe—S. Обнаружено существование области кристаллизации двух промежуточных твердых растворов *iss*₁ и *iss*₂, которые ранее были получены традиционным методом изотермического отжига и закалки. Установлен перитектический характер кристаллизации фаз *icb**, *iss*₁ и *iss*₂ из расплава.

Полученные результаты показывают принципиальную возможность существования нового типа зональности при образовании медно-никелевых низкосернистых сульфидных рудных тел.

Система Cu—Fe—(Ni)—S, фазовые равновесия, зональность, фракционная кристаллизация.

SEQUENTIAL CRYSTALLIZATION OF PYRRHOTITE, CUBANITE, AND INTERMEDIATE SOLID SOLUTION FROM Cu-Fe-(Ni)-S MELT

E.F. Sinyakova, V.I. Kosyakov, K.A. Kokh, and E.A. Naumov

We present the results of quasi-equilibrium directional crystallization of melt of the composition (mol.%): $\text{Fe}_{31.9}\text{Ni}_{1.7}\text{Cu}_{16.0}\text{S}_{50.4}$. The produced ingot consisted of the following zones: monosulfide solid solution *mss* + isocubanite *icb* (CuFe_2S_3) + $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_7$ // *icb* + intermediate solid solution *iss* ($\sim\text{Cu}_2\text{Fe}_3\text{S}_5$) + pentlandite // mixture of unidentified decay products of solid solution *iss*₁ // chalcopyrite *cp* + putoranite *put* // *cp* + talnakhite *tal* + bornite *bn*.

The results of chemical analysis of the ingot were used to construct the distribution curves of the components in the solid and to calculate the change in the composition of sulfide melt (*L*) during directional crystallization in four zones of the ingot. Phase reactions involving a melt have been established.

It is shown that the Cu—Fe—Ni—S system has a two-phase equilibrium region *L* + *icb**. A similar region was earlier found in the ternary Cu—Fe—S system. A crystallization zone of two intermediate solid solutions *iss*₁ and *iss*₂, which were earlier obtained by the common method of isothermal annealing and quenching, has been revealed. The peritectic character of crystallization of the phases *icb**, *iss*₁, and *iss*₂ from the melt is established.

The results obtained show the fundamental possibility of the existence of a new type of zoning in the formation of copper-nickel low-sulfur sulfide orebodies.

System Cu—Fe—(Ni)—S, phase equilibria, zoning, fractional crystallization

ВВЕДЕНИЕ

Образование зональных массивных рудных тел Норильских медно-никелевых месторождений чаще всего связывают с фракционной кристаллизацией многокомпонентного сульфидного расплава в экзо- и эндоконтактах расслоенных интрузивов, хотя до сих пор нет общепринятого детального описания этого процесса [Косяков и др., 2012]. В этом случае рудное тело делится на объемы (зоны), законо-

мерным образом расположенные относительно друг друга. Каждая зона образована из определенного минерального парагенезиса. Внутри зоны могут плавно изменяться пропорции минералов, их химические составы и соответствующие локальные (усредненные по характерному объему) химические составы парагенезиса. Переход от одной зоны к другой приводит к образованию и исчезновению некоторых минералов, т. е. к появлению нового парагенезиса. При этом скачкообразно изменяется средний химический состав твердого тела на границе между зонами. Зональные образцы, подобные по строению рудным телам магматогенных медно-никелевых месторождений, можно получить в лабораторных экспериментах по направленной кристаллизации многокомпонентных расплавов, имитирующих составы природных сульфидных расплавов. Закономерности формирования зональных направленно закристаллизованных образцов при фракционной кристаллизации трехкомпонентных расплавов в связи со строением диаграмм плавкости тройных систем подробно рассмотрены в [Косяков, Синякова, 2012].

Магматическая сульфидная жидкость состоит из большого числа геохимически значимых компонентов, но для анализа формирования основных рудообразующих минералов в медно-никелевых месторождениях достаточно, в первом приближении, рассматривать процессы, протекающие в системе Cu—Fe—Ni—S. При формировании рудных тел условия кристаллизации обычно близки к квазиравновесным, когда диффузия в кристаллических фазах пренебрежимо мала, расплав однороден по составу и на фронте кристаллизации поддерживается термодинамическое равновесие. В этом случае в качестве координаты процесса удобно использовать долю затвердевшего расплава (g), а концентрация i -го компонента (здесь $i = \text{Cu, Fe, Ni, S}$) в расплаве c_L^i связана с его концентрацией в исходном расплаве c_0^i и со средней концентрацией в твердом слитке на фронте кристаллизации c_S^i выражением

$$c_L^i = \frac{c_0^i - \int_0^g c_S^i(g) dg}{1 - g}, \quad (1)$$

которое является следствием уравнения материального баланса i -го компонента. В зональном рудном теле зависимости $c_L^i(g)$ описываются кусочно-гладкими кривыми. j -я точка излома при g_j^* , соответствует границе между j -й и $(j + 1)$ -й зонами. Зависимости $c_S^i(g)$ в точке излома претерпевают разрыв. Для применения уравнения (1) к реальным рудным телам необходимо предположить приемлемость приведенных выше допущений и иметь 3D томографическую карту распределения компонентов по объему рудного тела. По данным (1) можно построить траекторию изменения состава расплава $F_1(c_L^1, c_L^2, c_L^3) = f(g)$ в 3D концентрационном тетраэдре и ее проекции на его грани. Эта кусочно-гладкая кривая ориентирована в направлении понижения температуры. Ее j -й сегмент соответствует кристаллизации j -й зоны. В четырехкомпонентной системе из расплава может кристаллизоваться от одной до четырех фаз, являющихся твердыми растворами или стехиометрическими соединениями. Поэтому каждому криволинейному отрезку траектории состава расплава можно сопоставить соответствующие отрезки состава твердого раствора при однофазной кристаллизации или среднего состава слитка при многофазной кристаллизации. Совокупность таких отрезков описывает путь кристаллизации внутри концентрационного тетраэдра. Взаимосвязь между составами расплава и каждой из твердых фаз при кристаллизации удобно изображать в виде вееров коннод. Таким же образом удобно изображать взаимосвязь между составом расплава и средним составом твердого слитка при определенной величине g [Косяков, Синякова, 2017]. Уравнения (1) можно также применять к рудному телу, если считать, что кристаллизация проходит в квазиравновесном режиме, детально известна фазовая диаграмма системы Cu—Fe—Ni—S и построены томографические карты распределения компонентов в объеме рудного тела. Пока подобные расчеты не проводили.

Аналогия между фракционной кристаллизацией сложного по форме рудного тела и направленной кристаллизацией цилиндрического образца дает возможность моделировать закономерности образования зональных рудных тел в лабораторных условиях. В таком эксперименте образуется цилиндрический слиток с определенной последовательностью зон. Результаты его исследования позволяют построить кривые $c_L^i(g)$ и $c_S^i(g)$, а дополнительные данные по твердым фазам, присутствующим в разных сечениях образца, дают возможность интерпретировать процессы кристаллизации первичных фаз из расплава, а также полного или частичного распада первичных фаз при дальнейшем охлаждении. Отметим, что траектория расплава в квазиравновесных условиях кристаллизации однозначно определяется строением диаграммы плавкости и составом исходного расплава [Косяков, Синякова, 2012]. Поэтому из каждой точки состава расплава выходит единственная траектория с зональностью z_g , определяемой последовательностью кристаллизации первичных фаз в зонах закристаллизованного образца. В конце кристаллизации составы расплава и твердого тела одинаковы. Множество составов расплава, из которых получают образцы с одинаковой зональностью, принадлежит 3D области внутри тетраэдра. Весь кон-

центрационный тетраэдр разбивается на такие области¹. Однако при исследовании особенностей формирования зональных рудных тел нас интересует только часть объема тетраэдра, включающая составы природных сульфидных расплавов, и ее разбиение на области составов, порождающих разные типы зональности.

Из-за недостаточной изученности фазовой диаграммы системы Cu—Fe—Ni—S и недостатка согласованных данных о термодинамических свойствах сульфидного расплава и твердых фаз невозможно надежное априорное предсказание возможных типов зональности рудных тел. Из опубликованных фрагментов фазовой диаграммы четверной системы и тройных ограничивающих систем следует, что в начале процесса должен кристаллизоваться моносльфидный твердый раствор $mss [Ni_2(Fe,Cu)_{1-z}]S_{1+z}$, а далее — промежуточный твердый раствор $iss (Cu_xFe_{1+x})S_{2-y}$, который при охлаждении распадается на другие минералы. Существование разных по химическому и минеральному составу медно-никелевых руд указывает на реализацию нескольких типов зональности рудных тел, однако до сих пор отсутствуют перечень возможных типов зональности и генетические схемы их образования. Ответы на эти вопросы можно получить по данным экспериментальных исследований направленной кристаллизации расплавов, имитирующих разные составы природных сульфидных жидкостей. Ранее нами были проведены эксперименты по имитации образования пирротин-кубанитовых, пентландит-борнитовых и других минеральных разновидностей массивных рудных тел норильских месторождений [Синякова, Косяков, 2009, 2012; Косяков и др., 2012; Kosyakov, Sinyakova, 2014, 2017; Sinyakova et al., 2016; Косяков, Синякова, 2017]. Например, в работе [Косяков и др., 2012] представлены результаты кристаллизации двух образцов близкого состава: $Fe_{32.55}Cu_{10.70}Ni_{5.40}S_{51.00}Pt_{0.05}Pd_{0.05}Rh_{0.05}Ru_{0.05}Ir_{0.05}Au_{0.05}Ag_{0.05}$ (обр. I) и $Fe_{33.74}Cu_{15.94}Ni_{1.48}S_{48.75}Pt_{0.05}Pd_{0.05}$ (обр. II). Первичная зональность этих образцов описывается следующей последовательностью первичных фаз в зонах: моносльфидный/промежуточный твердые растворы. Наблюдаемый фазовый состав образцов после охлаждения соответствует следующей вторичной зональности. Образец I состоял из трех зон: моноклинного пирротина/смеси гексагонального пирротина и тетрагонального халькопирита/смеси тетрагонального и кубического халькопирита, пентландита и борнита, а образец II — из четырех зон: смеси гексагонального пирротина и изокубанита/смеси гексагонального пирротина, кубанита и пентландита/смеси низкосернистой pc -фазы хейкокитового состава, описанной в [Cabri, 1973], и пентландита/смеси мойхукита, пентландита и борнита. Видно, что сравнительно небольшое изменение состава исходного расплава может привести к резкому изменению зональности образца. Эти результаты показывают более сложное строение диаграммы плавкости системы Cu—Fe—Ni—S по сравнению с литературными описаниями [Craig, Kullerud, 1969; Fleet, Pan, 1984].

Для понимания физико-химических особенностей формирования рудных тел целесообразно проведение дополнительных экспериментов по направленной кристаллизации расплавов, имитирующих сульфидные жидкости разного состава. В настоящей работе описан новый тип зональности образца по результатам квазиравновесной направленной кристаллизации расплава состава (мол. %): $Fe_{31.9}Ni_{1.7}Cu_{16.0}S_{50.4}$. Выбранный состав расплава имитирует составы природных сульфидных магматических расплавов, характерных для богатых медью и бедных никелем руд медно-никелевых месторождений норильской группы с отношением $S/Ni + Cu = 1.44$, $Ni/Cu = 0.11$ [Czamanske et al., 1992; Naldrett, 2004, 2010].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный образец готовили из Cu, Fe, Ni (99.99 %) и серы (99.9999 %), дополнительно очищенной вакуумной перегонкой, взятых в заданном соотношении. Направленную кристаллизацию предварительно синтезированного из расплава образца весом около 20 г осуществляли методом Бриджмена, опуская ампулу с гомогенным расплавом из горячей зоны в холодную со скоростью $2.3 \cdot 10^{-8}$ м/с [Косяков, Синякова, 2005]. Эти условия обеспечивали протекание процесса в квазиравновесном режиме. Температура в нижнем конце кварцевого контейнера в начале кристаллизации образца была 1025 °С, в конце кристаллизации 825 °С. После окончания кристаллизации ампулу охлаждали на воздухе со средней скоростью ~ 100 град./мин.

Полученный слиток длиной ~ 120 мм и диаметром ~ 8 мм разрезали на 19 частей сечениями, перпендикулярными продольной оси. Эти фрагменты образца взвесили и определили долю закристаллизованного расплава (g). Семнадцать фрагментов использовали для приготовления шлифов, которые исследовали методами микроскопического, химического и рентгенофазового анализа. Измерение среднего химического состава слитка и локального состава главных рудообразующих сульфидов выполнено с использованием энергодисперсионной спектроскопии (SEM/EDS) на микроскопе высокого разрешения MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding), оснащенный системами микроанализа (X-ray microanalysis

¹ Пример построения разбиения треугольника составов системы Fe—Ni—S на области с разными топологиями траекторий расплава приведен в [Косяков, Синякова, 2012].

**Средние концентрации компонентов в твердых фазах и в расплаве и коэффициенты распределения
компонентов между фазами и расплавом**

Доля затвердевшего расплава g	Состав твердой фазы, мол. %				Состав расплава, мол. %				κ (твердое/L)			
	Fe	Ni	Cu	S	Fe	Ni	Cu	S	Fe	Ni	Cu	S
Зона I — mss ($0 \leq g \leq 0.30$)												
0.00	40.54 ± 0.08	1.89 ± 0.01	4.38 ± 0.06	53.19 ± 0.01	32.06	1.71	15.80	50.43	1.26	1.11	0.28	1.05
0.09	40.36 ± 0.21	1.92 ± 0.05	4.66 ± 0.11	53.06 ± 0.01	31.02	1.68	17.19	50.11	1.30	1.14	0.27	1.06
0.14	40.25 ± 0.16	1.93 ± 0.01	4.83 ± 0.02	52.99 ± 0.13	30.41	1.67	18.01	49.92	1.32	1.16	0.27	1.06
0.15	40.23 ± 0.13	1.93 ± 0.04	4.86 ± 0.16	52.98 ± 0.01	30.28	1.66	18.18	49.88	1.33	1.16	0.27	1.06
0.23	40.00 ± 0.08	1.96 ± 0.01	5.12 ± 0.19	52.86 ± 0.08	29.36	1.64	19.38	49.61	1.37	1.20	0.26	1.07
0.30	39.86 ± 0.01	2.05 ± 0.11	5.22 ± 0.11	52.87 ± 0.26	28.51	1.62	20.53	49.34	1.41	1.27	0.25	1.07
Зона II — icb* ($0.30 \leq g \leq 0.32$)												
0.32	30.59 ± 0.42	0.86 ± 0.11	17.96 ± 0.16	50.58 ± 0.19	28.27	1.62	20.85	49.26	1.08	0.53	0.86	1.03
Зона III — iss₁ ($0.32 \leq g \leq 0.87$)												
0.38	27.62 ± 0.19	1.65 ± 0.11	20.90 ± 0.21	49.83 ± 0.15	28.31	1.63	20.91	49.15	0.98	1.01	1.00	1.01
0.46	27.77 ± 0.28	1.63 ± 0.20	20.80 ± 0.33	49.80 ± 0.19	28.42	1.61	20.83	49.13	0.98	1.01	1.00	1.01
0.47	27.80 ± 0.31	1.63 ± 0.16	20.78 ± 0.23	49.80 ± 0.01	28.44	1.61	20.82	49.12	0.98	1.01	1.00	1.01
0.55	27.95 ± 0.22	1.61 ± 0.10	20.68 ± 0.27	49.77 ± 0.08	28.54	1.61	20.84	49.01	0.98	1.00	0.99	1.02
0.62	28.08 ± 0.29	1.59 ± 0.16	20.59 ± 0.21	49.74 ± 0.08	28.62	1.62	20.91	48.84	0.98	0.98	0.98	1.02
0.68	28.20 ± 0.11	1.57 ± 0.11	20.51 ± 0.08	49.72 ± 0.08	28.69	1.64	21.03	48.63	0.98	0.96	0.98	1.02
0.81	28.44 ± 0.11	1.54 ± 0.01	20.34 ± 0.13	49.67 ± 0.11	28.82	1.70	21.43	48.04	0.99	0.92	0.94	1.03
0.87	28.57 ± 0.12	1.52 ± 0.01	20.26 ± 0.11	49.65 ± 0.01	28.88	1.74	21.71	47.67	0.99	0.87	0.93	1.04
Зона IV — iss₂ ($0.87 \leq g \leq 0.96$)												
0.92	25.44 ± 0.16	1.51 ± 0.05	24.00 ± 0.07	49.04 ± 0.01	30.95	1.91	20.91	46.22	0.82	0.79	1.15	1.06
0.96	25.25 ± 0.15	1.38 ± 0.03	24.32 ± 0.18	49.05 ± 0.08	36.91	2.47	17.35	43.27	0.68	0.56	1.40	1.13

systems) INCA Energy 450+ X-Max 80 и INCA Wave 500 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd) [Лаврентьев и др., 2015]. Анализ проводили в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований 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 рентгеновского излучения. В качестве эталонов использовали FeS₂ (на S) и чистые металлы Fe, Cu и Ni. Нижняя граница определяемых концентраций элементов составляла 0.1—0.2 мас. %. Для снижения влияния микрорельефа образцов на точность анализа набор спектров на однофазных зернах 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 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 составляет 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. Стандартные отклонения приведены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Методология определения последовательности выделения первичных фаз при направленной кристаллизации на основе данных об изменении химического состава по длине слитка описана в работе [Косьяков, Синякова, 2010]. В таблице приведены экспериментальные данные, полученные в настоящей работе. Для идентификации фаз, выделяющихся из расплава, использованы данные микроструктурных исследований проб вдоль охлажденного до комнатной температуры слитка, несмотря на полный или частичный распад первичных фаз.

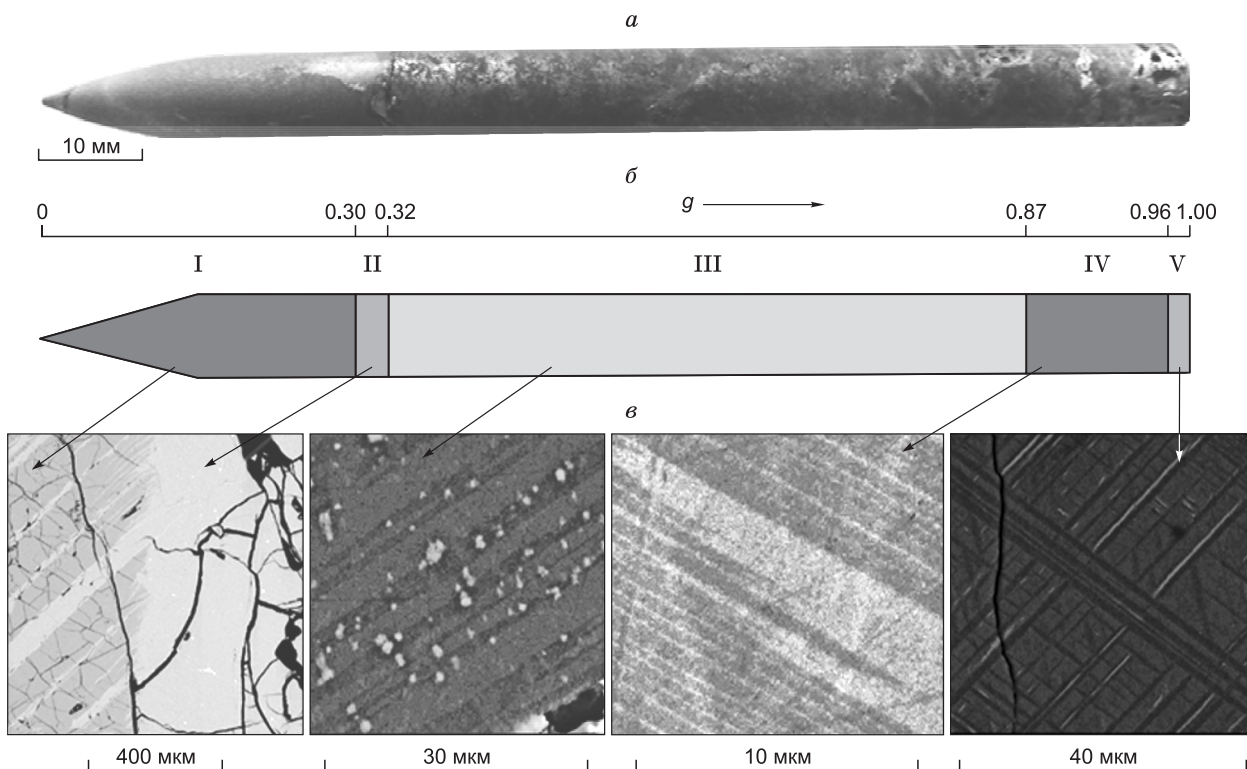


Рис. 1. Фотография в отраженном свете направленно закристаллизованного образца (а), схема зональности (б) и микрофотографии, полученные в отраженных электронах, зон (в) при $g \sim 0.30$ (I / II), 0.32 (II), 0.81 (III), 0.96 (IV), ~ 1 (V).

Комментарии см. в тексте.

Микроскопическое описание образца. На фотографии слитка (рис. 1, а) видно, что он состоит из пяти визуально различимых зон с разной микроструктурой. Это отражено на приведенной ниже схеме слитка (см. рис. 1, б) и микроструктурах каждой из зон (см. рис. 1, в). Первая часть слитка (около 30 об.%) плотная, а зоны II—V содержат поверхностные и внутренние поры, количество которых резко увеличивается к концу слитка. Данные о составах фаз в образце приведены в таблице.

Зона I ($0 \leq g \leq 0.3$) занимает левую часть рис. 1, в ($g \sim 0.3$). Средний химический состав вещества в зоне изменяется от $\text{Fe}_{40.54}\text{Ni}_{1.89}\text{Cu}_{4.38}\text{S}_{53.19}$ до $\text{Fe}_{39.86}\text{Ni}_{2.05}\text{Cu}_{5.22}\text{S}_{52.87}$ (см. таблицу). Согласно данным о строении фазовой диаграммы системы Cu—Fe—Ni—S [Craig, Kullerud, 1969; Ebel, Naldrett, 1997], в концентрационном тетраэдре существует трехмерная область первичной кристаллизации моносульфидного твердого раствора (mss). Средний состав образца в зоне I соответствует богатому Fe mss с примесями Cu и Ni, который выделился непосредственно из расплава. Микроструктура образца состоит из матрицы $\text{mss Fe}_{43.0 \pm 0.2}\text{Ni}_{2.3 \pm 0.1}\text{Cu}_{1.1 \pm 0.1}\text{S}_{53.5 \pm 0.1}$ и пластинчатых включений нестехиометрического изокубанита $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_3$ (icb*)² толщиной от ~ 2 до 70 мкм и длиной до нескольких миллиметров (рис. 2, а). В настоящее время мы не можем однозначно определить, каким образом образовались эти включения — при сокристаллизации mss и icb* из расплава либо при частичном распаде первичного mss при понижении температуры.

При большом увеличении видно, что icb* представляет собой смесь двух фаз, на которые, скорее всего, распадается icb* при охлаждении (см. рис. 2, б). Основная фаза представляет собой icb $\text{Fe}_{32.4 \pm 0.6}\text{Cu}_{16.8 \pm 0.5}\text{S}_{50.4 \pm 0.1}$ с примесью 0.4 мол.% Ni. Вторая фаза состава $\text{Fe}_{28.4 \pm 0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{20.9 \pm 0.5}\text{S}_{50.5 \pm 0.1}$ присутствует в матрице icb в виде системы тонких ориентированных ламелл ≤ 1 —2 мкм шириной и до 15 мкм длиной. Ее состав отвечает формуле $\text{Cu}_3(\text{Fe}, \text{Ni})_4\text{S}_{7.1}$. Содержание Ni близко к нижней границе его определения методом микрорентгеноспектрального анализа.

Зона II ($0.3 \leq g \leq 0.32$) занимает 2 мас.% образца. Она резко отличается по микроструктуре и химическому составу от зоны I (правая часть рис. 1, в, $g \sim 0.3$). Средний химический состав вещества в

² Образование фаз icb и icb* при направленной кристаллизации наблюдали в работах [Kosyakov, Sinyakova, 2014, 2017].

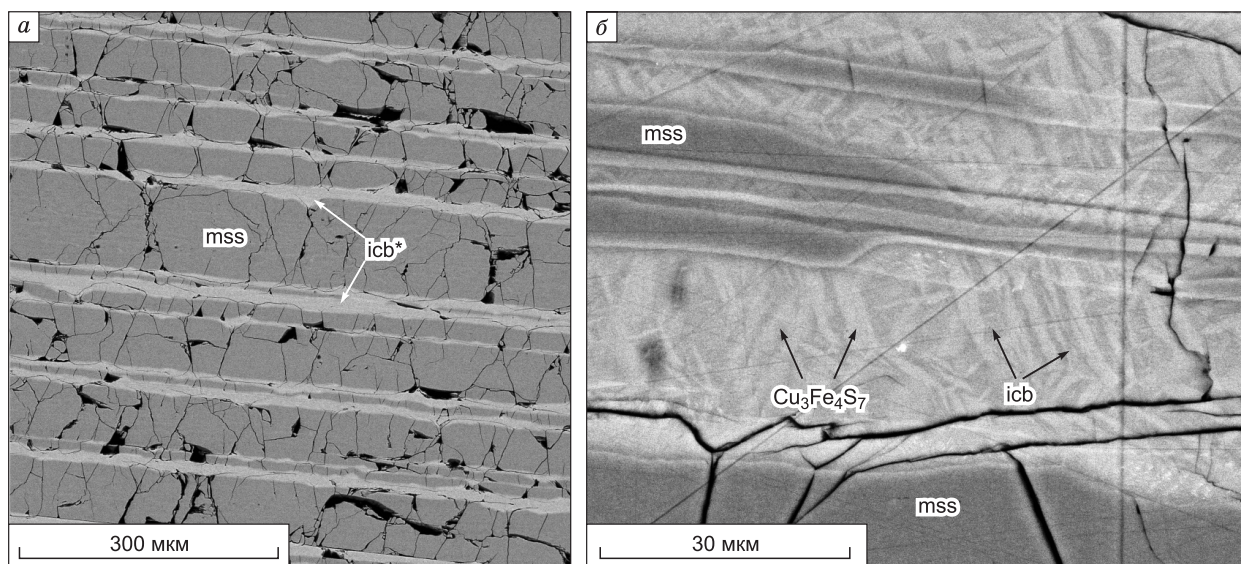
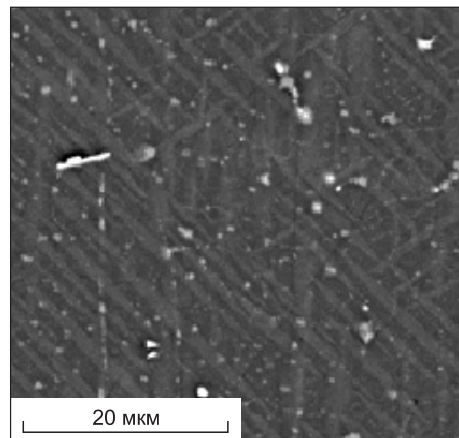


Рис. 2. Микроструктура зоны I.

a — матрица низкотемпературного моносulfидного твердого раствора (mss) с пластинчатыми включениями, средний состав которых отвечает нестехиометрическому изокубаниту ($\text{Cu}_{18.4\pm 0.3}\text{Fe}_{30.7\pm 0.3}\text{Ni}_{0.3\pm 0.05}\text{S}_{50.6\pm 0.1}$, icb*); *б* — ламелли icb* образованы из стехиометрического изокубанита (CuFe_2S_3 , icb) и фазы, состав которой близок к $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_7$, описанной в [Schlegel, Schuller, 1952]. Черное — поры и трещины в образце. Микрофотографии получены в отраженных электронах.

зоне $\text{Cu}_{17.7}\text{Fe}_{30.9}\text{Ni}_{0.8}\text{S}_{50.5}$ (см. таблицу) можно отнести к нестехиометрическому изокубаниту (icb*) с идеализированной формулой $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_3$, который кристаллизуется непосредственно из расплава. Мы показали, что в системе Cu—Fe—S из расплава может кристаллизоваться icb* [Kosyakov, Sinyakova, 2017], а также стехиометрический изокубанит icb [Kosyakov, Sinyakova, 2014]. Отсюда следует, что эти области двухфазной кристаллизации должны присутствовать и на диаграмме плавкости системы Cu—Fe—Ni—S. Из рис. 3 можно предположить, что первичный icb* при охлаждении полностью распадается на три фазы. Две из них присутствуют в виде системы ориентированных ламелл из стехиометрического изокубанита CuFe_2S_3 (icb) и промежуточного твердого раствора iss состава $\sim\text{Cu}_2\text{Fe}_3\text{S}_5$. Третья фаза присутствует в виде мелких зерен размером менее 0.5 мкм. Точный состав зерен определить не удалось, однако большое содержание Ni (~ 8 мол.%) позволяет предположить, что это включения пентландита.

Зона III ($0.32 \leq g \leq 0.87$) занимает большую часть слитка (см. рис. 1, б). Средний состав изменяется от $\text{Fe}_{27.62}\text{Ni}_{1.65}\text{Cu}_{20.90}\text{S}_{49.83}$ до $\text{Fe}_{28.57}\text{Ni}_{1.52}\text{Cu}_{20.26}\text{S}_{49.65}$ (см. таблицу). Этот раствор можно отнести к Ni-содержащему промежуточному твердому раствору iss₁, описанному в работе [Fleet, Pan, 1994]. Микроструктура образца в зоне состоит из неидентифицированных чередующихся тонких пластин серого и темно-серого цвета шириной около 1 мкм и светло-серых мелких включений размером до 2×2 мкм² (см. рис. 1, в, г = 0.81). Точный состав включений определить не удалось. Анализ наиболее крупных зерен показывает присутствие до ~ 18 мол.% Ni и более низкое содержание серы (около 48 мол.%) по сравнению с окружающей матрицей, что позволяет предположить, что эта фаза может быть пентландитом.



Зона IV ($0.87 \leq g \leq 0.96$). Средний состав вещества в зоне $\text{Fe}_{25.35}\text{Ni}_{1.45}\text{Cu}_{24.16}\text{S}_{49.04}$ соответствует iss₂ (см. таблицу). Промежуточный твердый раствор аналогичного состава описан в работе [Fleet, Pan, 1994]. Образец представляет собой структуру расплава этой фазы в виде чередующихся пластин Ni-содержащего

Рис. 3. Микроструктура образца из зоны II.

Серые ламеллы — изокубанит icb (CuFe_2S_3), темно-серые ламеллы — промежуточный твердый раствор iss ($\sim\text{Cu}_2\text{Fe}_3\text{S}_5$), мелкие светло-серые зерна — возможно, пентландит $(\text{Fe, Ni})_{9 \pm x}\text{S}_{8 \pm y}$. Включения белого цвета — примесные фазы, содержащие платиноиды, которые в настоящей работе не рассматриваются. Микрофотография получена в отраженных электронах.

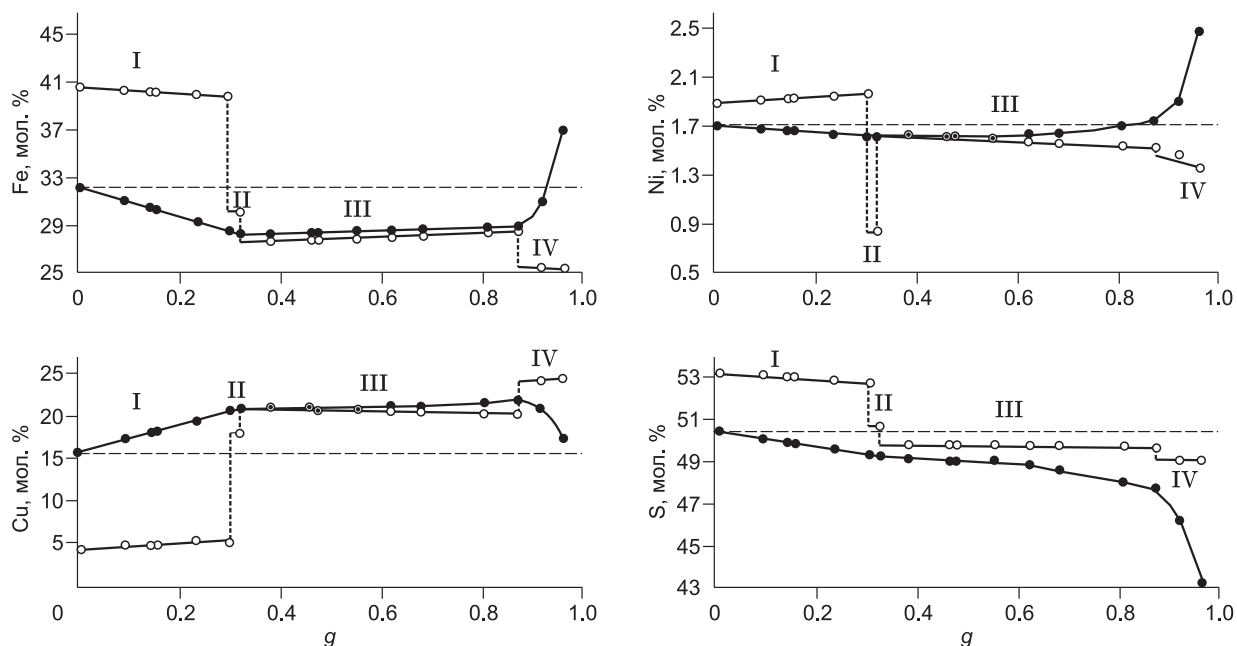


Рис. 4. Кривые распределения Fe, Ni, Cu и S в слитке после направленной кристаллизации.

Открытыми кружками показаны средние концентрации компонентов в твердом слитке, закрытыми — в расплаве. Штриховой горизонтально показана концентрация компонента в исходном расплаве. Штриховые вертикальные линии разделяют зоны. Отрезки I—IV соответствуют кристаллизации разных зон. Зона V не показана.

халькопирита ($\text{Fe}_{24.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{24.6}\text{S}_{49.9}$, cp) и, по-видимому, несколько обогащенного Ni путоранита ($\text{Fe}_{24.8}\text{Ni}_{1.9}\text{Cu}_{24.2}\text{S}_{49.1}$, put) (см. рис. 1, $g = 0.96$).

Зона V ($0.96 \leq g \leq \sim 1$) занимает небольшой объем в конце слитка. Средний состав вещества в зоне описывается формулой $\text{Fe}_{23.6}\text{Ni}_{2.0}\text{Cu}_{26.2}\text{S}_{48.2}$. Отметим, что [Fleet, Pan, 1994] найден твердый раствор iss близкого состава. Продуктами его распада при охлаждении являются борнит $\text{Fe}_{14.5}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{42.2}\text{S}_{43.1}$ (bn)

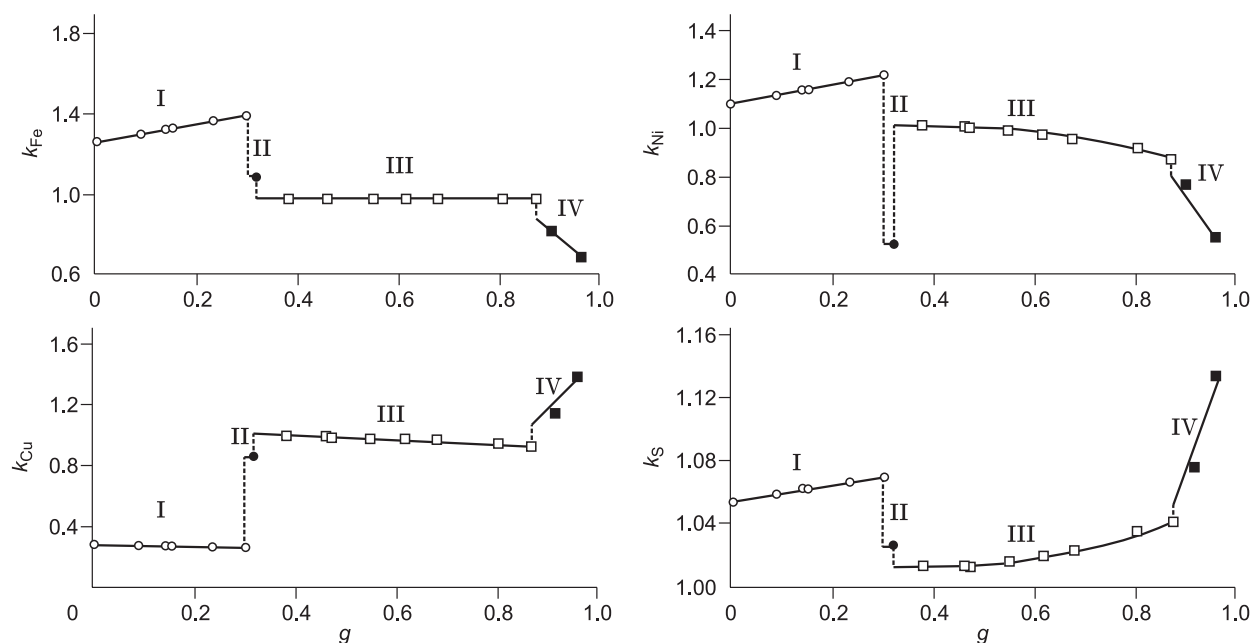


Рис. 5. Изменение коэффициентов распределения Fe, Ni, Cu и S в процессе кристаллизации.

Открытые кружки — $k(\text{mss}/L)$, закрытые кружки — $k(\text{icb}^*/L)$, открытые квадраты — $k(\text{iss}_1/L)$, закрытые квадраты — $k(\text{iss}_2/L)$. Штриховые вертикальные линии разделяют зоны. Зона V не показана.

(см. рис. 1, в, $g \sim 1$, светло-серые пластинки) и две фазы близкого состава, возможно, талнахит $\text{Fe}_{24.1}\text{Ni}_{1.1}\text{Cu}_{26.4}\text{S}_{48.4}$ tal ($g \sim 1$, серые пластинки) и халькопирит (ср) $\text{Fe}_{24.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{26.1}\text{S}_{49.0}$ ($g \sim 1$, темно-серые пластинки). Возможная ошибка определения точного состава халькопирита связана с малой толщиной его пластинок (≤ 1 мкм), что приводит к попаданию соседних зерен в электронный пучок анализатора. Обе фазы содержат примесь никеля.

Распределение компонентов в образце. По данным химического анализа первичных фаз (см. таблицу) были построены кривые распределения компонентов вдоль слитка до $g = 0.96$ (рис. 4) и рассчитаны их коэффициенты распределения между твердыми фазами и расплавом (рис. 5). Малая величина последней зоны слитка V приводит к большим ошибкам построения зависимости состава расплава от g . В связи с этим мы не описывали процесс кристаллизации фаз в этой зоне.

Выше отмечено, что в зоне I кристаллизуется моносльфидный твердый раствор. В процессе кристаллизации Fe и Ni преимущественно переходят в mss ($\kappa_{\text{Fe}} = 1.3\text{—}1.4$, $\kappa_{\text{Ni}} = 1.1\text{—}1.3$). Сера имеет слабую тенденцию концентрироваться в твердом слитке ($\kappa_{\text{S}} \sim 1.06$), а Cu интенсивно отгоняется в расплав ($\kappa_{\text{Cu}} = 0.25\text{—}0.28$). В зоне II кристаллизуется нестехиометрический изокубанит *icb** (см. таблицу). При его кристаллизации сульфидный расплав обогащается никелем ($\kappa_{\text{Ni}} = 0.53$) и медью ($\kappa_{\text{Cu}} = 0.86$). Несмотря на то, что зона III занимает большую часть слитка, состав выделяющегося из расплава *iss*₁ слабо изменяется. Коэффициенты распределения компонентов близки к единице (см. рис. 5). В зоне IV также кристаллизуется промежуточный твердый раствор, но состав *iss*₂ существенно отличается от *iss*₁. В процессе кристаллизации *iss*₂ расплав обогащается Fe ($\kappa_{\text{Fe}} = 0.8\text{—}0.7$) и Ni ($\kappa_{\text{Ni}} = 0.8\text{—}0.6$), а твердая фаза — Cu ($\kappa_{\text{Cu}} = 1.2\text{—}1.6$) и S ($\kappa_{\text{S}} \sim 1.1$).

Изменение коэффициентов распределения компонентов между твердым слитком и расплавом в процессе кристаллизации показано на рис. 5. Зависимость $k(g)$ описывается кусочно-гладкой функцией, разрывы на которой соответствуют переходам из одной зоны в соседнюю из-за изменения фазового состава твердого образца.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакции образования твердых фаз из расплава. Выбранный состав расплава принадлежит четырехмерному объему первичной кристаллизации mss в 4D-пространстве фазовой диаграммы четырехкомпонентной системы Cu—Fe—Ni—S. Поэтому в зоне I должен кристаллизоваться mss ($L \rightarrow \text{mss}$). Однако в изученном образце отсутствует однофазная зона mss, а наблюдается смесь *mss* + *icb**. Появление *icb** можно связать с частичным распадом mss с примесью меди, при котором избыток меди выделяется в виде изокубанита. Затем траектория состава расплава проходит через небольшую область первичной кристаллизации *icb**. Переход от зоны I к зоне II можно интерпретировать как протекание фазовой реакции: $L + \text{mss} \rightarrow \text{icb}^*$. В соответствии с приведенной выше интерпретацией в зоне III кристаллизуется одна твердая фаза *iss*₁. При переходе из зоны II в зону III должна протекать перитектическая реакция его образования: $L + \text{icb}^* \rightarrow \text{iss}_1$. В зоне IV также кристаллизуется непрерывный твердый раствор. На границе зон III и IV состав твердого раствора изменяется скачком. Структура твердого раствора в этой области пока не определена. Мы предположили, что эти фазы могут обладать одинаковой структурой, а скачкообразное изменение состава можно связать с расслоением *iss* на две фазы: *iss*₁ и *iss*₂. В этом случае на границе между зонами должна происходить перитектическая реакция $L + \text{iss}_1 \rightarrow \text{iss}_2$. Для корректного определения возможности существования двух фаз *iss* на фазовой диаграмме необходимы дополнительные структурные исследования с использованием *in situ* методов. Первичные фазы, кристаллизующиеся в зоне V, полностью распадаются на вторичные фазы. Поэтому на основании только химического анализа невозможно описать процессы кристаллизации в этой зоне.

Сложность фазовых соотношений в базовой системе Fe—Cu—Ni—S отражается на последовательности выделения минералов, составы которых отвечают промежуточному твердому раствору [Спиридонов, Гриценко, 2009; Спиридонов, 2010]. Отметим, что составы некоторых минералов идентичны или слабо отличаются, поэтому необходимо более тщательное исследование изменения фазового и химического состава образцов при кристаллизации сульфидного расплава, в частности, с использованием *in situ* методов исследования.

Пути кристаллизации. Для понимания особенностей фракционирования компонентов на рис. 6 изображены проекции траекторий расплава и твердых фаз на плоскости $(\text{Me}/\Sigma\text{Me})\text{—S}$ в процессе образования зон I—IV. Состав расплава при образовании разных зон изменяется вдоль отрезков АВ (зона I), ВС (II), CD (III), DE (IV) в направлении, указанном стрелками. Составы твердых фаз изменяются вдоль отрезков FG (*mss*), H (*icb**), IJ (*iss*₁) и KM (*iss*₂). Моносльфидный твердый раствор *mss* обогащается медью и никелем и обедняется железом и серой. Каждой точке состава *mss* отвечает точка состава равновесного расплава. Составы этих фаз соединены коннодами, их объединение образует веер коннод. Из-за малой длины зоны II состав изокубанита *icb** слабо изменяется и веер коннод практиче-

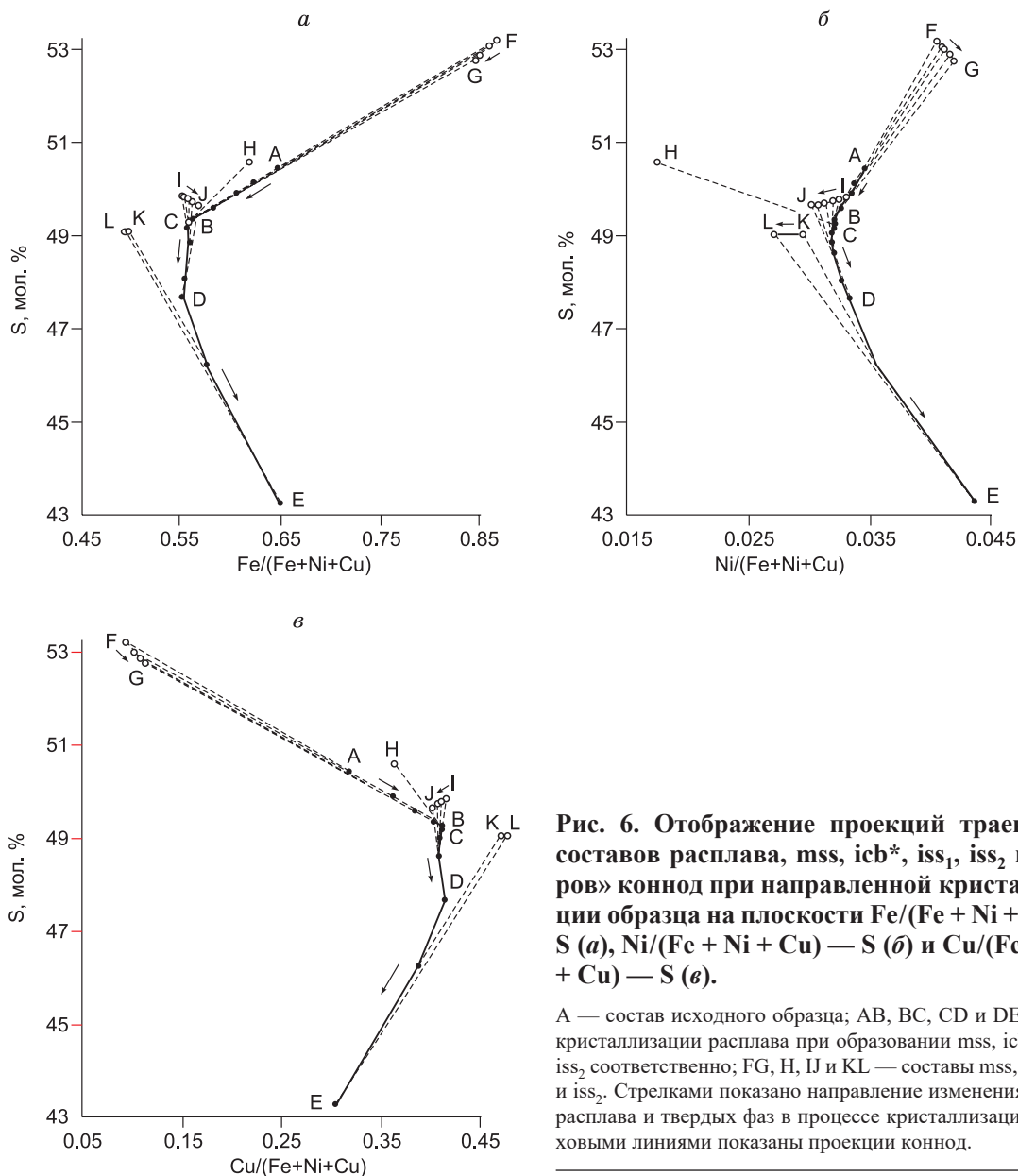


Рис. 6. Отображение проекций траекторий составов расплава, mss , icb^* , iss_1 , iss_2 и «вевров» коннод при направленной кристаллизации образца на плоскости $Fe/(Fe + Ni + Cu) — S$ (а), $Ni/(Fe + Ni + Cu) — S$ (б) и $Cu/(Fe + Ni + Cu) — S$ (в).

А — состав исходного образца; АВ, ВС, CD и DE — пути кристаллизации расплава при образовании mss , icb^* , iss_1 и iss_2 соответственно; FG, H, IJ и KL — составы mss , icb^* , iss_1 и iss_2 . Стрелками показано направление изменения состава расплава и твердых фаз в процессе кристаллизации, штриховыми линиями показаны проекции коннод.

ски вырождается в прямую. Состав промежуточного твердого раствора iss_1 при кристаллизации также изменяется слабо, при этом концентрация никеля, меди и серы в нем уменьшается, а железа — увеличивается. Расплав сильно обедняется серой и относительно слабо обогащается медью и никелем. Концентрация серы в промежуточном твердом растворе iss_2 почти постоянна, эта фаза обедняется никелем и слабо обогащается медью. Состав расплава при кристаллизации сильно изменяется: обедняется медью и серой и обогащается железом и никелем.

Траектория состава расплава (см. рис. 6) представляет собой кусочно-гладкую линию, последовательно проходящую по разным участкам гиперповерхности ликвидуса. Точки составов твердых фаз принадлежат пространственно разделенным участкам гиперповерхности солидуса. Рисунок 6 иллюстрирует, что фазы mss , iss_1 и iss_2 являются твердыми растворами, а изокубанит имеет постоянный состав в пределах погрешности химического анализа. Отчетливо видно, каким образом происходит переход между областями кристаллизации iss_1 и iss_2 на фазовой диаграмме.

Таким образом, еще раз подтверждена возможность применения направленной кристаллизации расплава для получения новых уникальных данных о диаграмме плавкости многокомпонентной системы. Показано, что в системе $Cu—Fe—Ni—S$ присутствует область двухфазного равновесия $L + icb^*$. Ранее обнаружено, что такая область имеет место в тройной системе $Cu—Fe—S$ [Kosyakov, Sinyakova, 2017]. Показано существование двух твердых растворов, обозначенных нами как iss_1 и iss_2 . Впервые об

этих твердых растворах упоминалось в работе [Fleet, Pan, 1994]. Установлен перитектический характер кристаллизации фаз icb^* , iss_1 и iss_2 из расплава.

Субсолидусные фазовые процессы. Интерпретация результатов эксперимента по направленной кристаллизации осложнена протеканием субсолидусных фазовых реакций, проходящих при охлаждении образца. Действительно, в рассматриваемой системе присутствует ряд высокотемпературных фаз, распадающихся полностью или частично. Кроме того, при понижении температуры твердых растворов, как правило, уменьшается их область гомогенности. Это приводит к образованию включений продуктов распада первичного твердого раствора.

В зоне I образец представляет собой матрицу из богатого железом mss с включениями нестехиометрического изокубанита. При выделении изокубанита матрица mss обедняется медью. Это означает, что при уменьшении температуры понижается растворимость меди в mss . Уменьшение размеров области гомогенности приводит к переходу фигуративной точки состава образца из однофазной области mss в двухфазную $mss + icb^*$. При дальнейшем понижении температуры наблюдается распад icb^* на смесь стехиометрического icb ($CuFe_2S_3$) и соединения состава, близкого к $Cu_3Fe_4S_7$. Эти фазы растворяют небольшое количество никеля (0.2—0.4 мол.%). Наличие таких выделений свидетельствует о существовании на субсолидусной диаграмме системы $Cu-Fe-Ni-S$ вблизи ограняющей ее тройной системы $Cu-Fe-S$ конноды, связывающей фазы $CuFe_2S_3$ и $Cu_3Fe_4S_7$. Отметим, что, по данным [Merwin, Lombard, 1937], в богатой железом области системы $Cu-Fe-S$ устойчивы $CuFe_2S_3$ и соединения состава от $Cu_3Fe_4S_7$ до $Cu_2Fe_4S_7$.

Микроструктура зоны II состоит из пластинчатых сростков стехиометрического изокубанита, iss состава $\sim Cu_2Fe_3S_5$ и изометричных микронных включений пентландита. Возможно, образование сростков ламелл связано с реакцией распада типа $icb^* = CuFe_2S_3 + iss$ ($\sim Cu_2Fe_3S_5$), а выделение пентландита является, скорее всего, более низкотемпературным процессом уменьшения растворимости никеля в icb при его охлаждении.

Микроструктура зоны III соответствует распаду iss_1 на смесь неидентифицированных продуктов распада. Микроструктура зоны IV представляет собой смесь ориентированных пластинок халькопирита cp и пуроранита put . Возможно, она образовалась в результате полного распада промежуточного твердого раствора по реакции $iss_2 \rightarrow cp + put$. Зона V представляет собой смесь пластинчатых выделений талнахита, халькопирита и борнита, образованной по реакции $iss_3 \rightarrow tal + cp + bn$.

Таким образом, в изученной области субсолидусной диаграммы системы $Cu-Fe-Ni-S$ могут присутствовать двухфазные области $mss + icb^*$, $icb + Cu_3Fe_4S_7$, $icb + iss$ ($\sim Cu_2Fe_3S_5$), $icb + pn$, $cp + put$, а также трехфазная область $tal + cp + bn$.

С другой стороны, исследование структуры и состава направленно закристаллизованного образца позволило получить полезную информацию о закономерностях субсолидусных процессов, которую можно использовать для прогноза нового типа сложной зональности природных минеральных ассоциаций в богатых медью сульфидных рудах.

Не следует ожидать абсолютного совпадения результатов экспериментального моделирования образования последовательности минеральных ассоциаций в направленно закристаллизованном образце и в богатых медью зональных рудных телах. Во-первых, реальные расплавы содержат большее количество компонентов по сравнению с экспериментальным образцом. Добавка нового компонента иногда может привести к существенному изменению последовательности выделения фаз. Во-вторых, в многокомпонентной системе могут присутствовать фазы, отсутствующие в системе с меньшим числом компонентов, что может приводить к более сложной зональности по сравнению с модельной системой с меньшим числом компонентов. В-третьих, последовательность выделения фаз в конкретной химической системе может оказаться очень чувствительной к составу исходного расплава. В результате концентрационный симплекс химической системы разбивается на области с разной последовательностью выделения фаз при направленной кристаллизации [Косяков, 1998]. Если составы двух магматических расплавов близки, но относятся к разным областям, небольшое изменение состава расплава может привести к существенному изменению траектории расплава и, следовательно, к последовательности выделения фаз при направленной кристаллизации [Косяков и др., 2012]. В-четвертых, используемая здесь трактовка относится к консервативной системе, в которой расплав и твердые фазы не взаимодействуют с окружающей средой. В реальной геохимической системе условие консервативности может не соблюдаться. В этом случае возможно появление в системе новых фаз и изменение характера зональности.

В настоящей работе экспериментально промоделирован новый возможный вариант сложной зональности медно-никелевых рудных тел. Отметим, что общие закономерности распределения основных рудообразующих компонентов в образце качественно согласуются с обобщением результатов исследования массивных рудных тел месторождений Норильска-Талнаха, приведенных в работах [Генкин и др., 1981; Дистлер и др., 1988; Дистлер, 1994; Naldrett, 2004; Служеникин, 2010; Sluzhenikin, Mokhov, 2015; Duran et al., 2017]. Для надежного описания взаимосвязи между составом родительских сульфидных

жидкостей и типом зональности рудных тел, а также обоснования физико-химических причин многообразия типов первичной зональности необходимо полное исследование строения гиперповерхности ликвидуса и субсолидусной области в важном для рудообразования фрагменте фазовой диаграммы системы Cu—Fe—Ni—S. Для этого необходимо провести направленную кристаллизацию расплавов во всех полях первичной кристаллизации фаз в интересующем нас фрагменте концентрационного тетраэдра и дополнить *in situ* исследованиями последовательностей появления и исчезновения фаз при нагревании и охлаждении образцов.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность неопisanного ранее типа зональности, полученного в результате фракционной кристаллизации богатого медью и бедного никелем сульфидного Cu-Fe-Ni расплава.

2. Получены новые данные о расположении путей кристаллизации расплава и твердых фаз на поверхностях ликвидуса и солидуса участка фазовой диаграммы системы Cu—Fe—Ni—S вблизи ограничивающей системы Cu—Fe—S; о положении веерообразных конноид в концентрационном тетраэдре; о существовании полей кристаллизации $L + mss$, $L + icb^*$, $L + iss_1$, $L + iss_2$, а также рассчитаны значения коэффициентов распределения компонентов вдоль пути кристаллизации и определены уравнения фазовых реакций при переходе траекторий из одной зоны в соседнюю.

3. Получены данные о возможных фазовых ассоциациях и некоторых фазовых реакциях в субсолидусной области фазовой диаграммы.

Исследование выполнено в рамках госзадания (проект 0330-2016-0001) и при частичной финансовой поддержке комплексной программы фундаментальных научных исследований СО РАН П.1. № 303.

ЛИТЕРАТУРА

Генкин А.Д., Дистлер В.В., Гладышев Г.Д., Филимонова А.А., Евстигнеева Т.Л., Коваленкер В.А., Лапугина 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.

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 железо-никелевых сульфидных расплавов в области образования моносulfидного 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 // ДАН, 2010, т. 432, № 6, с. 805—810.

Косяков В.И., Снякова Е.Ф. Физико-химические предпосылки образования первичной зональности рудных тел в медно-никелевых сульфидных месторождениях (на примере систем Fe—Ni—S и Cu—Ni—S) // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (9), с. 1126—1153.

Косяков В.И., Снякова Е.Ф. Экспериментальное моделирование процесса образования пентландит-борнитовых руд // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (10), с. 1528—1541.

Косяков В.И., Снякова Е.Ф., Дистлер В.В. Экспериментальное моделирование формирования фазовых соотношений и зональности магматических сульфидных медно-никелевых руд, Россия // Геология рудных месторождений, 2012, т. 54 (3), с. 221—252.

Лаврентьев Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В. Электронно-зондовое определение состава минералов: микроанализатор или сканирующий электронный микроскоп? // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (8), с. 1473—1482.

Снякова Е.Ф., Косяков В.И. Экспериментальное моделирование зональности богатых медью сульфидных руд медно-никелевых месторождений // ДАН, 2009, т. 426, № 5, с. 668—673.

Снякова 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.

Служеникин С.Ф. Платиномедно-никелевые и платиновые руды Норильского района и их рудная минерализация // Российский химический журнал, 2010, т. 54, № 2, с. 38—49.

Спиридонов Э.М. Рудно-магматические системы Норильского рудного поля // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (9), с. 1356—1378.

- Спиридонов Э.М., Гриценко Ю.Д.** Эпигенетический низкоградный метаморфизм и Co-Ni-Sb-As минерализация в Норильском рудном поле. М., Научный мир, 2009, 218 с.
- Cabri L.J.** New data on phase relations in the Cu—Fe—S system // *Econ. Geol.*, 1973, v. 68, p. 443—454.
- 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 // *Canad. Miner.*, 1992, v. 30, p. 249—287.
- Duran C.J., Barnes S.-J., Pleše P., Kudrna Prašeka M., Zientek M.L., Pagé P.** Fractional crystallization-induced variations in sulfides from the Noril'sk-Talnakh mining district (polar Siberia, Russia) // *Ore Geol. Rev.*, 2017, v. 90, p. 326—351.
- Ebel D.S., Naldrett A.J.** Crystallization of sulfide liquids and interpretation of ore composition // *Can. J. Earth Sci.*, 1997, v. 34, p. 352—365.
- 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.
- Kosyakov V. I., Sinyakova E.F.** Melt crystallization of CuFe₂S₃ 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 Cu_{1.1}Fe_{2.0}S_{3.0} from melt in the system Cu—Fe—S // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2017, v. 129, № 2, p. 623—628.
- Merwin H.E., Lombard R.H.** The system Cu—Fe—S // *Econ. Geol.*, 1937, v. 32, p. 203—284.
- Naldrett A.J.** Magmatic sulfide deposits. Geology, geochemistry and exploration. Heidelberg, Springer-Verlag, 2004, 727 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.
- Schlegel H., Schüller A.** Das Zustandebild Kupfer-Eisen-Schwefel // *Z. Metallkunde*, 1952, bd 43(12), s. 421—442.
- Sinyakova E., Kosyakov V., Distler V., Karmanov N.** Behavior of Pt, Pd, and Au during crystallization of Cu-rich magmatic sulfide minerals // *Canad. Miner.*, 2016, v. 54 (2), p. 491—509.
- Sluzhenikin S.F., Mokhov A.V.** Gold and silver in PGE-Cu-Ni and PGE ores of the Noril'sk deposits, Russia // *Miner. Deposita*, 2015, v. 50, № 4, p. 465—492.

*Рекомендована к печати 8 ноября 2018 г.
В.Н. Шаратовым*

*Поступила в редакцию 15 августа 2018 г.,
после доработки — 18 октября 2018 г.*