ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ПЕНТЛАНДИТ-БОРНИТОВЫХ РУД

В.И. Косяков, Е.Ф. Синякова*

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3, Россия *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

Для экспериментального моделирования процесса образования пентландит-борнитовых руд при фракционном затвердевании сульфидной магмы была проведена квазиравновесная направленная кристаллизация расплава состава (мол. %): Cu = 17.19, Fe = 19.05, Ni = 19.66, S = 44.10, из которого могут кристаллизоваться одновременно пентландит и борнит. По результатам измерения среднего состава твердой фазы построены кривые распределения компонентов в слитке и рассчитано изменение состава расплава в процессе направленной кристаллизации. Полученные данные показали, что закристаллизованный образец состоит из шести зон, каждая из которых имеет характерный фазовый и химический состав. В тетраэдре составов системы Cu–Fe–Ni–S траектория изменения состава расплава выглядит как ломаная пространственная кривая, каждому сегменту которой соответствует точка, показывающая средний состав одной из зон. Эти точки образуют неупорядоченное множество, что свидетельствует о сложном характере процесса фракционирования.

Исследования характерных микроструктур по длине слитка с использованием данных по его усредненному химическому составу позволили предположительно определить перечень кристаллизующихся из расплава первичных фаз (борнитовый твердый раствор bnss, три типа пентландита с разным катионным составом: cfpn, npn и cnpn; четверной твердый раствор tss, а также установить последовательность выделения этих фаз и их ассоциаций из расплава в шести зонах: cfpn (зона I) / cfpn + bnss (зона II) / cfpn + bnss + npn (зона III) / tss + bnss (зона IV) / cnpn + bnss (зона V) / npn + bnss (зона VI). Составлена схема фазовых реакций вдоль пути кристаллизации и показано существенное влияние высокотемпературных форм пентландита на процесс фракционирования.

Эти результаты соответствуют представленным ранее данным о фракционной кристаллизации многокомпонентных сульфидных расплавов и теоретическим закономерностям этого процесса. В ранее проведенных исследованиях получали образцы с небольшим количеством зон, получение образца из шести зон наблюдалось впервые. Установленная в образце зональность относится к сложному по своему характеру второму классу низкосернистой зональности рудных тел. Эти же данные подтверждают возможность существования разных видов зональности в пределах основных двух классов зональности медно-никелевых рудных тел.

Система Си-Fe-Ni-S, фазовые равновесия, зональность, фракционная кристаллизация, пентландит.

EXPERIMENTAL MODELING OF PENTLANDITE-BORNITE ORE FORMATION

V.I. Kosyakov and E.F. Sinyakova

For experimental modeling of the formation of pentlandite–bornite ore during fractional solidification of sulfide magma, we performed directional quasi-equilibrium crystallization of a melt containing (mol. %) 17.19 Cu, 19.05 Fe, 19.66 Ni, and 44.10 S, from which pentlandite and bornite can cocrystallize. Based on the results of measurement of the average composition of the solid phase, the distribution curves of the components in the ingot were constructed and the change in the melt composition during directional solidification was calculated. The obtained data show that the crystallized sample consists of six zones, each of which has characteristic phase and chemical compositions. In the Cu–Fe–Ni–S composition tetrahedron, the melt composition path is a broken spatial curve, each segment of which corresponds to a point showing the average composition of one of the zones. These points form a disordered set, indicating a complex fractionation process.

Investigations of characteristic microstructures along the ingot, using data on its average chemical composition, made it possible to determine the probable set of primary phases crystallizing from the melt (bornite solid solution bnss, three types of pentlandite with different cation compositions: cfpn, npn, and cnpn, and quaternary solid solution tss) and to establish the sequence of separation of these phases and their associations from the melt in six zones: cfpn (zone I) / cfpn + bnss (zone II) / cfpn + bnss (zone II) / cfpn + bnss (zone V) / npn + bnss (zone VI). A scheme of phase reactions along the crystallization path has been compiled, and it has been shown that high-temperature pentlandite forms have a significant effect on the fractionation process.

These results are consistent with previous data on the fractional crystallization of multicomponent sulfide melts and the theoretical features of this process. In previous studies, samples with a small number of zones were obtained. In this study we first obtained a sample containing six zones. The zoning observed in the sample belongs to the complex second type of low-sulfur zoning of orebodies. The same data confirm the possibility of different types of zoning within the major two types of zoning of copper-nickel orebodies.

Cu-Fe-Ni-S system, phase equilibria, zoning, fractional crystallization, pentlandite

© В.И. Косяков[⊠], Е.Ф. Синякова, 2017 [⊠]e-mail: kosyakov@niic.nsc.ru

введение

Большинство специалистов считают, что массивные рудные тела магматогенных медно-никелевых месторождений образовались в результате фракционной кристаллизации сульфидной магмы в интрузивной полости. Этот процесс сопровождается закономерным изменением состава расплава и среднего состава кристаллического массива и приводит к зональному строению рудного тела. При этом из расплава последовательно кристаллизуются разные фазовые ассоциации, причем переход от одной ассоциации к другой совершается практически скачкообразно. Последовательность ассоциаций образует минеральную зональность рудного тела, а закономерное изменение химического состава внутри каждой зоны принято называть скрытой зональностью [Генкин и др., 1981; Дистлер и др., 1988; Дистлер, 1994; Naldrett, 2004].

Результаты геохимического изучения природных сульфидных медно-никелевых руд свидетельствуют о существовании двух типов зональности массивных руд. Зональность I типа образовалась при кристаллизации высокосернистых (Σ Me/S < 1) сульфидных магм и соответствует смене пирротиновых руд пирротин-халькопиритовыми и халькопиритовыми. Магмы с Σ Me/S >1 кристаллизуются с образованием зональности II типа, которая характеризуется более сложными последовательностями минеральных ассоциаций. В них обычно присутствуют дефицитные по сере минералы группы халькопирита (хейкокит, талнахит, мойхукит) и пентландит. Зональность II типа проявляется в богатых медью рудах Октябрьского и Талнахского месторождений Норильского рудного поля. Из детальных описаний минерального состава медно-никелевых сульфидных руд можно сделать вывод о существовании подтипов зональности, которые слегка отличаются разными последовательностями выделения минеральных ассоциаций, но которые можно отнести к I или II основным типам.

Для объяснения зональности сплошных рудных тел привлекают современные теоретические представления о фракционной кристаллизации многокомпонентных расплавов [Nathan, Kirk, 1978; Дистлер и др., 1988; Li, Naldrett, 1994; Naldrett et al., 1997; Арискин, Бармина, 2000; Naldrett, 2004; Barnes et al., 2006; Косяков, Синякова, 2012]. Известно, что медно-никелевые руды содержат более 30 геохимически значимых компонентов, но есть основания предполагать, что основные особенности поведения этой сложной системы можно понять, рассматривая процессы направленной кристаллизации четырехкомпонентного Cu–Fe–Ni–S расплава [Naldrett, 2004; Fleet, 2006; Косяков и др., 2012].

В реальных рудных телах толщина переходной области между двумя зонами существенно меньше протяженности этих зон, т. е. можно утверждать, что после завершения кристаллизации одной из зон «практически мгновенно» начинается кристаллизация соседней зоны. Это свойство присуще квазиравновесному режиму направленной кристаллизации, при котором выполняются следующие допущения: (а) расплав однороден по составу, (б) массоперенос в твердых фазах отсутствует, (в) на фронте кристаллизации устанавливается термодинамическое равновесие между расплавом и кристаллизующимися из него твердыми фазами, (г) кристаллизация осуществляется в консервативной системе, которая не обменивается компонентами с внешней средой. В этом случае процесс кристаллизации однозначно определяется равновесной диаграммой плавкости и составом исходного расплава, а его результаты можно представить в виде распределения фаз и компонентов вдоль образца с использованием единственной координаты g — доли закристаллизовавшегося расплава и отразить в виде траекторий состава расплава и твердых фаз внутри концентрационного симплекса [Косяков, Синякова, 2012].

Рассмотрим современные представления о строении фазовой диаграммы системы Cu-Fe-Ni-S. В базовой работе Дж. Крейга и Г. Куллеруда [Craig, Kullerud, 1969] в средней по сере части фазовой диаграммы четверной системы установлено существование областей первичной кристаллизации моносульфидного (Fe_zNi_{1-z}Cu_{1-z-w})S_{1+δ}, (mss), промежуточного (Fe_zCu_{1-x}Ni_{1-x-w})_zS_{1-z} (iss) и борнитового Cu_{5±x}Fe_{1±x}S₄ (bnss) твердых растворов и схематически нанесены конноды между этими растворами и сульфидным расплавом (L). В более поздних работах методом высокотемпературного изотермического отжига и ДТА исследованы фрагменты этой четверной системы, причем наиболее детально изучено равновесие mss с сульфидным расплавом [Fleet, Pan, 1994; Ebel, Naldrett, 1997; Ballhaus et al., 2001]. Авторы [Fleet, Pan, 1994] построили конноды mss-L в температурном интервале 850—1180 °C при содержании серы 52.5—50.0 мол.%. Важность этих данных обусловлена тем, что mss выделяется из расплава на начальном этапе фракционной кристаллизации сульфидных магм и зона пирротиновых руд присутствует почти во всех сплошных рудных телах магматогенных медно-никелевых месторождений. При описании фракционной кристаллизации считается, что в системе Cu–Fe–Ni–S после mss кристаллизуется промежуточный твердый раствор iss [Craig, Kullerud, 1969]. Однако имеются экспериментальные данные о существовании на фазовой диаграмме фазы, промежуточной по составу между mss и iss и близкой по стехиометрии к кубаниту CuFe₂S₃ [Fleet, Pan, 1994]. В работах [Перегоедова и др., 1995; Peregoedova, Ohnenstetter, 2002] при температуре 760 °С обнаружена область высокотемпературного четверного твердого раствора (Ni,Cu,Fe)_{3+r}S₂, простирающегося от хизлевудитового твердого раствора в системе Fe-Ni-S до промежуточного твердого раствора в системе Cu-Fe-S.

Новые уникальные качественные и количественные данные о строении диаграммы плавкости системы Cu–Fe–Ni–S получены методом квазиравновесной направленной кристаллизации расплава в сочетании с ДТА экспериментами. Показано, что пентландит в этой системе может получаться как в результате твердофазных реакций, так и непосредственно из расплава [Синякова, Косяков, 2015]. Обнаружены двухфазные эвтектики mss + iss, mss + bnss, bnss + pnss (пентландитовый твердый раствор) и трехфазная эвтектика mss + bnss + (Ni_zFe_{1-z})S₂ (ваэситовый твердый раствор) [Синякова, Косяков, 20076, 2012; Косяков, Синякова, 2011]. Выявлено, что трехфазная область L + mss + iss на диаграмме Cu–Fe–Ni–S разделена на две подобласти: богатую никелем, в которой реализуется перитектическая реакция L + mss → iss, и богатую медью, в которой протекает эвтектическая реакция L → mss + iss [Косяков, Синякова, 2012; Синякова, Косяков, 2012]. Полученная экспериментальная информация свидетельствует о более сложном строении системы Cu–Fe–Ni–S в области $x_{\rm S} \sim 0.5$ и ее поведении при фракционной кристаллизации. Очевидна необходимость получения новых данных о фазовых соотношениях в этой системе для моделирования фракционной кристаллизации природных сульфидных магм.

Первичную зональность направленно закристаллизованного образца, которая формируется при кристаллизации расплава, легко определить по результатам химического анализа. При охлаждении первичные фазы полностью или частично распадаются на вторичные фазы, это приводит к образованию вторичной зональности [Косяков, Синякова, 2010], поэтому экспериментальные образцы состоят из продуктов распада. Минералого-геохимические данные о строении рудных тел также содержат информацию только об их вторичной зональности. Для понимания процессов фракционной кристаллизации лабораторных расплавов или природных сульфидных магм необходимо по этим данным реконструировать процессы формирования первичной зональности [Синякова, Косяков, 2007а,6, 2012; Косяков и др., 2012; Sinyakova, Kosyakov, 2014; Sinyakova et al., 2016].

В настоящей работе проведена направленная кристаллизация расплава состава (мол. %): Cu = 17.19, Fe = 19.05, Ni = 19.66, S = 44.10. В результате найдена новая более сложная разновидность зональности в системе Cu–Fe–Ni–S.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления образца использовали особо чистые Cu, Fe, Ni (99.99 %) и аналитически чистую серу (99.9999 %), дополнительно очищенную от влаги дистилляцией под вакуумом. Смесь элементов, взятых в заданном соотношении, нагревали в эвакуированной до остаточного давления $1.5 \cdot 10^{-2}$ Па в кварцевой ампуле до 1050 °C, и при этой температуре образец выдерживали в течение суток. Охлаждение проводили на воздухе. Направленную кристаллизацию образца провели по методике, подробно описанной в работе [Косяков, Синякова, 2005]. Синтезированный образец массой около 13 г помещали в кварцевую ампулу с конусообразным дном, которую эвакуировали до $1.5 \cdot 10^{-2}$ Па. Кристаллизацию проводили в вертикальной двухзонной печи с диафрагмой. Контейнер с образцом помещали в верхнюю зону печи, нагревали до расплавления образца и выдерживали в течение двух суток. Затем его опускали в холодную зону со скоростью $2.25 \cdot 10^{-8}$ м/с. Такой режим обеспечивал квазиравновесные условия направленной кристаллизации, позволяющие использовать результаты эксперимента для изучения фазовых равновесий в системе Cu–Fe–Ni–S. Температура в нижнем конце кварцевой ампулы в начале и в конце кристаллизации была 850 и 740 °C соответственно. После окончания кристаллизации ампулу охлаждали в выключенной печи.

Закристаллизованный слиток длиной около 70 мм и диаметром 8.2 мм был разрезан перпендикулярно продольной оси на 12 частей, каждая из которых была взвешена для определения доли закристаллизовавшегося расплава (g). Эти образцы были использованы для приготовления аншлифов и исследования микроструктуры под оптическим микроскопом Olimpus BX51 и на сканирующих микроскопах, электронно-зондового определения состава фаз методами спектрометрии с энергетической (ЭДС) и волновой (ВДС) дисперсией по методикам работ [Лаврентьев и др., 2015а, 6] в лаборатории рентгеноспектральных методов анализа Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН. Измерения проводили на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU (TESCAN Ltd), оснащенном системой микроанализа INCA Energy 450+ на основе высокочувствительного детектора XMax-80 (Oxford Instruments Ltd) (аналитик Н.С. Карманов) и на микроанализаторе JXA-8100 (аналитик Е.Н. Нигматулина).

Исследование микроструктуры образцов показало, что они представляют собой сложную смесь продуктов распада первичных фаз, образующихся при охлаждении закристаллизованного слитка до комнатной температуры. При измерении состава гомогенных фаз, присутствующих в образцах, методом ВДС в качестве эталонов применяли FeS, CuFeS₂, Cu, Cu₂S и FeNiCo. Ускоряющее напряжение было 20 кВ, ток зонда 50 нА, время набора сигнала на пике и фоне по 10 с. Минимальный уровень определения содержания элементов составил (мас. %): для Fe — 0.0063, Cu — 0.0115, Ni — 0.0064 и S — 0.0233. Контроль материального баланса данных химического анализа выполнялся с точностью 2

Рис. 1. Микроструктура образца при g = 0.03.

Выделены проанализированные участки образца (1—6). Комментарии см. в тексте. Микрофотография получена в отраженных электронах.

отн. %. Составы фаз были рассчитаны по 3–5 анализам из различных участков исследуемого сечения слитка. Стандартные отклонения концентрации макроэлементов в фазах были (мол. %): для Fe от 0.1 до 0.6, Cu и Ni от 0.1 до 0.8, S от 0.1 до 0.5. Стандартные отклонения концентраций примесей Cu и Ni, присутствующих в основных рудообразующих сульфидах, были 0.01 — 0.05 мол.%.

Измерения состава фаз методом ЭДС проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 1.5 нА. В качестве эталонов использовали FeS₂, Fe, Ni и Cu. Приборная ошибка измерений компонентов не превышала 0.3 мас. %. На рис. 1 показана микроструктура участка образца при g =0.03. Она представлена многофазной смесью крупно- и мелкозернистых вторичных фаз. Для измерения среднего состава многофазного участка ис-



пользовался суммарный спектр, получаемый в процессе его сканирования, при этом площадь участков сканирования была около 1 мм² (выделен участок 1). Живое время накопления спектров 120 с. Измерения сделаны для четырех таких участков. Усредненные данные позволили рассчитать средний состав образца в исследованном сечении (таблица). На рис. 1 присутствуют два основных структурных элемента: многофазная матрица, представляющая собой типичную структуру распада, и вытянутые однофазные включения. Средний состав матрицы определяли по суммарным спектрам. Площадь сканируемых участков выбирали в зависимости от конкретной структуры анализируемого участка (см. рис. 1, уч. 2 и 3). Средний состав рассчитывали по данным измерения состава 10—15 участков матрицы в исследуемом сечении образца. Стандартные отклонения при расчете состава твердых фаз не превышали 0.5 мол. % для Cu, Fe, Ni и 0.2 мол. % для S. Средний состав матричной фазы в этом сечении равен Fe23.5Ni18.8Cu11.4S46.3. Он соответствует составу богатого железом и медью пентландитового твердого раствора (cfpn) [Перегоедова и др., 1995]. Это дало основание предположить, что именно эта фаза образовалась при затверлевании расплава. Аналогичным образом показано, что крупные пластинчатые включения (около 150 мкм шириной, до более 1 мм длиной) образованы из борнитового твердого раствора (bnss) (уч. 4, 5). Подтверждением этого предположения является средний состав включений Fe_{12.4}Cu_{47.0}S_{40.6}, а также их характерный голубой цвет на снимках, полученных в отраженном свете на оптическом микроскопе. Эти результаты позволили предположить, что в исследованном сечении образца из расплава кристаллизовалась котектическая смесь cfpn + bnss. Для определения продуктов распада этой смеси сканировали участки, площадь которых не превышала 3 мкм. Живое время накопления спектров было 20 с. Например, спектр в точке 6 позволил определить состав вторичного богатого никелем пентландита npn* Fe_{24.13}Ni_{27.77}Cu_{0.93}S_{47.17}. Подобным образом были проанализированы все экспериментальные образцы.

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, 2005]:



Здесь c_{i0} — концентрация *i*-го компонента в исходном слитке, $c_i^{\rm S}$ – средняя концентрация *i*-го компонента на поверхности аншлифа с координатой g, $c_i^{\rm L}$ – концентрация *i*-го компонента в расплаве. Получен-

^{*} Речь идет о фазах, образованных основными компонентами. В образце также присутствуют небольшие количества примесных фаз, содержащих платиноиды. В настоящей работе поведение платиноидов не рассматривается. Аналогичное замечание относится к другим исследованным образцам.

g	Состав твердой фазы, мол. %				Состав расплава, мол. %				к (твердое / L)			
	Fe	Ni	Cu	S	Fe	Ni	Cu	S	Fe	Ni	Cu	S
Зона I, 0 ≤ g ≤ 0.004												
0.004	25.91	18.64	8.07	47.38	19.05	19.66	17.19	44.10	1.36	0.95	0.47	1.07
Зона II, 0.004 ≤ g ≤ 0.08												
0.03	19.99	12.91	22.86	44.24	19.05	19.66	17.19	44.10	1.05	0.66	1.33	1.00
Зона III, 0.08 ≤ g ≤ 0.10												
0.10	22.84	19.04	11.90	46.22	18.71	19.91	17.37	44.01	1.22	0.96	0.68	1.05
Зона IV, 0.10 ≤ g ≤ 0.72												
0.19	19.64	18.83	16.58	44.95	18.58	20.03	17.45	43.94	1.06	0.94	0.95	1.02
0.30	19.29	19.70	16.46	44.55	18.47	20.09	17.61	43.83	1.04	0.98	0.93	1.02
0.41	19.10	17.88	18.86	44.16	18.36	20.17	17.75	43.72	1.04	0.89	1.06	1.01
0.50	18.91	19.25	17.48	44.36	18.25	20.36	17.80	43.59	1.04	0.95	0.98	1.02
0.60	19.04	18.99	17.72	44.25	18.03	20.72	17.83	43.42	1.06	0.92	0.99	1.02
0.72	19.10	17.88	18.86	44.16	17.56	21.95	17.37	43.12	1.09	0.81	1.09	1.02
Зона V, 0.72 ≤ <i>g</i> ≤ 0.82												
0.82	17.85	15.48	23.23	43.44	17.38	25.79	13.88	42.95	1.03	0.60	1.67	1.01
Зона VI, 0.82 ≤ g ≤ 1.0												
0.91	17.01	23.68	14.96	44.35	17.75	28.19	12.54	41.52	0.96	0.84	1.19	1.07
1.00	16.98	23.00	15.98	44.04	_	_	_	_	_	_	_	_

Средние концентрации компонентов в слитке и в расплаве, усредненные коэффициенты распределения компонентов между твердым слитком и расплавом

ные результаты были использованы для определения усредненных значений коэффициентов распределения компонентов между твердым слитком и сульфидным расплавом $\kappa_i = c_i^S / c_i^L$ и коэффициентов распределения компонентов между индивидуальными твердыми фазами и сульфидным расплавом: $\kappa_i^j = c_i^j / c_i^L$, где c_i^j — концентрация *i*-го компонента в *j*-й фазе.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Первичная (химическая) зональность образца. Экспериментальные данные приведены в таблице. Кривые распределения компонентов в образце показаны на рис. 2, там же изображена кривая изменения состава расплава при кристаллизации. На рис. 3 приведены значения к — усредненных коэффициентов распределения Fe, Ni, Cu и S между твердым слитком и расплавом. Эти величины изменяются скачкообразно при переходе из одной зоны в соседнюю. Полученные данные подтверждают, что направленная кристаллизация расплава осуществлялась в шесть стадий, соответствующих шести первичным зонам слитка.

Согласно полученным данным, в зоне I ($0 \le g \le 0.004$) кристаллизуется слиток, усредненный состав которого Fe_{25.9}Ni_{18.6}Cu_{8.1}S_{47.4} соответствует богатому Fe и Cu пентландиту (cfpn). Видно, что при кристаллизации этого пентландита Fe преимущественно переходит в твердый раствор ($\kappa_{\text{Fe}} > 1$), а Ni и Cu оттесняются в расплав (κ_{Ni} , $\kappa_{\text{Cu}} < 1$). Сера имеет слабовыраженную тенденцию концентрироваться в твердом слитке ($\kappa_{\text{S}} = 1.07$). Размер зоны очень мал, но она резко отличается по составу от зоны II.

В зоне II ($0.004 \le g \le 0.08$) кристаллизуется слиток усредненного состава Fe_{19.99}Ni_{12.91}Cu_{22.86} S_{44.24}. Так как для Fe и Cu коэффициенты распределения $\kappa > 1$, эти компоненты преимущественно переходят в твердую фазу. Никель при кристаллизации накапливается в расплаве ($\kappa_{\rm Ni} = 0.65$). Коэффициент распределения серы $\kappa_{\rm S} = 1$.

В зоне III ($0.08 \le g \le 0.10$) из расплава выделяется фаза усредненного состава $Fe_{22.84}Ni_{19.04}$ С $u_{11.90}S_{46.22}$. При кристаллизации она обогащается железом ($\kappa_{Fe} = 1.22$) и серой ($\kappa_{S} = 1.05$), а сульфидный расплав обогащается Сu ($\kappa_{Cu} = 0.68$). Коэффициент распределения никеля (κ_{Ni}) = 0.96.





Рис. 2. Кривые распределения компонентов в слитке после направленной кристаллизации.



Рис. 3. Изменение коэффициентов распределения компонентов между твердым слитком и расплавом в процессе кристаллизации.

Зона IV занимает большую часть слитка ($0.10 \le g \le 0.72$). Его средний состав изменяется от Fe_{19.64}Ni_{18.83}Cu_{16.58}S_{44.95} в начале зоны до Fe_{19.10} Ni_{17.88}Cu_{18.86}S_{44.16} в ее конце. Расплав обогащается Ni и обедняется Fe и S. Отметим, что зависимости κ_{Ni} , κ_{Fe} и κ_{S} от g проходят через экстремум. Коэффициент распределения Cu изменяется от 0.93 до 1.09.

В зоне V (0.72 $\leq g \leq 0.82$) кристаллизуется слиток со средним составом Fe_{17.85}Ni_{15.48}Cu_{23.23} S_{43.44}. При кристаллизации он обогащается Cu, Fe и S, а расплав — Ni.

В последней VI зоне (0.82 $\leq g \leq \sim 1.0$) из расплава состава Fe_{17.75}Ni_{28.14}Cu_{12.54}S_{41.57} образуется слиток со средним составом Fe_{17.01}Ni_{23.68}Cu_{14.96}S_{44.35}. При кристаллизации Cu и S преимущественно переходят в твердую фазу, а Ni и Fe оттесняются в расплав.

Пути кристаллизации. Приведенные выше результаты отражают изменение состава расплава и твердого слитка при направленной кристаллизации. Изменение состава расплава внутри концентрационного тетраэдра (путь кристаллизации) описывается непрерывной кусочно-гладкой пространственной кривой, состоящей из шести криволинейных отрезков. Для ее количественного представления достаточно изобразить проекции кривой на грани тетраэдра. Если, например, дана проекция траектории на грань Cu–Fe–Ni, то проектирование ведется из вершины тетраэдра S. Такое изображение траектории состава расплава показано на рис. 4, *A*. На нем также приведены точки среднего состава слитка в зонах I—VI, соединенные с точками среднего состава расплава штриховыми отрезками. Они имитируют усредненные положения коннод (т. е. квазиконнод) для каждой из зон слитка. Проекция на грань Cu–Fe–S приведена на рис. 4, *Б*. Рисунок отчетливо демонстрирует скачкообразное изменение среднего состава твер-



Рис. 4. Проекции траектории изменения состава расплава на грани Fe–Cu–Ni (*A*) и Fe–Cu–S (*Б*) в процессе направленной кристаллизации.

Открытые и закрытые кружки показывают средний состав твердой и жидкой фаз в каждой из зон соответственно. Треугольниками показаны составы расплава на границах зон IV, V и VI. Штриховые линии соединяют средние составы слитка и расплава в каждой из зон. Стрелки показывают направление изменения состава расплава в процессе кристаллизации. На врезках показаны траектории состава расплава (AB) и твердого слитка (CD) при кристаллизации твердой фазы в зоне IV. дого слитка при переходе от одной из зон к следующей, в то время как состав расплава при этом изменяется непрерывно.

Как показывает рис. 2 составы расплава и твердого слитка непрерывно изменяются внутри зоны. Поэтому рис. 4 показывает упрощенную картину процесса, но она отчетливо демонстрирует общие закономерности кристаллизации зонального образца. Для пояснения реальной ситуации на рис. 4 на врезках показаны траектории состава расплава и твердого слитка при кристаллизации зоны IV и «веер коннод» [Косяков, Синякова, 2005]. Остальные зоны имеют малую длину, поэтому на рис. 4 показан средний состав слитка в этих зонах.

МИКРОСТРУКТУРА ОБРАЗЦА И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 5 показана схема направленно закристаллизованного образца и микроструктуры его поперечных сечений. Слиток состоит из шести зон с характерными микроструктурами. Исследования аншлифов, полученных параллельно оси образца, показали, что при переходе от одной зоны к другой микроструктура образца изменяется скачком. На микрофотографиях образцов можно выделить структурные элементы в виде зерен и ламеллей, состоящие из одной или нескольких фаз. Можно предположить, что многофазные образования возникли в результате распада зерен фаз, образовавшихся из расплава. Определение их среднего состава с учетом известных данных о высокотемпературных фазах в системе позволило идентифицировать эти первичные фазы и реконструировать первичную фазовую зональность образца. Прокомментируем полученные результаты по химической и структурной зональности полученного образца.

Зона I ($0 \le g \le 0.004$). Эта зона занимает часть микрофотографии рис. 5.І. Ее микроструктура представлена на рис. 6, она идентифицирована по среднему составу $Fe_{25.9}Ni_{18.6}Cu_{8.1}S_{47.4}$ как фаза cfpn, ее положение на гиперповерхности ликвидуса отмечено точкой I на рис. 4. Логично предположить, что cfpn кристаллизовалась непосредственно из расплава, но при дальнейшем охлаждении распалась на несколько фаз, образовавших характерную структуру распада. Измерение химического состава с использованием узкого зонда позволило установить присутствие следующих фаз: богатого никелем пентландита (Fe/Ni = 0.87), богатого железом mss (Fe/Ni около 5) и борнита. Отметим, что в этом сечении присутствуют мелкодисперсные включения, которые нам не удалось идентифицировать.

Зона II (0.004 $\leq g \leq$ 0.080). При переходе от зоны I к зоне II образец скачкообразно обогащается медью и обедняется серой (см. рис. 4). На микрофотографиях (см. рис. 1, 5.II) отчетливо видны крупные ламеллярные включения борнита Fe_{12.4}Cu_{47.0}S_{40.6} в матрице, представляющей собой мелкодисперсную структуру распада. Эти данные позволяют сделать вывод, что изменение состава образца связано в основном с появлением в нем борнита. С другой стороны, известно, что борнит сосуществует с расплавом в системе Cu–Fe–Ni–S. Это дает основание предположить, что и в нашем эксперименте он образуется при кристаллизации двухфазной котектики. Вторая фаза, сокристаллизующаяся с борнитом, имеет средний состав Fe_{23.5}Ni_{18.8}Cu_{11.4}S_{46.3}, т. е. ее следует отнести к фазе сfpn. Однако ее состав богаче медью, чем фаза cfpn в зоне I. Отметим, что о разновидностях природного пентландита сообщалось в работе [Kitakaze, 2010]. Эти результаты указывают на возможность образования нескольких фаз пентландита в нашем эксперименте. Эти фазы отличаются составом и, возможно, небольшими структурными особен-



Рис. 5. Схема направленно закристаллизованного образца и характерная микроструктура зон I-VI.

Микрофотографии получены в отраженном свете. На всех снимках голубым цветом окрашен борнит, розовым — пентландит, коричневым — хейкокит и мойхукит, серым — фаза среднего состава Me₁₁S₉, черным — трещины и каверны в образце. Пояснения см. в тексте.



Рис. 6. Микроструктура сfpn в зоне I.

Зона I представляет собой структуру распада, состоящую из матрицы богатого никелем пентландита (серое), ламеллярных включений mss (темно-серое) и борнита (светло-серое). Черное — трещины и каверны в образце. Микрофотография получена в отраженных электронах.

ностями. Естественно, что разновидности пентландита могут по-разному распадаться при охлаждении. Мы установили, что сfpn распадается при охлаждении с образованием npn — никелистого пентландита $Fe_{24.73}Ni_{27.77}Cu_{0.93}S_{46.57}$, хейкокита hc состава $Fe_{26.88}Ni_{1.05}Cu_{25.27}S_{46.80}$, борнита $Fe_{12.78}Cu_{46.57}S_{40.65}$ и не описанной ранее фазы со средним составом $Fe_{21.74}Ni_{19.92}Cu_{13.47}S_{44.87}$, которую мы обозначим формулой $Me_{11}S_9$. Образования зерен этой фазы состоят из матрицы никелистого пентландита с пластинчатыми включениями борнита.

Зона III (0.08 $\leq g \leq$ 0.10). Переход от зоны II к зоне III приводит к скачкообразному увеличению содержания никеля и серы в образце (см. рис. 4, т. III). На микрофотографии (см. рис. 5. III) показано сечение образца, перпендикулярное продольной оси слитка. Большая часть его заполнена двухфазной стержневой котектикой. Более отчетливо ее микроструктура представлена на рис. 7, *A*, *Б*. В сечении слитка, параллельном направлению кристаллизации (см. рис. 7, *Б*), видны вытянутые кристаллы богатого никелем пентландита прп Fe_{22.5}Ni_{28.5}Cu_{1.4}S_{47.6}, размещенные в матрице борнита Fe_{12.7}Cu_{46.4}S_{40.9}. Сопоставление рис. 7, *A* и *Б* позволяет сделать вывод, что приведенные микроструктуры свидетельствуют о кристаллизации стержневой эвтектики. Очевидно, что обогащение слитка никелем в зоне III связано с появлением прп. Мелкие включения мойхукита mh, скорее всего, образовались в результате частичного распада первичного борнита. В массиве котектики присутствуют светлые включения размером около 100—200 мкм, состав которых отвечает сfpn Fe_{23.3}Ni_{18.4}Cu_{11.9}S_{4.64}. Таким образом, присутствующую в образце смесь фаз можно рассматривать как результат кристаллизации из расплава трехфазной эвтектики (см. рис. 7, *B*). Согласно этой гипотетической схеме, на фронте кристаллизации происходит чередование крупных стержней сfpn и областей котектики npn + bnss.

Зона IV ($0.10 \le g \le 0.72$). Эта зона занимает бо́льшую часть образца. При переходе от зоны III к зоне IV (см. рис. 4) резко увеличивается содержание меди и уменьшается содержание остальных элементов. Из рис. 5 видно, что одной из причин такого изменения состава является увеличение доли бор-



Рис. 7. Микроструктура котектического сплава cnpn + bnss в зоне III, полученная в отраженных электронах.

A — сечение, перпендикулярное продольной оси образца; *Б* — фрагмент сечения, параллельного продольной оси образца; *B* — схема образования трехфазной звтектики cfpn + npn+ bnss. Пояснения см. в тексте.

нита в образце. Структуру образца можно представить в виде смеси двух первичных фаз: крупных зерен bnss среднего состава $Fe_{12.4}Cu_{47.0}S_{40.6}$ и фрагментов мелкодисперсной структуры распада со средним составом $Fe_{20.6}Ni_{23.6}Cu_{10.4}S_{45.4}$ (см. рис. 5. IV). Отметим, что этот состав попадает в область четверного твердого раствора [Перегоедова и др., 1995]. Мы будем обозначать его как tss. При охлаждении фаза tss распалась на мелкодисперсную смесь npn — богатого Ni пентландита $Fe_{22.2}Ni_{29.9}Cu_{1.0}S_{46.9}$, bnss $Fe_{9.7}Cu_{50.5}S_{39.8}$ и Ni-содержащего моихукита состава $Fe_{26.2}Ni_{0.8}Cu_{25.8}S_{47.2}$. Отметим присутствие в структуре распада участков среднего состава $Me_{11}S_{9}$, состоящих из смеси чередующихся тонких пластинчатых образований npn и bnss.

Приведенные результаты дают основания полагать, что в зоне IV из расплава кристаллизуется эвтектическая смесь фаз bnss + tss. Вследствие большого размера этой зоны ($0.10 \le g \le 0.72$) удалось проследить особенности эволюции состава и структуры образца вдоль зоны. На врезках к рис. 4 показано изменение состава твердого слитка и расплава, а также положение квазиконнод вдоль зоны. Микроструктуры имеют тенденцию к увеличению доли борнита и изменению формы включений от мелких дискретных, близких к изометрическим в начале зоны, к графической субструктуре в ее конце.

Зона V (0.72 $\leq g \leq$ 0.82). При переходе от зоны IV к зоне V скачкообразно уменьшается содержание никеля и серы и увеличивается содержание меди. Микроструктура этой зоны напоминает предыдущую. Борнит Fe_{11.78}Ni_{0.34}Cu_{47.89}S_{39.99} образует включения в прямоугольных ячейках, средний состав ячеек можно описать формулой Fe_{21.2}Ni_{26.7}Cu_{5.5}S_{46.6}. Соотношение Me/S отвечает пентландиту, а учитывая его состав по металлам, следует отнести это вещество к спрп. Из рис. 5.V видно, что стенки ячеек образованы из фрагментов кремового^{**} и сероватого оттенков, т. е. визуально их можно рассматривать как двухфазные. По данным химического анализа, эти фазы можно отнести к прп и Me₁₁S₉ со средним составом Fe_{23.48}Ni_{28.42}Cu_{1.07}S_{47.03} и Fe_{21.25}Ni_{20.48}Cu_{13.16}S_{45.11} соответственно. Кремовые участки являются однофазными, а серые состоят из чередующихся тонких пластин прп и bnss.

Зона VI (0.82 \leq g \leq ~ 1.0). Переход от зоны V к зоне VI приводит к скачкообразному увеличению содержания никеля и серы и уменьшению содержания меди в образце (см. рис. 4, т. VI). Одной из причин такого изменения состава является уменьшение доли борнита, что видно из рис. 5. На микрофотографии рис. 5.VI присутствуют округлые включения bnss Fe_{7.4}Ni_{0.6}Cu_{54.6}S_{37.4} в матрице прп Fe_{18.9}Ni_{33.8}Cu_{0.6}S_{46.7}. Эту смесь фаз можно рассматривать как результат кристаллизации из расплава двухфазной эвтектики. В отличие от зоны V, в зоне VI отсутствует фаза Me₁₁S₉, что и приводит к обеднению Cu этого участка образца.

Аналогичная эвтектическая структура была обнаружена нами ранее в конечной части направленно закристаллизованного образца [Синякова, Косяков, 20076]. Состав пентландита в эвтектике Fe₁₇Ni₃₅Cu_{1.5}S_{46.5} близок к полученному в зоне VI. Авторы [Перегоедова и др., 1995] также получили пентландитовую фазу близкого состава Fe_{16.9}Ni_{36.3}Cu_{0.1}S_{46.7} после отжига при 550 °C образца такого же исходного состава.

Фазовые реакции. Скачкообразное изменение фазового состава образца свидетельствует о протекании фазовых реакций с участием расплава на границах между зонами. Информация о таких реакциях очень важна не только для понимания особенностей фракционной кристаллизации, но и строения фазовой диаграммы системы Cu-Fe-Ni-S. Анализ полученных данных позволяет предположительно определить уравнения фазовых реакций и образующиеся в них твердофазные ассоциации (рис. 8). В нашем эксперименте кристаллизация образца начинается с образования cfpn, но размер зоны I невелик. Это означает, что точка состава исходного расплава принадлежит трехвариантной области L-cfpn гиперповерхности ликвидуса и лежит вблизи ее границы. При переходе в зону II траектория расплава попадает в бивариантную область кристаллизации бинарной эвтектики cfpn + bnss. Она находится на границе областей (L, cfpn) и (L, bnss), которые присутствуют на схеме (см. рис. 8). Отрезок траектории в этой зоне также мал. В зоне III, соответствующей моновариантной линии на гиперповерхности ликвидуса, кристаллизуется трехфазная эвтектика bnss + cfpn + npn. В этой линии пересекаются три 4D поверхности (L, bnss, cfpn), (L, cfpn, npn) и (L, bnss, пpn), отмеченные на схеме. Переход траектории в зону IV приводит к исчезновению cfpn и появлению четверного твердого раствора tss, при этом изменяется состав bnss. Из схемы видно, что в моновариантной линии пересекаются поверхности (L, bnss, cfpn), (L, cfpn, tss) и (L, bnss, tss). Отметим, что траектория расплава при этом вновь попадает на бивариантный участок гиперповерхности ликвидуса. Эта зона имеет наибольшую протяженность, поэтому можно ожидать, что область первичной кристаллизации tss занимает существенную часть диаграммы плавкости системы Cu-Fe-Ni-S. На границе между IV и V зонами исчезает tss и образуется cnpn, причем в этой реакции участвует и борнит, состав которого изменяется на этой границе. В моновариантной линии реакции (IV/V) пересекаются 4D поверхности (L, bnss, tss), (L, cnpn, tss) и (L, bnss, cnpn). И, нако-

^{**} В кремовых фрагментах присутствуют светлые округлые образования. Их можно объяснить присутствием в образце примесей ЭПГ.



Рис. 8. Последовательность фазовых реакций вдоль пути кристаллизации.

нец, при переходе в зону VI исчезает спрп и образуется прп, в этой реакции также участвует борнит. Отметим, что для реализации реакции (V/VI) необходимо присутствие на гиперповерхности ликвидуса 4D поверхности (L, спрп, прп). С позиций теории направленной кристаллизации многокомпонентных расплавов [Косяков, Синякова, 2012] траектория состава расплава далее должна пройти через моновариантный участок гиперповерхности ликвидуса, на котором осаждается смесь трех минералов, и закончиться в инвариантной точке четверной эвтектики. Однако это должно произойти практически на торце слитка, где кристаллизация протекает в неравновесном режиме.

Типы пентландита. На рис. 9 нанесены зависимости Fe/Ni от Cu и S в фазах пентландита, полученных непосредственно при кристаллизации расплава. Кроме того, на нем показано положение четверного твердого раствора tss. Экспериментальные точки группируются в четырех областях. Три из них соответствуют трем типам пентландита с

разным катионным составом. Видно, что два типа — cfpn, обогащенный Fe по отношению к Ni и содержащий от 8.1 до 11.9 мол. % Cu, и npn, состав которого обогащен Ni по сравнению с Fe (Fe/Ni 0.6—0.8) и содержит примесь Cu на уровне 0.6—1.4 мол.% — являются твердыми растворами. Третий тип — это умеренно никелистый, обогащенный медью пентландит cnpn (Fe/Ni = 0.8, Cu = 5.5 мол. %). Высокотемпературные фазы пентландита cfpn и cnpn при понижении температуры полностью распадаются с образованием вторичных фаз, а фаза npn сохраняется или распадается частично. Четверной твердый раствор tss обеднен по сере и является промежуточным по соотношению Fe/Ni.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Новые данные о фазовой диаграмме системы Cu–Fe–Ni–S. В работе впервые получен образец из шести зон. Продемонстрирована возможность весьма сложной зональности при фракционной кристаллизации. Из этого следует сложность строения диаграммы плавкости в изученной области составов. Из анализа фазовых реакций вдоль пути кристаллизации удалось извлечь новую информацию о строе-



Рис. 9. Типы первичных пентландитов в системе Cu-Fe-Ni-S по данным настоящей работы.

Показаны зависимости отношения Fe/Ni к S и Cu в npn (открытые кружки), cnpn (закрытый кружок), cfpn (открытые квадраты) и в четверном твердом растворе tss (закрытый квадрат).

нии диаграммы плавкости системы Cu–Fe–Ni–S. Во-первых, показано, что в изученной области составов в равновесии с расплавом могут находиться борнит bnss, четверной твердый раствор tss и три разновидности пентландита cfpn, cnpn, npn. Во-вторых, найдено, что на гиперповерхности ликвидуса присутствуют одна эвтектическая и три эвтектоперитектических моновариантных линии. В каждой из них пересекаются по три 4D поверхности. Всего на гиперповерхности ликвидуса присутствуют 10 таких поверхностей. Интересно отметить, что столь сложная зональность связана с существованием трех фаз пентландита с разным, но близким составом.

Результаты химического анализа и исследования микроструктуры слитка позволили определить перечень низкотемпературных вторичных фаз: (I) bnss, mss, npn; (II) bnss, npn, hc; (III) bnss, npn, mh, mss; (IV) bnss, npn, mh; (V) bnss, npn; (VI) bnss, npn. Отметим, что во всех зонах присутствуют bnss и npn. Кроме этих фаз обнаружены mss, hc и mh. К сожалению, мы не знаем, какие фазовые реакции привели к образованию наблюдаемых минеральных ассоциаций и при каких температурах они протекали. Тем не менее можно считать, что они присутствуют в изотермических сечениях фазовой диаграммы при ~ 200—300 °C. Такие сечения представляют собой тетраэдр составов, внутри которого имеются точки или области, соответствующие составам фаз и соединенные коннодами. Полученные в работе данные необходимо учитывать при построении таких субсолидусных сечений.

Геохимические следствия. Исходный состав выбранного нами расплава Cu = 17.19, Fe = 19.05, Ni = 19.66, S = 44.10 (мол.%) богат медью и никелем. Поэтому в начале кристаллизации выделяется не пирротин, а пентландит. Низкое содержание серы в исходном расплаве приводит к его постепенному уменьшению: последние порции расплава имеют состав Cu = 11.86, Fe = 18.02, Ni = 28.70, S = 41.41 (мол. %). Поэтому можно полагать, что наш эксперимент имитирует заключительный этап процесса формирования сплошных талнахит-моихукитовых руд. Ассоциации вторичных фаз, присутствующие в экспериментальном образце (npn + bnss + mh), моделируют минеральные ассоциации, представленные низкосернистыми минералами (борнитом, хизлевудитом, богатым никелем пентландитом (Fe/Ni = 0.6—0.7)), и наблюдаются на периферии сплошных талнахит-моихукитовых рудных тел [Генкин и др., 1981; Дистлер, 1994].

Существование трех форм пентландита может иметь определенные геохимические следствия. Оказывается, эти формы пентландита принимают активное участие в высокотемпературных фазовых реакциях и могут существенно усложнить процесс фракционирования. Однако при охлаждении две из них, богатые медью, распадаются и не присутствуют в медно-никелевых рудах. Традиционные исследования минерального состава руд не позволяют обнаружить эти формы и определить их роль в формировании зональной структуры рудных тел. Действительно, природный пентландит практически не содержит меди, а отношение Fe/Ni изменяется в широких пределах [Генкин, 1981; Дистлер, 1994]. Поэтому при моделировании процессов фракционирования сульфидных магм существование медистых форм пентландита не учитывают и получают в результате упрощенную картину формирования зональной структуры сплошных рудных тел. Однако можно ожидать, что высокотемпературные формы пентландита должны растворять примеси благородных металлов. Следовательно, присутствие высокотемпературных пентландитов, распадающихся при охлаждении, должно влиять на фракционирование этих примесей при образовании медно-никелевых сульфидных руд.

Авторы благодарят К.А. Коха и Н.С. Карманова за помощь в проведении эксперимента и исследования образцов.

Работа выполнена в рамках государственного задания, проект № 0330–2016–0001 и частично поддержана грантом фундаментальных исследований ОНЗ № 2.

ЛИТЕРАТУРА

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

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

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

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., Синякова Е.Ф. Получение эвтектик направленной кристаллизацией четырехкомпонентных расплавов // Неорганические материалы, 2011, т. 47, № 6, с. 738—742.

Косяков В.И., Синякова 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., Синякова 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, 2015а, т. 56 (8), с. 1473—1482.

Лаврентьев Ю.Г., Королюк В.Н., Усова Л.В., Нигматулина Е.Н. Рентгеноспектральный микроанализ породообразующих минералов на микроанализаторе JXA-8100 // Геология и геофизика, 2015б, т. 56 (10), с. 1813—1824.

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

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

Синякова Е.Ф., Косяков В.И. Возможность кристаллизации пентландита из расплава в системе Cu–Fe–Ni–S // Электронный науч.-инф. журн. «Вестник Отделения наук о Земле РАН, 20076, № 1 (25). http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2007/informbul-1_2007/term-51.pdf.

Синякова 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.

Синякова Е.Ф., Косяков В.И. Экспериментальное исследование образования пентландита при фракционной кристаллизации Cu–Fe–Ni–S расплава как коллектора благородных металлов // Тезисы докл. на XVII Всероссийском совещании по экспериментальной минералогии (7–9 сентября 2015 г., Сосновка). Новосибирск, ИГМ СО РАН, 2015, с. 101.

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., 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.

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.

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. Phase equilibria at high temperature // Rev. Miner. Geochem., 2006, v. 61, p. 365–419.

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

Kitakaze A. Horomanite, sugakiite and samaniite as new minerals from the Horomon peridotite massif, Hokkaido, Japan // Shigen-Chishitsu, 2010, v. 60, № 1, p. 37—38.

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

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

Naldrett A.J., Ebel D.S., Asif M., Morrison G., Moore C.M. Fractional crystallization of sulfide melts as illustrated at Noril'sk and Sudbury // Eur. J. Miner., 1997, v. 9, p. 365—377.

Nathan H.D., Van Kirk C.K. A model of magmatic crystallization // J. Petrol., 1978, v. 19, № 1, p. 66—94.

Peregoedova A., Ohnenstetter M. Collectors of Pt, Pd and Rh in a S-poor Fe–Ni–Cu sulfide system at 760°C: experimental data and application to ore deposits // Canad. Miner., 2002, v. 40, p. 527—561.

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 sulfide minerals // Canad. Miner., 2016, v. 54, № 2, p. 491—509.

Рекомендована к печати 6 декабря 2016 г. Ю.Н. Пальяновым

Поступила в редакцию 8 июля 2016 г.