



Электронная версия доступна на сайте
[www.fmm.ru/Новые данные о минералах](http://www.fmm.ru/Новые_данные_о_минералах)

Минералогический музей
 имени А.Е. Ферсмана РАН

Новые данные о минералах, том 56, вып. 4 (2022), 91–97

НДМ

Условия образования норильских медно-никелевых руд по данным исследования продуктов кристаллизации расплавов в системе Cu–Fe–S

Кравченко Т.А.

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, takravch@mail.ru

На основе исследования продуктов кристаллизации расплавов в центральной части системы Cu–Fe–S получены новые данные о возможности образования норильских медно-никелевых руд из расплава 53 ат.% S, (Cu,Ni)/Fe = 0.25–1, при 1100–820 °С и падении давления от 5 ГПа. Показано, что первичная кристаллизация пирротина $Fe_{1-x}S$, кубанита $CuFe_2S_3$ и халькопирита $CuFeS_2$ обуславливает расщепление исходного расплава на никелевую: 50 ат.% S, $0.5 > Ni/Fe \geq 0.25$, и медно-никелевую: 50 ат.% S, (Cu,Ni)/Fe = 0.5–1, составляющие. Из обогащенного никелем расплава в ассоциации с пирротинном и кубанитом кристаллизуется обогащенный железом пентландит $(Ni,Fe)_9S_8$. Пентландит с близкими содержаниями железа и никеля, моихукит $Cu_9Fe_9S_{16}$ и борнит Cu_3FeS_4 кристаллизуются из расплава 50 ат.% S, (Cu,Ni)/Fe = 0.5, а обогащенный никелем пентландит, талнахит $Cu_9Fe_8S_{16}$ и борнит – из расплава 50 ат.% S, (Cu,Ni)/Fe = 1. Расплав 50 ат.% S, $1 > (Cu,Ni)/Fe > 0.5$, изолируется от кристаллизующегося рудного тела с последующей кристаллизацией халькопиритового, изокубанитового и моносльфидного (Fe,Ni)S твердых растворов, для формирования которых необходима выдержка при температуре, близкой к нижней температуре кристаллизации расплава.

Ключевые слова: система Cu–Fe–S, кристаллизация Cu–Ni–Fe–S-расплава, норильские медно-никелевые месторождения.

Введение

Состав центральной части системы Cu–Fe–S соответствует составам руд норильских медно-никелевых месторождений с пирротинном $Fe_{1-x}S$, халькопиритом $CuFeS_2$, кубанитом $CuFe_2S_3$, талнахитом $Cu_9Fe_8S_{16}$ и моихукитом $Cu_9Fe_9S_{16}$. Это позволяет использовать экспериментальные данные о параметрах образования устойчивых ассоциаций рудообразующих Cu–Fe-сульфидов для понимания возможных условий образования соответствующих минеральных ассоциаций. Результаты исследования продуктов кристаллизации расплавов в центральной части системы Cu–Fe–S (Кравченко, 2011; Кравченко и др., 2012) и данные об одновременной кристаллизации пентландита и халькопирита в рудах норильских

медно-никелевых месторождений (Кравченко, Ненашева, 2015) свидетельствуют об одновременной кристаллизации основных рудообразующих минералов: пирротина $Fe_{1-x}S$, халькопирита $CuFeS_2$, кубанита $CuFe_2S_3$ и пентландита $(Fe,Ni)_9S_8$. При этом впервые (Кравченко, Ненашева, 2017) установлена возможность кристаллизации характерной для норильских месторождений ассоциации халькопирит + кубанит + пирротин из расплава Fe_4CuS_{5+x} , закаленного от 1100 °С и 5 ГПа, и сделан вывод о кристаллизации пентландита вместо промежуточного твердого раствора, в отличие от продуктов кристаллизации расплава 50 ат.% S, Cu/Fe = 0.25–1, синтезированных при давлении 0.13 Па. Полученные результаты согласуются с данными о

полиморфных модификациях соединения CuFe_2S_3 (Ненашева, Кравченко, 2015), свидетельствующими об образовании кубанита при высоком давлении 0.7–4.2 ГПа, по данным Чандра и др. (Chandra et al., 2010), и данными о составе рассчитанных исходных расплавов для соответствующих ассоциаций Cu–Ni–Fe-сульфидов в минералах из климберлитовых трубок (Ефимова и др., 1983; Гаранин и др., 1988). Вместе с тем исключение расплава, соответствующего составам промежуточного твердого раствора (Cu,Fe)S как исходного для норильских месторождений, оставляет актуальным решение вопросов об условиях образования халькопиритового и изокубанитового твердых растворов месторождения Норильск 1, которые вместе с моносulfидным твердым раствором являются возможным примером закаленного исходного расплава (Дистлер и др., 1996), и норильских руд с талнахитом $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ и моихукитом $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$, которые считаются продуктами твердофазных превращений промежуточного твердого раствора.

Настоящая работа является обобщением и продолжением исследований продуктов кристаллизации расплавов системы Cu–Fe–S, синтезированных автором в указанных выше работах, с целью определения состава и параметров кристаллизации исходных расплавов для ассоциаций сульфидов, соответствующих составам норильских медно-никелевых руд.

Методы исследования

Продукты кристаллизации расплавов центральной части системы Cu–Fe–S были синтезированы методом охлаждения расплава от 1100 °С до комнатной температуры при низком давлении в кварцевых ампулах, вакуумированных до $1 \cdot 10^{-3}$ рт.ст., что соответствует давлению 0.13 Па, и от давления 5 ГПа на многопуансонном аппарате высокого давления типа «Разрезная сфера» (БАРС) с использованием твердофазной ячейки, изготовленной из спрессованного порошка MgO. Синтезированные образцы были изучены методами оптической микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа на микроанализаторах Camebax-Micro и JXA 8100. Стандартами служили FeS и CuFeS_2 . Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов 40 нА, угол отбора 40°, время счета 10 сек. на каждой аналитической линии, диаметр зонда 2–3 мкм. Погрешность определения всех компонентов находится в пределах 2 ат.%. Предел обнаружения элементов C_{\min} рассчитан по 2 δ -критерию при уровне значимости 99%. C_{\min} в мас.‰: Cu 0.04, Fe 0.03, S 0.01. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-4.

При изложении результатов для синтетических фаз использованы общепринятые условные

обозначения и названия природных минералов соответствующего состава. Общее условное обозначение cb использовано для кубанита CuFe_2S_3 и изокубанитового твердого раствора, а bn – для борнита Cu_3FeS_4 и борнитового твердого раствора. В качестве показателя состава фаз и изменения фазового состава в процессе кристаллизации расплавов использованы отношения Cu/Fe, Ni/Fe и (Cu,Ni)/Fe, а для природного пентландита, содержащего примеси кобальта, – отношение Cu,Ni/Fe,Co.

Результаты

На рис. 1 представлена схема фазовых соотношений продуктов кристаллизации расплавов с исходными составами: 50 ат.% S, Cu/Fe = 1.22–0.25; 47 ат.% S, Cu/Fe = 1.30–0.63, и 45 ат.% S, Cu/Fe = 1.44–0.69, охлажденных от 1100 °С до комнатной температуры при давлении 0.13 Па (Кравченко, 2011; Кравченко и др., 2012). Штриховыми линиями показана область промежуточного твердого раствора (iss), установленного Кабри (Cabrú, 1973) в ассоциациях с борнитовым и пирротинным твердыми растворами (рис. 1). Серым цветом выделена область кристаллизации талнахита $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$, моихукита $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ и хейкокита $\text{Cu}_4\text{Fe}_4\text{S}_8$. В табл. 1 представлены составы Cu–Fe-сульфидов, синтезированных в области промежуточного твердого раствора в ассоциациях с пирротинном Fe_{1-x}S , $x = 1-2$ ат.%, и борнитом. Состав борнита в ассоциациях с талнахитом и моихукитом близок стехиометрическому Cu_3FeS_4 . Составы борнита, установленного (Кравченко, 2011) в ассоциации с хейкокитом и пирротинном, не представлены, так как эта ассоциация не характерна для норильских руд. Ассоциация халькопирит CuFeS_2 + кубанит CuFe_2S_3 + пирротин Fe_{1-x}S с халькопиритом и кубанитом, составы которых близки соответствующим стехиометрическим составам, и максимально обогащенным серой пирротинном (ср + cb + ро, рис. 1) не была синтезирована. Возможные условия ее образования были установлены исходя из данных о полиморфных модификациях соединения CuFe_2S_3 (Ненашева, Кравченко, 2015), свидетельствующих об образовании кубанита при высоком давлении 0.7–4.2 ГПа, по данным Чандра и др. (Chandra et al., 2010), и представленных ниже результатов исследования продуктов кристаллизации расплавов, синтезированных при давлении 0.13 Па.

Из расплава 50 ат.% S, Cu/Fe = 1.22, были синтезированы халькопирит, талнахит и борнит, из расплавов 50 ат.% S, Cu/Fe = 1–0.5, – халькопиритовый и изокубанитовый твердые растворы, а из расплавов 50 ат.% S, $0.5 > \text{Cu/Fe} \geq 25$, – обогащенный железом ($0.5 > \text{Cu/Fe} \geq 0.39$) изокубанит и пирротин (рис. 1). При этом для образования халькопиритового и изокубанитового твердых растворов, Cu/

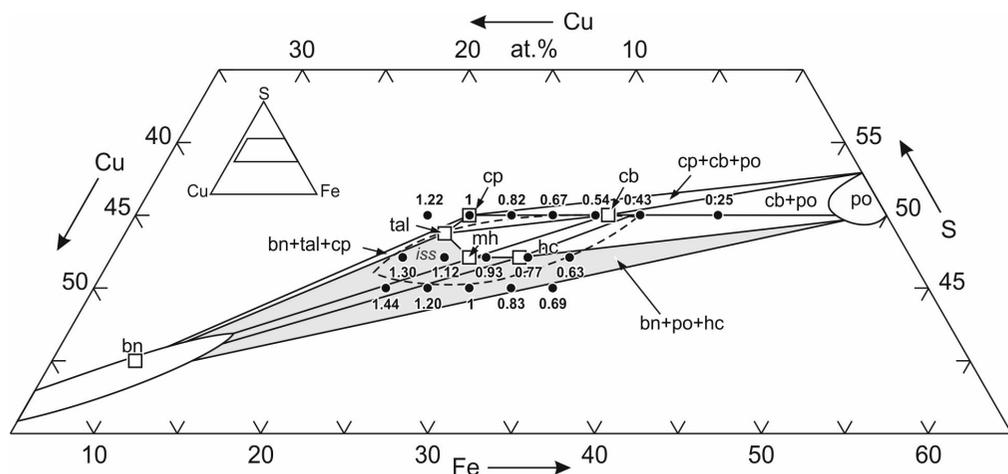


Рис. 1. Схема фазовых соотношений продуктов кристаллизации расплавов центральной части системы Cu-Fe-S, синтезированных при давлении 0.13 Па.
 • – исходные составы синтезированных образцов: 50 ат.% S, Cu/Fe 1.22–0.25; 47 ат.% S, Cu/Fe 1.12–0.63; 45 ат.% S, Cu/Fe 1.44–0.69;
 □ – стехиометрические составы: халькопирита CuFeS₂; 50 ат.% S, Cu/Fe = 1 (cp), кубанита CuFe₂S₃; 50 ат.% S, Cu/Fe = 0.5 (cb), талнахита Cu₃Fe₈S₁₆; 49 ат.% S, Cu/Fe = 1.12 (tal), моихукита Cu₉Fe₉S₁₆; 47 ат.% S, Cu/Fe = 1 (mh), и борнита Cu₅FeS₄ (bn);
 iss (штриховые линии), bnss и ро – области промежуточного борнитового и пирротинового твердых растворов по данным Кабри (Cabri, 1973). Серым цветом выделена область кристаллизации талнахита, моихукита и хейкокита из расплавов 50 ат.% S, Cu/Fe = 0.25–1.

Таблица 1. Состав Cu-Fe-сульфидов, синтезированных при давлении 0.13 Па

| Фазовая ассоциация | Фазы | Состав фаз, ат.% мас.% | | | Cu/Fe, ат.% |
|-----------------------|------|------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | | Cu | Fe | S | |
| cp + tal+ bn, tal+ bn | cp | 24.22–25.43 | 24.71–26.42 | 49.36–49.86 | 1.03–0.92 |
| | | 33.40–34.86 | 29.76–32.02 | 34.34–34.48 | |
| | tal | 26.92–27.92 | 24.12–24.60 | 47.75–48.84 | 1.16–1.09 |
| | | 36.64–37.68 | 28.75–29.13 | 32.74–33.42 | |
| cp + cb | cp | 20.31–25.54 | 25.81–30.47 | 48.65–49.81 | 0.99–0.67 |
| | | 28.03–34.97 | 31.07–36.96 | 34.37–34.48 | |
| | cb | 17.34–19.32 | 31.75–33.13 | 48.93–49.53 | 0.61–0.52 |
| | | 23.92–26.78 | 38.70–40.17 | 34.22–34.46 | |
| cb + po | cb | 14.04–16.80 | 28.17–31.05 | 45.97–47.94 | 0.49–0.39 |
| | | 19.59–23.34 | 41.57–44.03 | 34.42–35.25 | |
| mh + bn | mh | 25.64–27.38 | 26.37–27.52 | 46.25–47.15 | 1.04–0.93 |
| | | 34.74–37.18 | 31.46–32.83 | 31.68–32.25 | |
| po + hc + bn | hc | 21.61–25.75 | 27.91–31.98 | 46.41–47.25 | 0.92–0.68 |
| | | 29.46–34.71 | 33.06–38.32 | 31.93–32.74 | |

Примечание. cb – изокубанит CuFe₂S₃, cp – халькопирит CuFeS₂, tal – талнахит Cu₃Fe₈S₁₆, mh – моихукит Cu₉Fe₉S₁₆, hc – хейкокит Cu₄Fe₅S₈, bn – борнит Cu₅FeS₄, ро – пирротин Fe_{1-x}S, x = 1–2 ат.%.

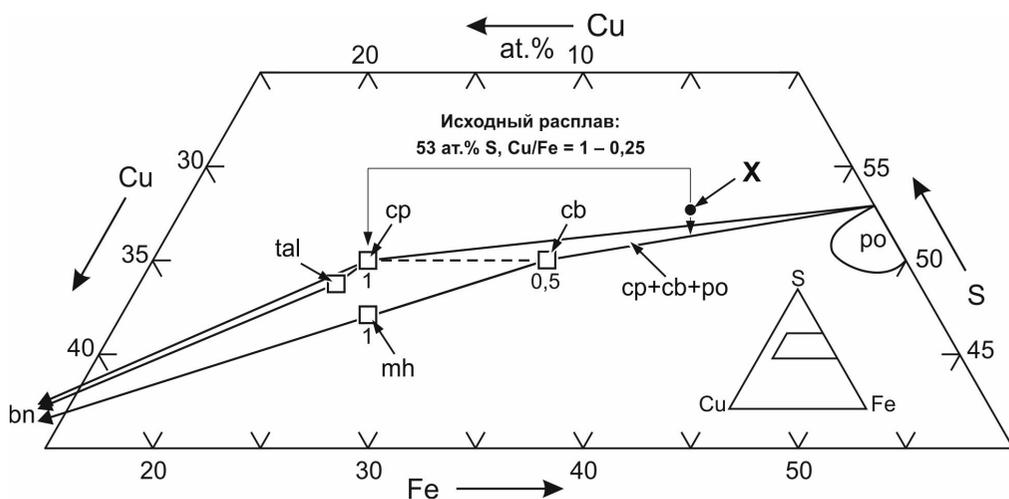


Рис. 2. Схема фазовых соотношений продуктов кристаллизации расплава 53 ат.% S, Cu/Fe = 1–0,25, охлажденного от 1100 °С и 5 ГПа.

□ – стехиометрические составы: халькопирита CuFeS_2 : 50 ат.% S, Cu/Fe = 1 (cp), кубанита CuFe_2S_3 : 50 ат.% S, Cu/Fe = 0,5 (cb), талнахита $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$: 49 ат.% S, Cu/Fe = 1,12 (tal) и моихукита $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$: 47 ат.% S, Cu/Fe = 1 (mh); bn – борнит Cu_5FeS_4 , po – пирротин Fe_{1-x}S , X – неизвестная фаза $\text{Fe}_4\text{CuS}_{5+x}$: 53 ат.% S, Cu/Fe = 0,25, синтезированная в ассоциации с борнитом из расплавов халькопиритового и моихукитового состава, закаленных от 1100 °С и 5 ГПа. Штриховыми линиями показан состав остаточного расплава (50 ат.% S, Cu/Fe = 1–0,5) после кристаллизации халькопирита кубанита и пирротина (cp + cb + po).

Fe = 1.03–0.67 и Cu/Fe = 0.61–0.39 соответственно (табл. 1), требуется выдержка ~ 10 суток при температуре, близкой к нижней температуре кристаллизации расплава (820 °С). При уменьшении времени выдержки составы халькопиритового и изокубанитового твердых растворов становятся ближе к стехиометрическим составам халькопирита CuFeS_2 : 50 ат.% S, Cu/Fe = 1, и кубанита CuFe_2S_3 : 50 ат.% S, Cu/Fe = 0.5. При кристаллизации без указанной выдержки из расплава халькопиритового состава кристаллизуются талнахит и борнит, из расплава кубанитового состава – моихукит и борнит, а из расплавов 50 ат.% S, $0.5 > \text{Cu/Fe} \geq 0.25$, – хейкокит $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ с борнитом и пирротин (рис. 1). Это свидетельствует о возможности кристаллизации фазовых ассоциаций с талнахитом и моихукитом при давлении, необходимым для кристаллизации кубанита.

Полученные результаты подтверждаются данными о халькопиритовом и моихукитовом составе образцов: 50 ат.% S, Cu/Fe = 1, и 47 ат.% S, Cu/Fe = 1, соответственно (рис. 2), закаленных от 1100 °С и 5 ГПа (Кравченко, Ненашева. 2017). В этих образцах в ассоциации с борнитом Cu_5FeS_4 была установлена новая неизвестная фаза $\text{X Fe}_4\text{CuS}_{5+x}$: 53 ат.% S, Cu/Fe = 0.25 (рис. 2). Ее состав равен сумме составов халькопирита, кубанита и пирротина: $2\text{Fe}_4\text{CuS}_{5+x} = \text{CuFeS}_2 + \text{CuFe}_2\text{S}_3 + 5\text{Fe}_{1-x}\text{S}$. Из этого следует, что кристаллизацией этих сульфидов за-

канчивается кристаллизация исходного расплава 53 ат.% S, Cu/Fe = 1–0.25, в кубанит-пирротиновой части системы и состав продуктов кристаллизации остаточного расплава 50 ат.% S, Cu/Fe = 1–0.5, (штриховая линия, рис. 2) определяется равновесиями халькопирит–борнит и кубанит–борнит. Таким образом, первичная кристаллизация халькопирита, кубанита и пирротина обуславливает образование талнахита с борнитом и моихукита с борнитом из остаточных расплавов соответственно халькопиритового и кубанитового состава. При этом, как видно на рис. 2, промежуточная между халькопиритом и кубанитом часть остаточного расплава 50 ат.% S, $1 > \text{Cu/Fe} > 0.5$, оказывается изолированной от закристаллизовавшихся сульфидов. Это согласуется с изложенными выше данными о необходимости более длительного охлаждения расплава для образования халькопиритового и изокубанитового твердых растворов. Составы синтезированных халькопиритового и изокубанитового твердых растворов близки к составам соответствующих твердых растворов, которые вместе с моносульфидным твердым раствором были обнаружены в вертикальных жилах, локализованных в нижнем экзоконтакте дифференцированного массива Норильск 1 (Дистлер и др., 1996). Это свидетельствует об их формировании в условиях длительного охлаждения изолированного расплава.

Данные об одновременной кристаллизации пентландита $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ с халькопиритом, кубанитом и пирротином из расплавов 50 ат.% S, $(\text{Cu,Ni})/\text{Fe} = 1-0.25$, в рудах норильских месторождений (Кравченко, Ненашева, 2015) и данные Куллеруда (Kullerud et al, 1966) о полной смесимости меди и никеля в соответствующей области расплавов системы Cu–Ni–S позволяют использовать результаты об условиях кристаллизации расплавов системы Cu–Fe–S для понимания условий образования норильских медно-никелевых руд, в том числе с пентландитом. Норильские пентландиты по составу: 47 ат.% S, $(\text{Ni,Cu})/(\text{Fe,Co}) = 0.59-1.34$ (табл. 2), являются никелистыми аналогами Cu–Fe-фаз из области промежуточного твердого раствора с содержанием серы 47 ат.%, в том числе моихукита и хейкокита (табл. 1), которые при давлении 0.13 Па кристаллизуются из расплавов 50 ат.% S, $\text{Cu}/\text{Fe} = 1-0.25$, охлажденных без дополнительной выдержки в процессе охлаждения (область серого цвета, рис. 1). Таким образом, после кристаллизации халькопирита, кубанита и пирротина из расплава 53 ат.% S, $(\text{Cu,Ni})/\text{Fe} = 1-0.25$ (рис. 3), состав максимально обогащенного никелем пентландита $(\text{Ni,Cu})/(\text{Fe,Co}) = 1.34$, как и состав талнахита, соответствует линии равновесия халькопирит–борнит. Составы пентландитов с близкими содержаниями никеля и железа близки к точке состава

моихукита на линии равновесия кубанит–борнит. Обогащенные железом пентландиты, $(\text{Ni,Cu})/(\text{Fe,Co}) = 0.59-0.92$ (табл. 2), являются никелистыми аналогами хейкокита ($\text{Cu}/\text{Fe} = 0.63-0.92$, табл. 1), который при давлении 0.13 Па кристаллизуется из расплавов 50 ат.% S, $0.5 > \text{Cu}/\text{Fe} \geq 0.25$ в ассоциации с борнитом и пирротином (рис. 1). Согласно результатам, изложенным выше, после кристаллизации халькопирита, кубанита и пирротина из расплава 53 ат.% S, $\text{Cu}/\text{Fe} = 1-0.25$, заканчивается кристаллизация Cu–Fe-фаз в кубанит-пирротиновой части системы (рис. 2). Таким образом, после кристаллизации халькопирита, кубанита и пирротина из соответствующего расплава с никелем: 53 ат.% S, $(\text{Cu,Ni})/\text{Fe} = 1-0.25$, из остаточного расплава 50 ат.% S, $0.5 > (\text{Cu,Ni})/\text{Fe} \geq 0.25$ (штриховая линия, рис. 3), в ассоциации с кубанитом и пирротином кристаллизуется пентландит. Таким образом, первичная кристаллизация халькопирита, кубанита и пирротина из расплава 53 ат.% S, $(\text{Cu,Ni})/\text{Fe} = 1-0.25$, определяет состав и условия образования не только ассоциаций изученных Cu–Fe-сульфидов, но и входящего в их состав пентландита. Полученные результаты согласуются с данными Китакадзе и Коматсусу об устойчивости пентландита при 870 °C в соответствующей области системы Ni–Fe–S (Kitakaze, Komatsu, <https://reseachgate.net/publication/343021914/>).

Таблица 2. Состав пентландита из руд норильских медно-никелевых месторождений

| № | Мас.% | | | | | | Ат.% | | | | | Ni,Cu/ Fe,Co |
|----|-------|------|-------|------|-------|--------|-------|------|-------|------|-------|-----------------|
| | Fe | Co | S | Cu | Ni | Σ | Fe | Co | S | Cu | Ni | |
| 1 | 40.70 | 0.90 | 31.50 | 0.10 | 25.80 | 99.00 | 33.65 | 0.71 | 45.29 | 0.06 | 20.29 | 0.59 |
| 2 | 37.66 | 0.03 | 32.90 | 0.09 | 28.30 | 98.98 | 30.88 | 0.00 | 47.00 | 0.06 | 22.06 | 0.72 |
| 3 | 36.78 | 0.36 | 33.14 | 1.92 | 27.66 | 99.86 | 29.94 | 0.29 | 47.01 | 1.35 | 21.41 | 0.75 |
| 4 | 36.49 | 0.33 | 33.21 | 1.32 | 28.40 | 99.75 | 29.71 | 0.25 | 47.09 | 0.95 | 22.00 | 0.77 |
| 5 | 35.89 | 0.00 | 33.27 | 0.08 | 29.95 | 99.19 | 29.29 | 0.00 | 47.36 | 0.06 | 23.29 | 0.80 |
| 6 | 35.54 | 0.50 | 33.50 | 0.85 | 29.43 | 99.82 | 28.87 | 0.39 | 47.40 | 0.61 | 22.74 | 0.80 |
| 7 | 33.11 | 1.07 | 32.34 | 0.03 | 31.48 | 98.03 | 27.49 | 0.84 | 46.78 | 0.02 | 24.87 | 0.88 |
| 8 | 31.60 | 1.00 | 32.5 | 0.00 | 34.6 | 99.90 | 25.88 | 0.76 | 46.36 | 0.00 | 27.00 | 1.01 |
| 9 | 30.60 | 1.40 | 32.00 | 0.00 | 35.10 | 99.10 | 25.12 | 1.71 | 45.76 | 0.00 | 27.41 | 1.02 |
| 10 | 31.03 | 0.59 | 33.30 | 0.08 | 35.10 | 100.10 | 25.22 | 0.45 | 47.14 | 0.60 | 27.13 | 1.06 |
| 11 | 29.70 | 1.70 | 33.00 | 0.00 | 35.5 | 99.70 | 24.24 | 1.29 | 46.88 | 0.00 | 27.59 | 1.08 |
| 12 | 30.19 | 0.50 | 32.88 | 0.04 | 35.37 | 98.98 | 24.82 | 0.39 | 47.09 | 0.03 | 27.67 | 1.10 |
| 13 | 29.76 | 0.51 | 33.08 | 0.07 | 35.63 | 99.05 | 24.43 | 0.39 | 47.30 | 0.05 | 27.83 | 1.12 |
| 14 | 30.00 | 0.60 | 32.40 | 0.00 | 37.60 | 100.60 | 24.47 | 0.47 | 45.94 | 0.00 | 29.12 | 1.16 |
| 15 | 27.86 | 0.36 | 32.46 | 0.29 | 37.05 | 98.02 | 23.18 | 0.29 | 47.00 | 0.24 | 29.29 | 1.25 |
| 16 | 27.12 | 0.35 | 32.75 | 0.13 | 38.70 | 99.05 | 22.35 | 0.29 | 0.47 | 0.11 | 30.29 | 1.34 |

Примечание. Анализы 4, 6, 7, 10, 12, 13 выполнены в работе (Кравченко, Ненашева, 2015), табл. 1; 2, 3, 5, 15, 16 – (Спиридонов, Гриценко, 2009), 1, 8, 9, 11, 14 – (Генкин и др., 1981).

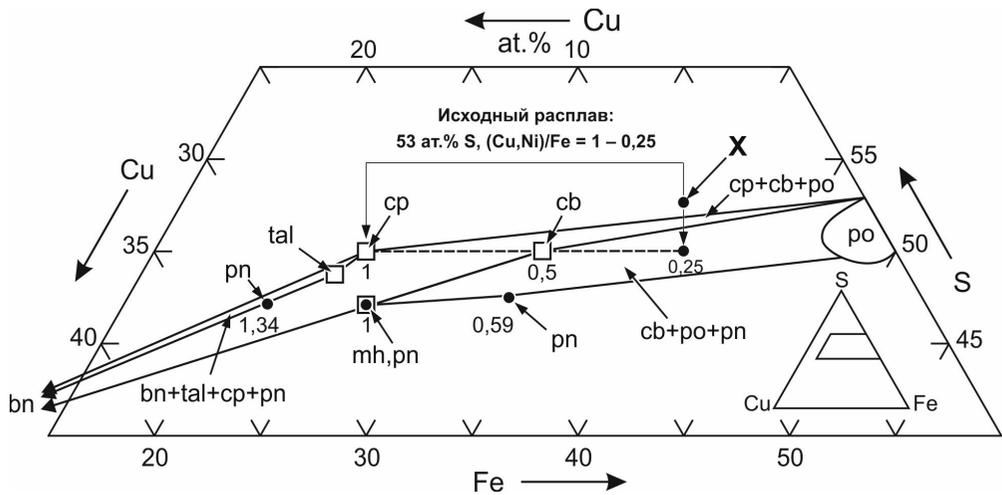


Рис. 3. Схема фазовых соотношений продуктов кристаллизации расплава 53 ат.% S, $(\text{Cu,Ni})/\text{Fe} = 1-0.25$, охлажденного от 1100 °C и 5 ГПа.

□ – стехиометрические составы: халькопирита CuFeS_2 : 50 ат.% S, $\text{Cu}/\text{Fe} = 1$ (cp), кубанита CuFe_2S_3 : 50 ат.% S, $\text{Cu}/\text{Fe} = 0.5$ (cb), талнахита $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ (tal) и моихукита $\text{Cu}_3\text{Fe}_9\text{S}_{16}$: 47 ат.% S, $\text{Cu}/\text{Fe} = 1$ (mh); bn – борнит Cu_5FeS_4 , po – пирротин Fe_{1-x}S , X – названная фаза $\text{Fe}_4\text{CuS}_{5+x}$: 53 ат.% S, $\text{Cu}/\text{Fe} = 0.25$, синтезированная в ассоциации с борнитом из расплавов халькопиритового и моихукитового состава, закаленных от 1100 °C и 5 ГПа, pn – пентландит $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$: 47 ат.% S, $\text{Ni}/\text{Fe} = 1.34-0.59$.

Штриховыми линиями показаны составы остаточных расплавов: 50 ат.% S, $(\text{Cu,Ni})/\text{Fe} = 1-0.5$ и 50 ат.% S, $0.5 > \text{Ni}/\text{Fe} \geq 0.25$, после кристаллизации халькопирита, кубанита и пирротина (cp + cb + po).

Согласно полученным результатам, ассоциации Cu–Ni–Fe-сульфидов, соответствующие составам норильских руд с пирротинном, кубанитом, халькопиритом, пентландитом, талнахитом и моихукитом, кристаллизуются из расплава 53 ат.% S, $(\text{Cu,Ni})/\text{Fe} = 1-0.25$, при температуре 1100–820 °C и падении давления от 5 ГПа. Это согласуется с данными о составах рассчитанных исходных расплавов для соответствующих ассоциаций Cu–Ni–Fe-сульфидов из включений в алмазе, оливинах и гранатах (Ефимова и др., 1983; Гаранин и др., 1988). Состав фазы X Fe_4CuS_5 , синтезированной из расплава, закаленного от 1100 °C и 5 ГПа, близок к составу Cu-фазы из включений в алмазе (табл. 3, Кравченко, Ненашева, 2017).

Установленные особенности кристаллизации расплавов в центральной части системы Cu–Fe–S согласуются с данными (Лихачев, 2019) о формировании рудоносных интрузий Норильского района в температурном интервале от 1150 до 850 °C и «предкристаллизационном разделении исходного сульфидного расплава на богатую железом («пирротинную») и богатую медью («халькопиритовую») жидкости».

Закключение

Результаты исследования продуктов кристаллизации расплавов в центральной части систе-

мы Cu–Fe–S свидетельствуют о возможности образования норильских медно-никелевых руд из расплава 53 ат.% S, $(\text{Cu,Ni})/\text{Fe} = 0.25-1$, при 1100–820 °C и падении давления от 5 ГПа. Первичная кристаллизация пирротина Fe_{1-x}S , кубанита CuFe_2S_3 и халькопирита CuFeS_2 обуславливает расхождение кристаллизующегося расплава 50 ат.% S, $(\text{Cu,Ni})/\text{Fe} = 0.25-1$, на никелевую: 50 ат.% S, $0.5 > \text{Ni}/\text{Fe} \geq 0.25$, и медно-никелевую: 50 ат.% S, $(\text{Cu,Ni})/\text{Fe} = 0.5-1$, составляющие. Из обогащенного никелем расплава в ассоциации с пирротинном и кубанитом кристаллизуется обогащенный железом пентландит $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$. Пентландит с близкими содержаниями железа и никеля, моихукит $\text{Cu}_3\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ и борнит Cu_5FeS_4 кристаллизуются из расплава 50 ат.% S, $(\text{Cu,Ni})/\text{Fe} = 0.5$, а обогащенный никелем пентландит, талнахит $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ и борнит – из расплава 50 ат.% S, $(\text{Cu,Ni})/\text{Fe} = 1$. Расплав 50 ат.% S, $1 > (\text{Cu,Ni})/\text{Fe} > 0.5$, изолируется от кристаллизующегося рудного тела с последующей кристаллизацией халькопиритового, изокубанитового и моносulfидного $(\text{Ni,Fe})\text{S}$ твердых растворов, для формирования которых необходима выдержка при температуре, близкой к нижней температуре кристаллизации расплава.

Работа выполнена в рамках государственного задания.

Список литературы:

Гаранин В.К., Крот А.Н., Кудрявцева Г.П. Сульфидные включения в минералах из кимберлитов. 1988. М: Издательство МГУ. Часть 1. 47 с. Часть 2. 175 с.

Дистлер В.В., Кулагов Э.А., Служеникин С.Ф., Лапутина И.П. Закаленные сульфидные твердые растворы в рудах Норильского месторождения // Геология рудных месторождений. 1996. Т. 38. № 1. С. 41–53.

Ефимова Э.С., Соболев Н.В., Поспелов Л.Н. Включения сульфидов в алмазах и особенности их парагенезиса // ЗВМО. 1983. Вып. 3. С. 300–310.

Кравченко Т.А. Экспериментальное исследование продуктов кристаллизации халькопиритового твердого раствора // Новые данные о минералах. 2011. Вып. 46. С. 86–92.

Кравченко Т.А., Ненашева С.Н., Нигматулина Е.Н. Новые данные о составе фаз в центральной части системы Cu-Fe-S // Новые данные о минералах. 2012. Вып. 47. С. 83–89.

Кравченко Т.А., Ненашева С.Н. Новые фазы в Cu-Ni рудах Норильских месторождений // Новые данные о минералах. 2015. Вып. 50. С. 82–89.

Кравченко Т.А., Ненашева С.Н. Особенности кристаллизации норильских медно-никелевых руд по данным экспериментального исследования системы Cu-Fe-S // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. 2017. № 4. С. 5–11.

Лихачев А.П. Специфические особенности норильских рудоносных интрузий, их природа и определяющее значение в открытии Pt-Cu-Ni месторождений // Отечественная геология. 2019. № 5. С. 36–52.

Ненашева С.Н., Кравченко Т.А. Особенности состава изокубанита и полиморфные модификации соединения CuFe_2S_3 // ЗВМО. 2014. № 5. С. 84–97 (Nenasheva S.N. Kravchenko T.A. Composition features of isocubanite and polymorphous modifications of CuFe_2S_3 compound // Geology of Ore Deposits. 2015. V. 57. No 7. P. 1–8).

Спиридонов Э.М., Гриценко Ю.Д. Эпигенетический низкоградный метаморфизм и Co-Ni-Sb-As минерализация в Норильском рудном поле. 2009. М.: Научный мир. 216 с.

Cabri L.J. New data on phase relations in the Cu-Fe-S System // Economic Geology. 1973. V. 68. P. 443–454.

Chandra U., Parthasarathy G., Sharma P. Synthetic cubanite CuFe_2S_3 : Pressure-induced transformation to isocubanite // Canadian Minerals. 2010. V. 48. No 5. P. 1137–1147.

Kitakaze A., Komatsu R. Phase relation of some sulfide systems-(5) Especially Fe-Ni-S system // <https://researchgate.net/publication/343021914/>.

Kullerud G., Yund R. A., Moh G.H. Phase relations in the Cu-Fe-S, Cu-Ni-S, and Fe-Ni-S systems // Economic Geology. Monograph. 1969. V. 4. P. 323–343.