

УДК 549.07: 549.351.12: 549.282.283

СУЛЬФИДЫ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В ПРОДУКТАХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu-Fe-S

Т.А. Кравченко

Институт геологии и минералогии СО РАН (ИГМ СО РАН), Новосибирск, tanyuk@igm.nsc.ru

Для понимания условий образования сульфидов платины и палладия в Cu-Fe рудах магматогенных Cu-Ni месторождений Норильского типа проведено экспериментальное моделирование их кристаллизации в процессе охлаждения расплавов центральной части системы Cu-Fe-S с примесями Pt и Pd (1 мас.%) от 1200 – 1100°C до комнатной температуры. Синтезированы сульфиды платины и палладия – аналоги природных минералов: маланита $\text{Cu}(\text{Pt},\text{Fe})_2\text{S}_4$, куперита PtS, высококита PdS, брэггита $(\text{Pt},\text{Pd})\text{S}$. Область их кристаллизации в изученной части системы Cu-Fe-S (50 ат.% S, Cu/Fe = 1.22–0.25 и 45 ат.% S, Cu/Fe = 1.44–0.69) соответствует области кристаллизации фазовых ассоциаций с халькопиритом CuFeS_2 (Cu/Fe = 0.99–0.67), изокубанитом CuFe_2S_3 (Cu/Fe = 0.61–0.48) и моихукитом $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ (Cu/Fe = 1–0.95). Линия равновесия борнит Cu_5FeS_4 – моихукит $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ – изокубанит CuFe_2S_3 разделяет области кристаллизации Pt-Pd сульфидов и Pt-Pd металлов.

В статье 2 таблицы, 1 рисунок, список литературы из 18 названий.

Ключевые слова: система Cu-Fe-S, платина, палладий, кристаллизация расплава, сульфиды платины, сульфиды палладия.

Введение

По обобщенным данным исследования минерального состава Норильских Cu-Ni руд, количество платины и палладия, приходящиеся на минералы этих металлов, возрастает по мере увеличения содержания меди в руде от пирротинового к кубанитовому и халькопиритовому типам (Додин, 2002). Основной гипотезой образования Pt-Pd минералов в магматических рудах Норильского типа является их кристаллизация из магматических флюидов после рудообразующих сульфидов (Генкин, 1968; Генкин и др., 1981; Дистлер и др., 1979; 1988; 1999). При этом все исследователи отмечают, что температура кристаллизации многих Pt-Pd минералов: изоферроплатины Pt_3Fe , рустенбургита Pt_3Sn , аттокита Pd_3Sn , куперита PtS, высококита PdS и других, выше, чем температура кристаллизации основных рудообразующих сульфидов: халькопирита и пирротина, и, следовательно, они могут кристаллизоваться непосредственно из магматического расплава. Поведение платины и палладия в процессе кристаллизации Cu-Fe сульфидного расплава изучено недостаточно. Во многом это связано с недостаточной изученностью системы Cu-Fe-S, центральная часть которой соответствует составам Норильских Cu-Fe сульфидных руд. Экспериментальные данные о формах нахождения платины и палладия в продуктах кристаллизации расплавов центральной части системы Cu-Fe-S при соответствующих фугитивностях серы и 600°C (Kravchenko, Fedorova, 1996; Kravchenko, Kolonin, 1998) согласуются с результатами исследований

Т.А. Евстигнеевой с соавторами по кристаллизации изоферроплатины и куперита в гидротермальных условиях (Евстигнеева и др., 1989; Evstigneeva, 1996). В фазовых ассоциациях системы Cu-Fe-S, как и в природных рудах, области кристаллизации Pt-Pd металлов и Pt-Pd сульфидов разобщены (Кравченко, 2009). Граница между этими областями не установлена. Целью данной работы является экспериментальное исследование области стабильности Pt-Pd сульфидов при кристаллизации расплавов центральной части системы Cu-Fe-S: 50 ат.% S, Cu/Fe = 1.22–0.43 и 45 ат.% S, Cu/Fe = 1.44. Предварительно были получены необходимые данные об особенностях формирования фазовых равновесий в центральной части системы Cu-Fe-S: 50 ат.% S, Cu/Fe = 1.22–0.25 и 45 ат.% S, Cu/Fe = 1.44–0.69 (см. рис. 1) и составах соответствующих фаз: халькопирита CuFeS_2 , изокубанита (кубический fcc кубанит) CuFe_2S_3 , талнахита $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$, моихукита $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ и кубического pc хейкокита $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ (Кравченко, 2011; Кравченко и др., 2012).

Методика эксперимента

В качестве исходных материалов были использованы: железо карбонильное А-2, медь ВЗ, сера ОСЧ, дополнительно обезвоженная плавлением в вакууме, металлические платина и палладий. Платину и палладий добавляли отдельно (по 1 мас.%) и совместно (по 0.5 мас.%) к навескам ранее синтезированных образцов, а также к Cu-Fe-S фазовым ассоциациям, синтезированным предварительно. Для расплавов, содержащих примеси Pt и Pd,

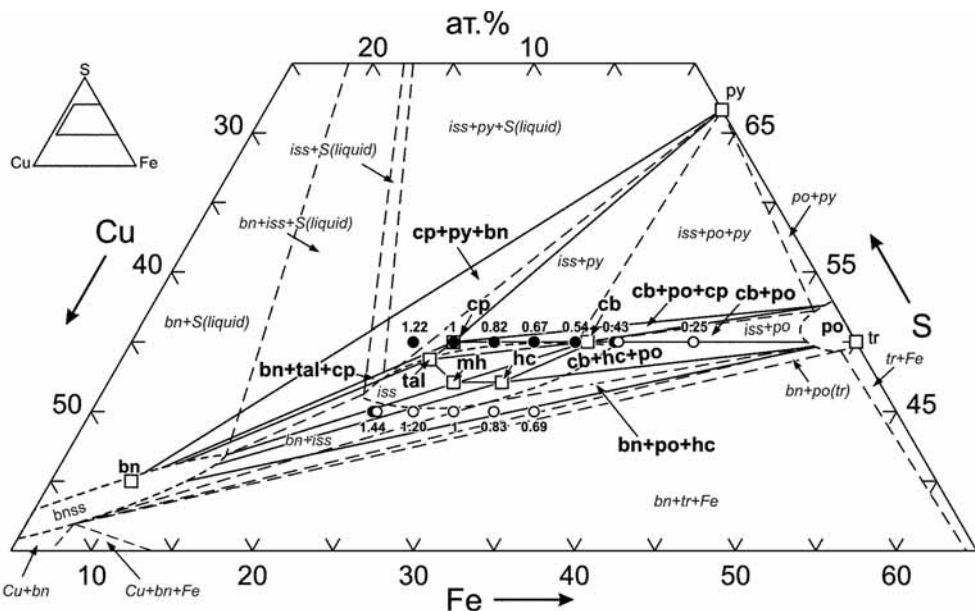


Рис. 1. Схема соотношений синтезированных фаз (сплошные линии, по Кравченко, 2011, 2012) в центральной части системы Cu-Fe-S при 600°C (штриховые линии, по Cabri, 1973). □ – Стехиометрические составы: халькопирита CuFeS_2 (cp), борнита $\text{Cu}_5\text{FeS}_{16}$ (bn), пирита FeS_2 (py), троилита FeS (tr), талнахита $\text{Cu}_5\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ (tal), кубанита $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ (cb), мошукита $\text{Cu}_4\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ (mh) и хейкокита $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ (hc). Области твердых растворов: халькопиритового – iss, борнитового – bnss и пиритинового – po. Исходные составы синтезированных образцов: 50 ат. % S, Cu/Fe = 1.22–0.25, 45 ат. % S, Cu/Fe = 1.44–0.69. ● – Pt-Pd сульфиды, ○ – Pt-Pd металлы.

использован такой же режим охлаждения, как и для расплавов без примесей. Синтез проводили в вакуумированных кварцевых ампулах методом охлаждения расплава от 1200–1150°C до комнатной температуры. Режимы охлаждения расплава были подобраны экспериментально с целью получения устойчивых при комнатной температуре фазовых равновесий (Кравченко, 2011; Кравченко и др., 2012; см. также рис. 1). После синтеза все продукты кристаллизации были изучены методами оптической микроскопии и рентгенографии. Полированные аншлифы готовились из половины каждого образца (сечение по центру вдоль вертикальной оси). Химический состав фаз и распределение примесей по всему объему образцов определяли микрозондовым анализом на микроанализаторе «Camebax-Micro» по универсальной программе RMA 96 (Лаврентьев, Усова, 1991). Анализ проводился по рентгеновским линиям: $\text{FeK}\alpha$, $\text{CuK}\alpha$, $\text{SK}\alpha$, $\text{PtM}\alpha$, $\text{PdL}\alpha$. В данном наборе наложения рентгеновских линий отсутствуют. Стандартами служили: CuFeS_2 , Pt и Pd. Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов 40 нА, угол отбора 40°, время счета 10 с на каждой аналитической линии, диаметр зонда 2–3 мкм. Погрешность определения всех компонентов находится в пределах 2 отн.%. Предел обнаружения эле-

ментов C_{\min} рассчитан по 2 δ -критерию при уровне значимости 99%. C_{\min} (в мас.%): Cu – 0.05; Fe – 0.03; S – 0.02; Pt – 0.06; Pd – 0.05.

Результаты

При изложении результатов исходные составы синтезированных образцов системы Cu-Fe-S и составы соответствующих Cu-Fe сульфидов, как и в предыдущих работах (Кравченко, 2011; Кравченко и др., 2012), выражены отношением Cu/Fe. Для обозначения синтезированных фаз использованы общепринятые названия их минеральных аналогов и обобщенные химические формулы, учитывающие те элементы, содержание которых в синтезированных фазах не меньше 5 ат.%. Структура синтетической фазы указывается в тех случаях, если она отличается от структуры соответствующего природного аналога. Синтезированные фазы хейкокитового состава $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ характеризуются кубической *pc* структурой, в отличие от природного ромбического хейкокита.

Обобщенные результаты форм нахождения платины, палладия и платины вместе с палладием в фазовых ассоциациях центральной части системы Cu-Fe-S (50 ат. % S, Cu/Fe = 1.22–0.25 и 45 ат. % S, Cu/Fe = 1.44–0.69) представлены на рисунке 1 и в

Таблица 1. Фазовый состав синтезированных продуктов кристаллизации Cu-Fe-S расплавов с примесями Pt (1 мас.%), Pd (1 мас.%) и Pt+Pd (по 0.5 мас.%)

Исходный состав Cu-Fe-S расплавов, ат.%, Cu/Fe			Продукты кристаллизации Cu-Fe-S расплавов с примесями Pt, Pd и Pt + Pd				
S	Cu	Fe	Cu/Fe	Cu-Fe-S	Pt	Pd	Pt + Pd
50	27.5–25	22.5–25	1.22–1	cp + bn + py	Cu(Fe,Pt)S ₄	PdS	Cu(Fe,Pt)S ₄ ; (Pt,Pd)S
	25–17.5	25–32.5	1–0.54	cp + icb, 0.61–0.52*	PtS	PdS	(Pt,Pd)S
	15	35	0.43 ₁	icb, 0.52–0.48*			
			0.43 ₂	mh + bn, 0.95*			
0.43 ₃			hc + bn, 0.90*				
45	32.5	22.5	1.44 ₁	mh + bn, 1.00*	PtS	(Pd,Cu) ₁₆ S ₇	Pt ₃ Fe; (Pd,Cu) ₁₆ S ₇
			1.44 ₂	mh + bn, 0.95*	Pt ₃ Fe		Pt ₃ Fe; (Pd,Cu) ₁₆ S ₇
	30–25	25–30	1.20–0.83	hc+bn, hc+bn+po, 0.90–0.68*	Pt ₃ Fe	Pd(Cu,Fe)	Pd(Cu,Fe)

Примечание: bn – борнит Cu_5FeS_4 ; py – пирит FeS_2 ; po – пирротин $Fe_{1-x}S$; cp – халькопирит $CuFeS_2$ ($Cu/Fe = 0.99 - 0.67$); icb – изокубанит $CuFe_2S_3$ ($Cu/Fe = 0.61 - 0.39$); mh – моихукит $Cu_9Fe_9S_{16}$ ($Cu/Fe = 1.04 - 0.93$); hc – хейкокит $Cu_5Fe_5S_9$ ($Cu/Fe = 0.90 - 0.68$). $Cu(Pt,Fe)S_4$ – маланит, PdS – висоцкит, PtS – куперит, (Pt,Pd)S – брэггит, $(Pd,Cu)_{16}S_7$ – неназванный сульфид палладия, Pt₃Fe – изоферроплатина, Pd(Cu,Fe) – неназванный металид палладия. * – Cu/Fe изокубанита, моихукита или хейкокита. Составы фаз, полученные ранее (Кравченко и др., 2012), показаны в таблице курсивом.

таблице 1. На рисунке черными кружками обозначены составы образцов с исследованными в данной работе Pt-Pd сульфидами, а белыми – с Pt-Pd металидами, изученными раньше (Кравченко, 2009). Составы фаз из области Pt-Pd металидов, полученные ранее, но необходимые при обсуждении результатов, показаны в таблице 1 курсивом. Платина и палладий не входят в состав синтезированных фаз системы Cu-Fe-S. Как видно из таблицы 1, при кристаллизации расплавов с примесями платины и палладия образуются те же фазы, что и при кристаллизации расплавов, содержащих примеси только платины или только палладия. Из Pt-содержащих расплавов в образцах состава 50 ат.% S, Cu/Fe = 1.22 – 1 в ассоциации халькопирит + борнит + пирит синтезирован маланит $Cu(Pt,Fe)_2S_4$, из Pd-содержащих – куперит PtS, из Pt- и Pd-содержащих – маланит и брэггит (Pt,Pd)S. В образцах с составом 50 ат.% S, Cu/Fe = 1 – 0.54 в ассоциациях с халькопиритом и изокубанитом (Cu/Fe = 0.61 – 0.52) синтезированы куперит, висоцкит PdS и брэггит из расплавов с примесями Pt, Pd и Pt + Pd соответственно. Изокубанит разного состава и разные ассоциации Cu-Fe сульфидов синтезированы в образцах состава 50 ат.% S, Cu/Fe = 0.43 (см. строки 0.43₁, 0.43₂ и 0.43₃ в табл. 1). Это объясняется особенностями кристаллизации изокубанита и связанными с ним особенностями формирования фазовых равновесий при кристаллизации расплавов центральной части системы Cu-Fe-S. При увеличении скорости охлаждения расплава область обогащенного железом (Cu/Fe = 0.5) изокубанита $CuFe_2S_3$, как и область обогащенного железом халькопирита $CuFeS_2$ (Кравченко и др.,

2012), уменьшается. В образцах с 50 ат.% S, Cu/Fe = 0.43₁, охлажденных из расплава с разной скоростью, синтезирован изокубанит (Cu/Fe = 0.52 – 0.48), состав которого близок стехиометрическому составу $CuFe_2S_3$ (Cu/Fe = 0.5) и соответствует линии равновесия борнит Cu_5FeS_4 (bn) – моихукит $Cu_9Fe_9S_{16}$ (mh) – изокубанит $CuFe_2S_3$ (cb) (см. рис. 1). Состав моихукита Cu/Fe = 1.04 – 0.93, соответствующий данному равновесию, также близок стехиометрическому составу (Cu/Fe = 1). Кроме того, при увеличении скорости охлаждения расплава фазовые ассоциации изокубанита с халькопиритом и пирротинном (см. рис. 1) сменяются фазовыми ассоциациями моихукита и хейкокита с борнитом и пирротинном. В образцах 0.43₁ с составом 50 ат.% S и Cu/Fe = 0.43 в ассоциации с изокубанитом (Cu/Fe = 0.52 – 0.48) и в образцах 0.43₂ того же состава, но в ассоциации с моихукитом (Cu/Fe = 0.95) и борнитом синтезированы такие же Pt-Pd сульфиды (куперит, висоцкит и брэггит), что и в образцах 50 ат.% S, Cu/Fe = 1 – 0.54. В образцах 0.43₃ с составом 50 ат.% S и Cu/Fe = 0.43 в ассоциации хейкокит (Cu/Fe = 0.90) + борнит синтезированы изоферроплатина Pt₃Fe и (Pd,Cu)₁₆S₇ – обогащенный медью аналог неназванного сульфида палладия Pd₁₆S₇ в системе Pd-S, который кристаллизуется при 639°C (Taylor, 1985). В образцах состава 45 ат.% S, Cu/Fe = 1.44 в ассоциации моихукит + борнит с моихукитом (Cu/Fe = 1) синтезированы куперит, (Pd,Cu)₁₆S₇ и брэггит, а с моихукитом (Cu/Fe = 0.95) – изоферроплатина и (Pd,Cu)₁₆S₇. Таким образом, Pt-Pd сульфиды синтезированы из расплавов 50 ат.% S, Cu/Fe = 1.22 – 0.43 в ассоциациях с халькопиритом и

Таблица 2. Состав продуктов кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S с примесями Pt и Pd

Исходный состав: S, ат.%, Cu/Fe. Примеси	Фазы	Состав фаз, ат.% / мас.%					Сумма, мас.%
		Cu	Fe	Pt	Pd	S	
50, 1.22-1	cp	24.59	25.90	0.00	0.00	49.11	99.80
		33.93	31.41	0.00	0.00	34.48	
	bn	48.70	10.38	0.00	0.00	40.92	99.63
		61.81	11.60	0.00	0.00	26.22	
	py	0.37	33.26	0.00	0.00	66.37	99.45
		0.59	46.08	0.00	0.00	52.78	
Pt + Pd (по 0.5 мас.%)	Cu(Pt,Fe)S ₄ *	15.21	11.20	17.40	0.00	56.19	100.17
		14.26	9.23	50.09	0.00	26.59	
Pt + Pd -//-	(Pd,Pt)S**	1.18	0.55	13.59	35.43	49.25	101.90
		0.94	0.39	33.33	47.39	19.85	
Pt + Pd -//-	PdS**	1.17	0.54	0.00	49.14	49.15	99.73
		1.08	0.44	0.00	75.46	22.75	
50, 0.82	cp	23.77	26.91	0.00	0.00	49.32	99.83
		32.82	32.66	0.00	0.00	34.35	
Pt (1 мас.%)	PtS	1.54	1.00	49.39	0.00	48.07	100.30
		0.87	0.49	85.30	0.00	13.64	
Pd (1 мас.%)	PdS	0.36	0.22	0.01	50.72	48.69	99.68
		0.33	0.18	0.04	76.89	22.24	
Pt + Pd (по 0.5 мас.%)	(Pt,Pd)S*	2.13	2.16	44.72	5.40	45.59	99.04
		1.22	1.09	78.42	5.17	13.14	
Pt + Pd -//-	(Pd,Pt)S**	1.34	1.10	5.84	43.38	48.34	101.53
		1.16	0.87	15.52	62.85	21.13	
50, 0.67	cp	22.89	27.50	0.00	0.00	49.61	99.50
		31.00	33.36	0.00	0.00	34.54	
cb	PdS	18.15	32.48	0.00	0.00	49.37	99.40
		25.20	39.62	0.00	0.00	34.58	
Pt + Pd (по 0.5 мас.%)	PtS*	1.25	1.13	49.70	2.02	45.90	99.27
		0.69	0.54	83.51	1.85	12.67	
Pt + Pd -//-	PdS**	0.14	0.15	0.54	49.61	49.56	100.35
		0.12	1.12	1.49	75.42	22.20	
50, 0.54	cp + cb	22.12	28.73	0.00	0.00	49.15	98.96
		30.34	34.62	0.00	0.00	34.00	
Pt (1 мас.%)	PtS	0.99	0.64	50.74	0.00	47.63	100.36
		0.55	0.31	86.20	0.00	13.30	
Pt + Pd (по 0.5 мас.%)	(Pt,Pd)S*	1.93	3.06	44.11	6.50	44.40	99.60
		1.11	1.54	77.62	6.22	12.84	
Pt + Pd -//-	PdS**	0.42	0.68	0.06	49.62	49.21	99.33
		0.38	0.54	0.18	75.84	22.66	
50, 0.43 ₁	cb	16.33	34.07	0.00	0.00	49.60	99.80
		22.86	41.91	0.00	0.00	35.03	
Pt + Pd (по 0.5 мас.%)	(Pt,Pd)S*	1.22	1.92	45.88	5.33	45.65	99.75
		0.70	0.96	79.94	5.07	13.08	
Pt + Pd -//-	PdS**	0.29	0.52	0.04	50.32	48.83	99.73
		0.26	0.42	0.11	76.56	22.38	
50, 0.43 ₂	mh	25.84	27.18	0.00	0.00	46.98	99.02
		34.84	32.22	0.00	0.00	31.96	
Cu/Fe = 0.95	bn	46.37	13.55	0.00	0.00	40.08	99.29
		58.65	15.06	0.00	0.00	25.58	
Pt + Pd (по 0.5 мас.%)	(Pt,Pd)S*	0.52	0.78	47.64	4.16	46.90	100.17
		0.29	0.38	82.27	3.92	13.31	
Pt + Pd -//-	PdS**	0.35	0.48	0.11	49.48	49.58	99.15
		0.32	0.38	0.29	75.40	22.76	
50, 0.43 ₃	hc	24.96	27.78	0.00	0.00	47.26	98.80
		33.68	32.94	0.00	0.00	32.18	
Cu/Fe = 0.90	bn	46.37	13.55	0.00	0.00	40.08	99.29
		13.55	15.06	0.00	0.00	25.58	
Pt + Pd (по 0.5 мас.%)	Pt ₃ Fe	2.07	28.14	68.01	1.34	0.44	99.62
		0.86	10.35	87.38	0.94	0.09	
Pt + Pd -//-	(Pd,Cu) ₁₆ S ₇	12.21	4.31	0.00	53.50	29.98	98.76
		9.98	3.10	0.00	73.30	12.38	
1.44 ₁	mh	26.94	27.00	0.00	0.00	46.06	99.47
		36.26	31.94	0.00	0.00	31.27	
Cu/Fe = 1	bn	46.19	12.92	0.00	0.00	40.89	99.92
		59.04	14.51	0.00	0.00	26.37	
Pt + Pd (по 0.5 мас.%)	PtS	8.30	0.98	45.45	2.84	42.43	99.23
		4.71	0.49	79.18	2.70	12.15	
Pt + Pd -//-	(Pd,Cu) ₁₆ S ₇	17.02	0.97	0.00	52.67	29.34	99.91
		14.07	0.70	0.00	72.90	12.24	
1.44 ₂	mh	25.86	27.20	0.00	0.00	46.94	98.76
		34.78	32.14	0.00	0.00	31.84	
Cu/Fe = 0.95	bn	47.10	13.40	0.00	0.00	39.50	99.62
		59.542	14.18	0.00	0.00	25.19	
Pt + Pd (по 0.5 мас.%)	Pt ₃ Fe	2.38	27.18	69.10	0.82	0.52	99.64
		0.99	9.92	88.04	0.58	0.11	
Pt + Pd -//-	(Pd,Cu) ₁₆ S ₇	15.71	0.30	0.00	54.70	29.29	101.24
		13.00	0.22	0.00	75.80	12.22	

Примечание: cp – халькопирит CuFeS₂; bn – борнит Cu₃FeS₄; py – пирит FeS₂; cb – изокубанит Cu₂FeS₃; mh – мошукит Cu₂FeS₃; hc – хейкокит Cu₂FeS₃; Cu(Pt,Fe)S₄ – маланит, PdS – высокоцит, PtS – куперит, (Pt,Pd)S – брэггит; (Pd,Cu)₁₆S₇ – незаванный сульфид палладия, Pt₃Fe – изоферроплатина. * – центральная часть зональных зерен, ** – краевая часть зональных зерен.

изокубанитом ($\text{Cu/Fe} = 0.61 - 0.48$) и из расплава 45 ат.% S, $\text{Cu/Fe} = 1.44$ в ассоциации с моихукитом ($\text{Cu/Fe} = 1 - 0.95$) и борнитом.

Характерные составы синтезированных в данной работе продуктов кристаллизации Cu-Fe-S расплавов с примесями сульфидов платины и палладия представлены в таблице 2. При кристаллизации из расплавов, содержащих примеси Pt и Pd, кристаллизуются сульфиды платины и палладия: маланит, куперит и висоцкит в виде отдельных зерен, а также в виде зональных выделений (табл. 2). При этом маланит и куперит образуют центральные части зерен, а висоцкит — краевые. Для синтезированных Pt-Pd фаз характерны такие же особенности кристаллизации и фазовые взаимоотношения с сульфидами центральной части системы Cu-Fe-S, как и для Pt-Pd и Ag-Au фаз, синтезированных и подробно описанных раньше (Кравченко, Нигматулина, 2009; Кравченко, 2009). А именно: кристаллизация наиболее крупных зерен на поверхности и в пустотах (трещинах) синтезированных образцов, неравномерное развитие кристаллических граней, разные формы выделений в одном образце, зональные образования, неравномерное распределение элементов в пределах одного зерна, а также включения Cu-Fe сульфидов в пустотах и трещинах зерен. Перечисленные выше особенности являются типичными для непосредственной кристаллизации Pt-Pd и Au-Ag фаз из расплава менее тугоплавких Cu-Fe сульфидов, содержащих примеси Pt, Pd, Au, Ag. Подобные особенности кристаллизации минералов в природных рудах считаются признаками их формирования после рудообразующих сульфидов.

Обсуждение результатов

Как видно из таблицы 1, сульфид палладия $(\text{Pd,Cu})_{16}\text{S}_7$, синтезирован с изоферроплатиной или куперитом и брэггитом в образцах, составы которых (50 ат.% S, $\text{Cu/Fe} = 0.43$ и 45 ат.% S, $\text{Cu/Fe} = 1.44$) являются переходными от области кристаллизации Pt-Pd сульфидов к области кристаллизации Pt-Pd металлов. Точка состава 45 ат.% S, $\text{Cu/Fe} = 1.44$ расположена на линии равновесия борнит (bn) — моихукит (mh) — изокубанит (cb) (см. рис. 1). В образце с 45 ат.% S, $\text{Cu/Fe} = 1.44$, Pt-Pd сульфиды синтезированы с моихукитом стехиометрического состава $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ ($\text{Cu/Fe} = 1$). Состав 50 ат.% S, $\text{Cu/Fe} = 0.43$ соответствует крайнему обогащенному железом члену халькопиритового твердого раствора кубической fcc структуры (iss на рисун-

ке; Cabri, 1973). Природные аналоги кубического fcc твердого раствора (Caye *et al.*, 1988) названы изокубанитами, в отличие от природного кубанита стехиометрического состава CuFe_2S_3 ($\text{Cu/Fe} = 0.5$), характеризующегося ромбической структурой. Состав синтетического изокубанита (Кравченко и др. 2012) близок к составу его природного аналога и изменяется в пределах $\text{Cu/Fe} = 0.61 - 0.39$. При этом изокубанит, обогащенный медью ($\text{Cu/Fe} = 0.61 - 0.52$), кристаллизуется из расплава в ассоциациях с халькопиритом, а обогащенный железом ($\text{Cu/Fe} = 0.49 - 0.39$) — в ассоциациях с пирротинном и хейкокитом. Как указывалось выше, в ассоциации с Pt-Pd сульфидами (образец 0.43₁, табл. 1) образуется изокубанит, состав которого ($\text{Cu/Fe} = 52 - 0.48$) близок к стехиометрическому составу CuFe_2S_3 и соответствует линии равновесия борнит — моихукит — изокубанит. Ранее было установлено (Кравченко, 2009), из расплава с 50 ат.% S, $\text{Cu/Fe} = 0.25$ в ассоциации изокубанит ($\text{Cu/Fe} = 0.43$) + пирротин кристаллизуются Pt_3Fe и Pd_3Fe , а в ассоциациях хейкокит + борнит и хейкокит + борнит + пирротин (табл. 1) — Pt-Pd металлы: Pt_3Fe и $\text{Pd}(\text{Cu,Fe})$. Таким образом, линия равновесия борнит Cu_3FeS_4 — моихукит $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ — изокубанит CuFe_2S_3 разделяет области кристаллизации Pt-Pd сульфидов: маланита, куперита, висоцкита, брэггита и Pt-Pd металлов: Pt_3Fe и $\text{Pd}(\text{Cu,Fe})$.

Согласно полученным результатам (табл. 1, 2), в образцах 0.43₂ состава 50 ат.% S, $\text{Cu/Fe} = 0.43$ синтезированы Pt-Pd сульфиды (куперит PtS, висоцкит PdS и брэггит (Pt,Pd)S) в ассоциации с борнитом и моихукитом. В образцах же 1.44₂ состава 45 ат.% S, $\text{Cu/Fe} = 1.44$ с борнитом и моихукитом синтезированы изоферроплатина и сульфид $(\text{Pd,Cu})_{16}\text{S}_7$, которые, кроме этого, синтезированы в образцах 0.43₃ с составом 50 ат.% S, $\text{Cu/Fe} = 0.43$ в ассоциации с хейкокитом и борнитом. Это свидетельствует о том, что формы нахождения платины и палладия в изученных продуктах кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S определяются составом исходного расплава. Они не зависят от изменения состава фазовых ассоциаций: изокубанит → моихукит + борнит и изокубанит + пирротин → хейкокит + борнит, которые связаны с разной скоростью охлаждения расплава.

Выводы

1. Область кристаллизации сульфидов платины и палладия — аналогов природных

минералов, маланита $\text{Cu}(\text{Pt},\text{Fe})_2\text{S}_4$, куперита PtS, высокоцита PdS и брэггита $(\text{Pt},\text{Pd})\text{S}$, в продуктах кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S с составом: 50 ат.% S, $\text{Cu}/\text{Fe} = 1.22-0.25$ и 45 ат.% S, $\text{Cu}/\text{Fe} = 1.44-0.69$ с примесями Pt и Pd (1 мас.%) – соответствует области кристаллизации фазовых ассоциаций с халькопиритом CuFeS_2 ($\text{Cu}/\text{Fe} = 0.99-0.67$), изокубанитом CuFe_2S_3 ($\text{Cu}/\text{Fe} = 0.61-48$) и моихукитом $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ ($\text{Cu}/\text{Fe} = 1-0.95$). Линия равновесия борнит Cu_3FeS_4 – моихукит $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ – изокубанит CuFe_2S_3 разделяет области кристаллизации Pt-Pd сульфидов и Pt-Pd металлов.

2. Для синтезированных Pt-Pd сульфидов в ассоциациях с менее тугоплавкими сульфидными центральной части системы Cu-Fe-S характерны такие же формы выделения и фазовые соотношения, как и для соответствующих природных минералов. Это свидетельствует о возможности непосредственной кристаллизации маланита, куперита, высокоцита и брэггита из Pt-Pd-содержащих Cu-Fe-S расплавов Норильского типа до рудообразующих сульфидов – изокубанита, халькопирита и моихукита.

Литература

- Генкин А.Д. Минералы платиновых металлов и их ассоциации в медно-никелевых рудах Норильского месторождения. М.: Наука. **1968**. 106 с.
- Генкин А. Д., Дистлер В. В., Гладышев Г. Д. и др. Сульфидные медно-никелевые руды Норильских месторождений. М.: Наука. **1981**. 233 с.
- Дистлер В.В., Смирнов А. В., Гроховская Т. Л. и др. Стратификация, скрытая расслоенность дифференцированных трапповых интрузий и условия образования сульфидного оруденения // Условия образования магматических рудных месторождений. М: Наука. **1979**. С. 211 – 269.
- Дистлер В.В., Гроховская Т.Л., Евстигнеева Т.Л. и др. Петрология сульфидного магматического рудообразования. М.: Наука. **1988**. 232 с.
- Дистлер В.В., Служеникин С.Ф., Кабри Л.Дж. и др. Платиновые руды Норильских расслоенных интрузивов: соотношение магматического и флюидного концентрирования благородных металлов // Геология рудных месторождений. **1999**. Т. 41. № 3. С. 241 – 265.
- Догин Д.А. Металлогения Таймыро-Норильского региона. СПб: Наука. **2002**. 822 с.
- Евстигнеева Т.Л., Некрасов И.Я., Лапутина И.П. Фазовые взаимоотношения в системе Pt-Fe-S-O // Докл. АН СССР. **1989**. Т. 308. № 2. С. 440 – 444.
- Кравченко Т.А. Образование Pt-Pd-Sn металлов в процессе кристаллизации Cu-Fe сульфидного расплава // Новые данные о минералах. **2009**. Вып. 44. С. 66 – 73.
- 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., Нигматулина Е.Н. Экспериментальное исследование поведения золота и серебра в процессе кристаллизации Cu-Fe сульфидного расплава // Новые данные о минералах. **2009**. Вып. 44. С. 56 – 65.
- Лаврентьев Ю.Г., Усова А.В. Программный комплекс РМА-89 для количественного рентгеноспектрального микроанализа на микрозонде Camebax Микро // Журн. аналит. химии. **1991**. Т. 46. Вып. 1. С. 67 – 75.
- Cabri L.J. New data on phase relations in the Cu-Fe-S System // Econ. Geol. **1973**. V. 68. P. 443 – 454.
- Caye R., Cervelet B., Cesbron F., et al. Isocubanite, a new definition of the cubic polymorph of cubanite CuFe_2S_3 // Miner. Mag. **1988**. V. 52. P. 509 – 514.
- Evstigneeva T.L. Synthesis of platinum-group minerals under hydrothermal conditions // Europ. Jour. of Miner. **1996**. No 8. P. 546 – 549.
- Kravchenko T.A., Fedorova Zh.N. The behaviour of platinum and palladium in the Cu-Fe-S system (experimental data) // Experiment in Geosciences. **1996**. No 1. P. 53 – 54.
- Kravchenko T.A., Kolonin G.R. Stabel forms platinum, palladium and rhodium in the phase associations of Cu-Fe-S system at 600°C, experimental study // Abstracts, 8th International platinum symposium. Rustenburg, South Africa. **1998**. P. 183 – 184.
- Taylor J.R. Phase relations and thermodynamic properties of the Pd-S system // Met. Trans. **1985**. V. 16B. No 1. P. 143 – 148.