

УДК 549.07: 549.351.12.: 549.282.283

НОВЫЕ ДАННЫЕ О СОСТАВЕ ФАЗ В ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ СИСТЕМЫ Cu-Fe-S

Т.А. Кравченко

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

С.Н. Ненашева

Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана, РАН, Москва, nenashevasn@mail.ru

Е.Н. Нигматулина

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

Для определения особенностей формирования в процессе магматической кристаллизации фазовых равновесий с халькопиритом CuFeS_2 , изокубанитом (кубическим *fcc* кубанитом) CuFe_2S_3 , талнахитом $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$, моихукитом $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ и хейкокитом $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ изучены составы фаз центральной части системы Cu-Fe-S: 45–50 ат.% S, Cu/Fe = 1.44–0.25. Синтезированные фазы имеют переменный состав. Установленные в них интервалы составов (по отношению Cu/Fe) для тетрагонального халькопирита (1.03–0.67), изокубанита (0.61–0.39) и кубического *pc* хейкокита (0.92–0.68) значительно отличаются от отношений Cu/Fe в формах соответствующих минералов. Состав моихукита с Cu/Fe = 1.04–0.93 лежит на линии равновесия борнит – моихукит – кубанит, которая разделяет области халькопиритовых и хейкокитовых фазовых ассоциаций. Область кристаллизации обогащенного железом халькопирита (Cu/Fe = 0.99–0.67) уменьшается при увеличении скорости охлаждения расплава. Халькопиритовый твердый раствор (Cu/Fe = 1.03–0.67) кристаллизуется в кубической *pc* форме из расплавов с содержанием серы < 48 ат.% S.

В статье 1 рисунок, 3 таблицы, список литературы из 17 названий.

Ключевые слова: система Cu-Fe-S, халькопиритовый твердый раствор, изокубанит CuFe_2S_3 , талнахит $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$, моихукит $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$, хейкокит $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$, кристаллизация расплава.

Введение

К центральной части системы Cu-Fe-S относятся халькопирит CuFeS_2 , кубанит CuFe_2S_3 , талнахит $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$, моихукит $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ и хейкокит $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$. Все они характеризуются переменным составом, но пределы изменения их состава не установлены, что затрудняет диагностику этих минералов и определение условий формирования соответствующих минеральных ассоциаций в сульфидных рудах. Данная работа является продолжением исследования центральной части системы Cu-Fe-S (Кравченко, 2011) по определению состава устойчивых фаз – аналогов природных минералов, и условий их равновесной кристаллизации в процессе охлаждения расплава. Авторами были дополнительно изучены и обобщены результаты многочисленных экспериментов по синтезу фазовых ассоциаций центральной части системы Cu-Fe-S, некоторые из которых представлены в публикациях о поведении золота, серебра и элементов платиновой группы при кристаллизации расплавов исследуемого состава (Кравченко, 2009; Кравченко, Нигматулина, 2009). Это позволило уточнить области составов синтезированных фаз и дополнить схему устойчивых при комнатной температуре фазовых соотношений для центральной части системы Cu-Fe-S равновесиями талнахит – моихукит и моихукит – хейкокит (рис. 1).

Кроме этого, изучены составы халькопирита и кубанита в образцах из коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана Российской академии наук.

Методика

В качестве компонентов для синтеза образцов использовали железо карбонильное А-2, медь ВЗ и серу ОСЧ (дополнительно обезвоженную плавлением в вакууме). Синтез проводили в вакуумированных кварцевых ампулах методом охлаждения расплава. Режимы охлаждения расплава были подобраны экспериментально с целью получения устойчивых при комнатной температуре фазовых равновесий и оценки фазового состава системы при разных температурах. Все использованные режимы синтеза сводятся к следующему: нагрев и выдержка (до 12 часов) при 1100–1200°C, охлаждение и выдержка (до 10 суток) при 1000, 900, 850 или 800°C, быстрое (по 50° в час) или медленное (по 60°C в сутки) охлаждение и выдержка при 400, 350 или 300°C (от нескольких часов до 6 месяцев), охлаждение до комнатной температуры с выключенной печью на воздухе или в холодной воде. После синтеза проводился отжиг представительной части синтезированных образцов при 600°C (до 2 месяцев) и при 800°C (до месяца).

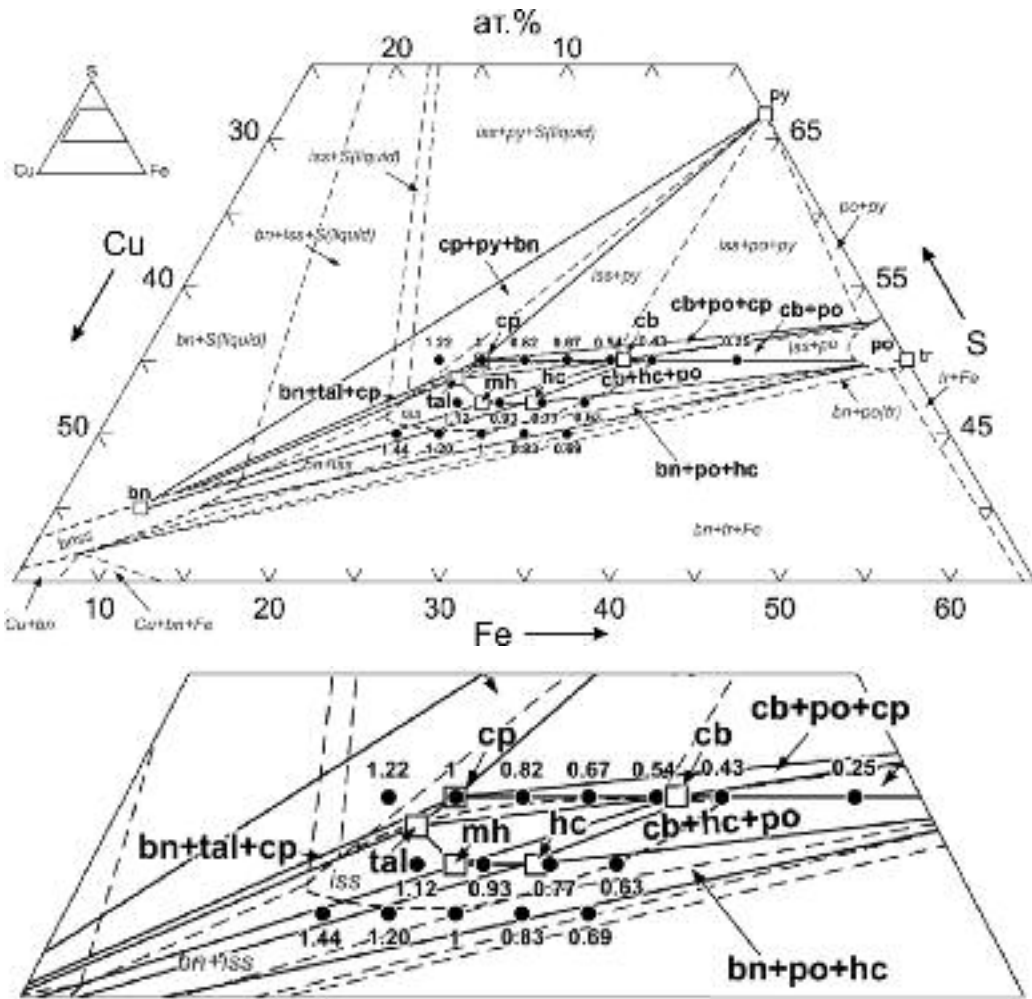


Рис. 1. Фазовые взаимоотношения синтезированных фаз (сплошные линии – наши данные) на схеме центральной части системы Cu-Fe-S при 600°С (штриховые линии – Cabri, 1973). а – общий вид схемы, б – увеличенный фрагмент центральной части. ● – исходные составы (обозначены на рисунке как отношение Cu/Fe) синтезированных 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. Области халькопиритового (iss), борнитового (bnss) и пирротинового (po) твердых растворов. □ – Стехиометрические составы: халькопирита CuFeS_2 (cp), борнита Cu_3FeS_4 (bn), пирита FeS_2 (py), троилита FeS , талнахита $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ (tal), кубанита CuFe_2S_3 (cb), моухукита $\text{Cu}_9\text{Fe}_7\text{S}_{16}$ (mh) и хейкокита $\text{Cu}_4\text{Fe}_3\text{S}_8$ (hc). Внизу приведен фрагмент диаграммы в области составов халькопирита, кубанита, талнахита, моухукита, хейкокита.

Синтезированные образцы были изучены методами оптической микроскопии и рентгенографии. Химический состав фаз определен микрозондовым анализом на микроанализаторе Camebax-Micro. В качестве стандарта использован халькопирит 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 отн.%. Предел обнаружения элементов C_{\min} рассчитан по 2 δ -критерию при уровне значи-

мости 99%. C_{\min} (мас. %): Cu 0.04–0.05, Fe 0.03, S 0.01–0.02. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3.

Результаты и их обсуждение

Для синтезированных в данной работе фаз используются названия природных минералов соответствующего состава с указанием структуры синтетической фазы, если она отличается от структуры природного аналога. Например, структура природного хейкокита ромбическая, а синтетическая фаза

хейкокитового состава характеризуется кубической рс структурой.

Обобщенные результаты синтеза и исследования фазового состава центральной части системы Cu-Fe-S: 45–50 ат.% S, Cu/Fe = 1.44–0.25 представлены на рисунке и в таблице 1. Ассоциации халькопирит + борнит + пирит (ср + bn + py) с халькопиритом такого же состава, как в ассоциации талнахит + борнит + халькопирит; изокубанит + пирротин $Fe_{1-x}S$ (cb + po) с изокубанитом такого же состава, как и в ассоциации изокубанит + хейкоцит + пирротин (cb + hc + po), но с более сернистым пирротинном, и ассоциация халькопирит + изокубанит + пирротин (ср + cb + po) с изокубанитом и халькопиритом стехиометрического состава и обогащенным серой пирротинном не представлены в табл. 1. Как видно из таблицы 1, все синтезированные фазы имеют переменный состав, а установленные в них содержания серы близки к формульным соотношениям: для изокубанита $CuFe_2S_3$ –

50 ат.% S, Cu/Fe = 0.5, халькопирита $CuFeS_2$ – 50 ат.% S, Cu/Fe = 1, талнахита $Cu_3Fe_8S_{16}$ – 49 ат.% S, Cu/Fe = 1.06; моихукита $Cu_9Fe_9S_{16}$ – 47 ат.% S, Cu/Fe = 1 и хейкокиита $Cu_4Fe_5S_8$ – 47 ат.% S, Cu/Fe = 0.8. Значительные отклонения установлены в содержании металлов. В связи с этим, отношение меди и железа (Cu/Fe) выбрано в качестве показателя состава исследуемых фаз. Как было установлено раньше (Кравченко, 2011), синтезированные фазовые ассоциации делятся по составу на халькопиритовую и хейкокитовую группы. Области кристаллизации выделенных групп фазовых ассоциаций разделяет линия равновесия борнит – моихукит – кубанит (рисунк). Фазовые ассоциации с халькопиритом характеризуются структурами распада халькопирит + талнахит и халькопирит + кубанит, а их состав зависит от режима охлаждения расплава.

Фазовые ассоциации с халькопиритом. Основные вопросы по выяснению особенностей формирования фазовых равновесий

Таблица 1. Состав синтезированных фаз

| Исходный состав: | | | | | | | |
|--------------------------|--------------------|------|---|-------------|-------------|-----------|--|
| S, Cu, Fe, ат. % | Фазовая ассоциация | Фазы | Интервалы составов синтезированных фаз (первая строка – ат.%, вторая – мас.%) | | | | |
| Cu/Fe* | | | Cu | Fe | S | Cu/Fe* | |
| 50; 25–17.5; 25–32.5 | cb + ср | cb | 17.34–19.32 | 31.75–33.13 | 48.93–49.53 | 0.61–0.52 | |
| 1–0.54 | | ср | 23.92–26.78 | 38.70–40.17 | 34.22–34.46 | | |
| | | | 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 | | |
| 50; 27.5–25; 22.5–25 | cb + ср | ср | 24.22–25.43 | 24.71–26.42 | 49.36–49.86 | 1.03–0.92 | |
| 1.22–1 | + tal | | 33.40–34.86 | 29.76–32.02 | 34.34–34.48 | | |
| | ср + tal | tal | 26.92–27.92 | 24.12–24.60 | 47.75–48.84 | 1.16–1.09 | |
| | + bn | | 36.64–37.68 | 28.75–29.13 | 32.74–33.42 | | |
| 47; 28–25.5; 25–27.5 | mh + bn | mh | 25.64–27.38 | 26.37–27.52 | 46.25–47.15 | 1.04–0.93 | |
| 1.12–0.93 | | | 34.74–37.18 | 31.46–32.83 | 31.68–32.25 | | |
| 45; 32.5; 22.5 | | | | | | | |
| 1.44 | | | | | | | |
| 50; 15–10; 35–40 | cb + po | cb | 14.04–16.80 | 34.06–35.90 | 49.13–50.06 | 0.49–0.39 | |
| 0.43–0.25 | + hc | | 19.59–23.34 | 41.57–44.03 | 34.42–35.25 | | |
| | | hc | 21.01–25.35 | 28.17–31.05 | 45.97–47.94 | 0.90–0.68 | |
| | | | 30.65–34.34 | 33.74–36.17 | 31.43–32.91 | | |
| 47; 25.5–20.5; 27.5–32.5 | po + hc | hc | 21.61–25.75 | 27.91–31.98 | 46.41–47.25 | 0.92–0.68 | |
| 0.93–0.63 | + bn | | 29.46–34.71 | 33.06–38.32 | 31.93–32.74 | | |
| 45; 30–22.5; 25–32.5 | | | | | | | |
| 1.20–0.69 | | | | | | | |

Примечание: * – отношение Cu/Fe рассчитано по ат. %. cb – изокубанит $CuFe_2S_3$; 50 ат. % S, Cu/Fe = 0.5; ср – халькопирит $CuFeS_2$; 50 ат. % S, Cu/Fe = 1; tal – талнахит $Cu_3Fe_8S_{16}$; 49 ат. % S, Cu/Fe = 1.12; mh – моихукит $Cu_9Fe_9S_{16}$; 47 ат. % S, Cu/Fe = 1; hc – хейкокиит $Cu_4Fe_5S_8$; 47 ат. % S, Cu/Fe = 0.8. Халькопирит в ассоциации с кубанитом (ср+cb) синтезирован с выдержкой при 850°C–800°C в процессе охлаждения, халькопирит в ассоциации с кубанитом и талнахитом (ср+cb+tal) синтезирован без выдержки при 850°C–800°C в процессе охлаждения.

при кристаллизации расплавов в исследуемой области системы Cu-Fe-S связаны с областью кристаллизации халькопирит-содержащих ассоциаций. Это определяется сложностью синтеза равновесных ассоциаций сульфидов в узкой области составов по содержанию серы, а также трудностями диагностики состава фаз, образующих структуру распада халькопирит + изокубанит, для которой установлены значительные отличия состава синтезированных фаз от стехиометрических составов соответствующих минералов (табл. 1). При содержании серы 50 ат.% в интервале $1 \geq \text{Cu/Fe} > 0.67$ кристаллизуется гомогенный халькопирит, а в интервале $0.67 \geq \text{Cu/Fe} > 0.5$ халькопирит и изокубанит образуют структуру распада (рис. 1). Только в образцах с исходным составом 50 ат.% S, $\text{Cu/Fe} = 1 - 0.82$, быстро охлажденных (по 50° в час) до комнатной температуры или до 300°C и затем до комнатной температуры с выключенной печью, халькопирит содержит редкие и мелкие зерна обогащенного медью изокубанита ($\text{Cu/Fe} = 0.62$) в виде структуры распада. В этих же образцах, закаленных после отжига при 600°C , синтезирован гомогенный халькопирит. Составы фаз и фазовые соотношения в отдельных образцах, а также описание рентгенограмм смесей халькопирита с изокубанитом и талнахитом представлены в наших предыдущих публикациях (Кравченко, Нигматулина, 2009; Кравченко, 2011).

Основные из установленных различий состава халькопирита и кубанита связаны с режимом охлаждения в интервале $1000 - 800^\circ\text{C}$, а также с выдержкой при температуре, близкой к нижней температуре кристаллизации расплава в исследуемой области системы ($\approx 850^\circ\text{C}$). В образцах, охлажденных с выдержкой при $850^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$, в процессе охлаждения расплава, обогащенный медью изокубанит ($\text{Cu/Fe} = 0.61 - 0.52$) кристаллизуется с халькопиритом ($\text{Cu/Fe} = 0.99 - 0.67$), обогащенным железом (рис. 1, табл. 1). При этом в образцах, охлажденных быстро до $1000, 900 - 850$ или 800°C , кристаллизуется халькопирит с отношением Cu/Fe, лежащим в интервалах $1 - 0.67, 1 - 0.78$ или $1 - 0.93$ соответственно. Таким образом, при увеличении скорости охлаждения расплава в интервале $1000 - 800^\circ\text{C}$ область кристаллизации обогащенного железом халькопирита уменьшается. В образцах, охлажденных без выдержки при $850^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$, (рис. 1) обогащенный медью изокубанит ($\text{Cu/Fe} = 0.61 - 0.52$) кристаллизуется с талнахитом ($\text{Cu/Fe} =$

$1.16 - 1.09$) и халькопиритом ($\text{Cu/Fe} = 1.03 - 0.92$).

Таким образом, установленные отношения Cu/Fe тетрагонального халькопирита изменяются в пределах $1.03 - 0.67$, а обогащенного медью изокубанита — $0.61 - 0.52$.

Полученные результаты подтверждают экспериментальные данные (Yund, Kullerud, 1966; Sugaki *et al.*, 1975; и др.) о переменном составе халькопирита. Состав синтезированного в данной работе максимально железистого халькопирита с $\text{Cu/Fe} = 0.67$, то есть 20 ат.% Cu и 30 ат.% Fe соответствует составу максимально железистого *iss* при 800°C по сечению системы Cu-Fe-S 50 ат.% S (Tsujiura, Kitakaze, 2004).

Состав природных халькопирита и кубанита. Целью исследования природных минералов был поиск аналогов для синтезированных в данной работе фаз. Составы исследованных природных образцов халькопирита ($\text{Cu/Fe} = 0.99 - 1.03$) и кубанита ($\text{Cu/Fe} = 0.50$) близки к их стехиометрическим составам (табл. 2). В некоторых образцах из Норильских месторождений присутствует высокосернистый (до 53.6 ат.% S) пирротин (табл. 2, ан. 6, 8). Это свидетельствует о кристаллизации пирротина при высоком содержании серы. Образец 8, кроме того, состоит из халькопирита, кубанита, по составу близких к стехиометрическим составам, что соответствует ассоциации $\text{sp} + \text{cb} + \text{po}$ (рис. 1), образующейся при содержаниях серы больше 50 ат.%.

Фазовые ассоциации с моихукитом. Состав моихукита с $\text{Cu/Fe} = 1.04 - 0.93$ находится на линии равновесия борнит (bn) — моихукит (mh) — кубанит (cb), которая разделяет области халькопиритовых и хейкокитовых фазовых ассоциаций.

Фазовые ассоциации с кубическим *pc* хейкокитом. Кубическая *pc* структура установлена для синтезированных в настоящей работе фаз состава: 46–48 ат.% S, $\text{Cu/Fe} = 1 - 0.68$. Это согласуется с экспериментальными данными о кристаллизации кубических *pc* фаз в исследуемой области системы при 600°C (Sabri, 1973) и кристаллизации устойчивых при комнатной температуре кубических фаз при содержаниях серы на 2–2.5 ат.% меньше чем 50 ат.% (Лихачев, 1973). В ассоциации с пирротинном и обогащенным железом изокубанитом ($\text{Cu/Fe} = 0.49 - 0.39$) кристаллизуется кубический *pc* хейкокит с $\text{Cu/Fe} = 0.90 - 0.68$, а в ассоциации с пирротинном и борнитом — хейкокит с $\text{Cu/Fe} = 0.92 - 0.68$ (табл. 1). Отношение Cu/Fe в составе моихукита и хейкокита, если условно рассматри-

Таблица 2. Составы халькопирита CuFeS_2 , кубанита CuFe_2S_3 и пирротина Fe_{1-x}S из образцов коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН

| № ан. | № образца | мас.% | | | Сумма*, | ат.% | | | Минерал | Cu/Fe** |
|-------|-----------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|---------|---------|
| | | Cu | Fe | S | мас.% | Cu | Fe | S | | |
| 1 | 59501 | 34.16 | 30.35 | 35.36 | 99.90 | 24.61 | 24.88 | 50.49 | ср | 0.99 |
| 2 | 68992 | 33.62 | 30.51 | 35.14 | 99.40 | 24.84 | 25.14 | 50.42 | ср | 0.99 |
| 3 | 69010 | 34.58 | 30.10 | 34.95 | 99.55 | 25.07 | 24.91 | 49.99 | ср | 1.01 |
| 4 | 69024 | 34.33 | 30.35 | 35.03 | 99.79 | 24.81 | 24.95 | 50.18 | ср | 1.00 |
| 5 | 59021 | 34.49 | 30.44 | 34.89 | 99.83 | 24.94 | 25.04 | 50.00 | ср | 1.00 |
| 6 | 76412 | 34.58 | 30.24 | 35.15 | 99.99 | 24.94 | 24.81 | 50.24 | ср | 1.00 |
| | | 0.04 | 59.68 | 39.90 | 100.03 | 0.03 | 46.04 | 53.63 | po | |
| 7 | б/N-1 | 34.50 | 30.50 | 34.51 | 99.65 | 25.04 | 25.20 | 49.65 | ср | 0.99 |
| | | 23.44 | 40.77 | 34.93 | 99.16 | 16.86 | 33.35 | 49.78 | сб | 0.50 |
| 8 | б/N-2 | 34.29 | 30.38 | 35.05 | 99.72 | 24.79 | 24.99 | 50.22 | ср | 0.99 |
| | | 23.15 | 40.87 | 35.91 | 99.95 | 16.44 | 33.02 | 50.53 | сб | 0.50 |
| | | 0.02 | 61.23 | 38.89 | 100.22 | 0.01 | 47.44 | 52.49 | po | |
| 9 | 55252 | 34.41 | 29.73 | 34.91 | 99.06 | 25.04 | 24.61 | 50.34 | ср | 1.01 |
| | | 50417 | 34.48 | 29.46 | 34.71 | 98.67 | 25.20 | 24.50 | 50.28 | ср |
| 11 | 27897 | 34.66 | 29.92 | 35.10 | 99.69 | 25.06 | 24.62 | 50.31 | ср | 1.02 |
| 12 | 58653 | 34.44 | 29.74 | 34.97 | 99.15 | 25.03 | 24.59 | 50.38 | ср | 1.02 |

Примечание: * – в анализах примеси Co и Ni: халькопирит (ср) – Co 0.00–0.02 мас. %, 0.00–0.02 ат. %; Ni 0.14 мас. %, 0.17 ат. %; кубанит (сб) – (Ni 0.02–0.28 мас. %, 0.01–0.22 ат. %; пирротин (po) – Co 0.01–0.02 мас. %, 0.00–0.02 ат. %; Ni 0.07–0.39 мас. %, 0.06–0.29 ат. %; ** – отношение Cu/Fe рассчитано по ат. %.

1–8 – Норильские месторождения (Россия); 9 – Баджираевка (Читинская область, Россия); 10 – Хемта (Магаданская область, Россия); 11 – Корнуолл (Англия); 12 – Гуанси, Шу-Му (Китай).

вать области их составов как единую область, изменяется в пределах 1.04–0.68 при содержании серы 46–48 ат.%. Это близко к отношению Cu/Fe в составе халькопирита (1.03–0.67), содержащего 49–50 ат.% серы (рис. 1, табл. 1). Из этого следует, что при содержании серы < 48 ат.% халькопиритовый твердый раствор кристаллизуется в кубической *pc* форме.

Полученные результаты согласуются с литературными данными по составам соответствующих природных минералов (табл. 3). Изохалькопиритом в таблице 3, как и в работе Фардуста (Фардуст и др., 2005), назван халькопирит, для которого установлена кубическая *pc* структура (Филимонова и др., 1974) или предполагается кубическая *fcc* структура (Missack *et al.*, 1989; Фардуст и др., 2005). Как видно из таблицы 3, составы всех образцов изохалькопирита относятся к обогащенной железом области составов халькопиритового твердого раствора. Кубический *pc* халькопирит из медно-никелевых руд Норильских месторождений находится в тесных сростаниях с талнахитом и моихукитом (Филимонова и др., 1974). Его состав (табл. 3) отличается от состава синтезированного в данной работе халькопиритового твердого раствора в ассоциации с талнахитом и изокубанитом (Cu/Fe

= 1.03–0.92) меньшим содержанием (≈ 2 ат.%) серы и соответствует ассоциации талнахит – кубанит – моихукит. Это подтверждает представленные выше результаты о кристаллизации халькопирита в кубической *pc* форме при содержаниях серы меньше, чем 48 ат.%. Состав изохалькопирита из гидротермального поля Рейнбоу соответствует составу синтезированного в данной работе обогащенного железом тетрагонального халькопирита с $1 \geq \text{Cu/Fe} > 0.67$, охлажденно-го с разной скоростью (в воде от 800°C и 600°C и по 50° в час от 850°C, табл. 3). Как видно из таблицы 3, центральные части ламелей из структур распада халькопирита и изохалькопирита обогащены железом по сравнению с их краевой частью (Missack *et al.*, 1989; Фардуст и др., 2005). Это согласуется с последовательностью кристаллизации халькопиритового твердого раствора от обогащенного железом халькопирита до его обогащенных медью разновидностей.

Выводы

1. Отношения металлов (Cu/Fe) для тетрагонального халькопирита (1.03–0.67), изокубанита (0.61–0.39) и кубического *pc* хейкокинта (0.92–0.68) значительно отличаются от со-

Таблица 3. Состав синтезированных в данной работе фаз и их природных аналогов, по литературным данным

| Фазы | Состав фаз, мас.% | | | Источник |
|---|-------------------|---------------|---------------|------------------------------|
| | Cu | Fe | S | |
| Изокубанит в ассоциации с халькопиритом | 23.92 – 26.78 | 38.70 – 40.17 | 34.22 – 34.46 | Данная работа |
| Изокубанит в ассоциации с хейкокитом | 19.59 – 23.34 | 41.57 – 44.03 | 34.42 – 35.25 | Данная работа |
| | 22.23 | 41.98 | 35.79 | Missacket <i>al.</i> , 1989 |
| | 19.25 – 23.40 | 37.60 – 43.80 | 34.30 – 37.52 | Мозгова и др., 1995; 2002 |
| | 18.10 – 24.94 | 34.46 – 41.73 | 34.20 – 36.70 | Дистлер и др., 1996 |
| Халькопирит в ассоциации с кубанитом | 28.03 – 34.97 | 31.07 – 36.96 | 34.37 – 34.48 | Данная работа |
| Халькопирит в ассоциации с кубанитом и талнахитом | 33.40 – 34.86 | 29.76 – 32.02 | 34.34 – 34.48 | |
| Халькопирит * | 31.79 | 34.49 | 33.41 | |
| Халькопирит** | 31.74 | 33.02 | 34.07 | |
| Халькопирит*** | 33.49 | 31.57 | 34.80 | |
| Халькопирит | 30.2 – 32.0 | 33.2 – 34.9 | 33.8 – 35.7 | Карпенков и др., 1974 |
| | 26.54 – 31.37 | 31.98 – 36.56 | 33.74 – 35.66 | Дистлер и др., 1996 |
| Ламели из структур распада (первая строка – центр зерна, вторая – край зерна) | 31.23 – 34.17 | 27.87 – 32.36 | 35.06 – 36.03 | Фардуст и др., 2005 |
| | 32.63 – 33.21 | 31.42 – 31.85 | 34.98 – 35.64 | |
| Изохалькопирит | 33.1 – 35.3 | 31.4 – 32.4 | 33.2 – 34.1 | Филимонова и др., 1974 |
| Халькопирит | 34.04 | 32.20 | 33.87 | Missack <i>et al.</i> , 1989 |
| Ламели из структур распада (первая строка – центр зерна, вторая – край зерна) | 31.69 | 34.51 | 33.85 | |
| | 33.08 | 32.81 | 33.88 | |
| Моихукит | 34.74 – 36.26 | 31.94 – 32.34 | 31.97 – 32.25 | Данная работа |
| | 34.87 – 36.71 | 31.38 – 32.40 | 31.93 – 33.29 | Sabri, Hall, 1972 |
| | 35.3 – 36.2 | 31.4 – 31.9 | 32.1 – 32.9 | Филимонова и др., 1974 |
| Хейкокит | 30.65 – 34.71 | 33.06 – 38.32 | 31.43 – 32.91 | Данная работа |
| | 31.83 – 32.55 | 34.64 – 35.46 | 31.94 – 32.86 | Sabri, Hall, 1972 |
| Талнахит | 36.64 – 37.68 | 28.75 – 29.13 | 32.74 – 33.42 | Данная работа |
| | 36.5 – 8.6 | 29.5 – 32.0 | 31.0 – 32.0 | Будько, Кулагов, 1963 |
| | 36.86 – 37.36 | 28.79 – 29.47 | 33.06 – 33.84 | Sabri, Hall, 1972 |
| | 36.8 | 29.8 | 34.0 | Филимонова и др., 1974 |

Примечание: * – закален от 800°C; ** – закален от 600°C; *** – охлажден со скоростью по 50°C в час от 850°C.

отношений этих металлов в формулах соответствующих минералов. Область кристаллизации обогащенного железом халькопирита ($Cu/Fe = 0.99 - 0.67$) уменьшается при увеличении скорости охлаждения расплава. Халькопиритовый твердый раствор ($Cu/Fe = 1.03 - 0.67$) кристаллизуется в кубической *pc* форме из расплавов с содержанием серы < 48 ат.%. Состав моихукита ($Cu/Fe = 1.04 - 0.93$) находится на линии равновесия борнит – моихукит – изокубанит, которая разделяет области халькопиритовых и хейкокитовых фазовых ассоциаций.

2. Формирование фазовых равновесий центральной части системы $Cu-Fe-S$: 45 – 50 ат.% S, $Cu/Fe = 1.44 - 0.25$, определяется исходным составом и скоростью охлаждения расплава. Из расплавов, содержащих 50 ат.% S, кристаллизуются ассоциации: пирротин $Fe_{1-x}S$ + обогащенный железом изокубанит ($Cu/Fe = 0.49 - 0.39$) и обогащенный медью изокубанит ($Cu/Fe = 0.61 - 0.52$) + обогащенный железом халькопирит ($Cu/Fe = 0.99 - 0.67$). При уменьшении содержания серы происходит изменение состава фазовых ассоциаций (рис. 1): ассоциация обогащен-

ного железом изокубанита с пирротином сменяется ассоциацией хейкокита (Cu/Fe = 0.92–0.68) с пирротином и борнитом, а ассоциация обогащенного медью изокубанита с халькопиритом – ассоциациями моихукита (Cu/Fe = 1.04–0.93) с борнитом и талнахита (Cu/Fe = 1.16–1.09) с халькопиритом (Cu/Fe = 1.03–0.92) и борнитом.

Литература

- Будько И.А., Кулагов Э.А. Природный кубический халькопирит // Докл. АН СССР. **1963**. Т. 152. № 2. С. 408–410.
- Дистлер В.В., Кулагов Э.А., Служеникин С.Ф., Лапутина И.П. Закаленные сульфидные твердые растворы в рудах Норильского месторождения // Геол. рудн. месторожд. **1996**. Т. 38. № 1. С. 41–53.
- Карпенков А.М., Митенков Г.А., Рудашевский Н.С., Соколова Н.Г., Шишкин Н.Н. Обогащенная железом разновидность халькопирита // Зап. ВМО. **1974**. Ч. 103. Вып. 5. С. 601–605.
- 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., 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.
- Лихачев А.П. Экспериментальное исследование парагенезисов системы Cu-Fe-S // Минералы и парагенезисы минералов рудных месторождений. Л.: Наука. **1973**. С. 3–19.
- Мозгова Н.Н., Ненашева С.Н., Борогаев Ю.С., Цепин А.И. Область состава и особенности изоморфизма изокубанита // Геохимия. **1995**. № 4. С. 533–551.
- Мозгова Н.Н., Борогаев Ю.С., Габлина И.Ф., Черкашев Г.А., Степанова Т.В., Жирнов Е.А. Изокубанит из сульфидных руд гидротермального поля Рейнбоу (Срединно-Атлантический хребет, 36°14' с.ш.) // Зап. РМО. **2002**. Ч. 131. Вып. 5. С. 61–69.
- Фаргуст Ф., Мозгова Н.Н. Борогаев Ю.С., Органова Н.И., Левицкая Л.А. Легко окисляющийся халькопирит из черных курильщиков гидротермального поля Рейнбоу // Новые данные о минералах. **2005**. Вып. 40. С. 44–50.
- Филимонова А.А., Муравьева И.В., Евстигнеева Т.Л. Минералы группы халькопирита в медно-никелевых рудах норильских месторождений // Геол. рудн. месторожд. **1974**. Т. 16. № 5. С. 36–46.
- Cabri L.J. New data on phase relations in the Cu-Fe-S System // Econ. Geol. **1973**. V. 68. N. 4. P. 443–454.
- Cabri L.J., Hall S. Mooihoekite and haycockite, two new copper-iron sulfides, and their relationship to chalcopyrite and talnakhite // Am. Miner. **1972**. V. 57. N. 5–6. P. 689–708.
- Missack E., Stoffers P., El Goresy A. Mineralogy, parageneses, and phase relations of copper-iron sulfides in the Atlantis II deep, Red Sea // Miner. Deposit. **1989**. V. 24. N. 1. P. 82–91.
- Sugaki A., Shima H., Kitakaze A., Harada H. Isothermal phase relations in the system Cu-Fe-S under hydrothermal conditions at 350°C and 300°C // Econ. Geol. **1975**. V. 70. N. 4. P. 806–823.
- Tsujmura T., Kitakaze A. New phase relations in the Cu-Fe-S system at 800°C; constraint of fractional crystallization of sulfide liquid // N. Jb. Miner. Mh. **2004**. N. 10. P. 433–444.
- Yund R. A., Kullerud G. Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system // Jour. Petrology. **1966**. V. 7. N. 3. P. 454–488.