



Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.016+544.014+550.44+549.31+549.27+549.28

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12449>

Поведение основных элементов и примесей при направленной кристаллизации расплава Fe-Ni-Cu-S-(Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Ag, Au)

Е. Ф. Сиянкова ✉, К. А. Кох

ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Пр-т Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090, Российская Федерация

Аннотация

Система Cu-Fe-Ni-S является уникальной по количеству кристаллических фаз с разнообразным сочетанием свойств, что делает ее актуальной для поискового материаловедения. Фазы этой системы слагают типичные ассоциации массивных зональных сульфидных Cu-Ni руд, богатые медью зоны которых характеризуются высокими содержаниями благородных металлов. Поэтому эта система является одной из важнейших для геохимии сульфидов и для металлургии меди и никеля. Существует дефицит количественной информации о равновесных коэффициентах распределения макрокомпонентов и поведении примесей при кристаллизации твердых растворов в области диаграммы плавкости, отвечающей природным рудам или промежуточным продуктам металлургических производств. Поэтому целью работы является получение новых данных о фазовой диаграмме системы Cu-Fe-Ni-S и о формах выделения благородных металлов (Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Ag, Au) в процессе фракционной кристаллизации расплава, имитирующего зональные богатые медью руды платино-медно-никелевых сульфидных месторождений.

Проведена квазиравновесная направленная кристаллизация расплава состава (ат. %): Fe 29.20, Ni 5.85, Cu 17.60, S 47, Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Ag и Au по 0.05 каждого компонента. Полученный образец исследовали методами оптической и сканирующей электронной микроскопии, энерго-дисперсионной спектроскопии (СЭМ/ЭДС) и рентгенофазового анализа. Метод дифференциального термического анализа (ДТА) использован для определения температур ликвидуса вдоль пути кристаллизации.

Распределение макрокомпонентов по длине цилиндрического слитка показало, что он состоит из пяти первичных зон. Первичные фазы и фазовые ассоциации кристаллизовались из расплава в последовательности: mss / mss + iss / iss / iss + bnss / bnss + pnss, где mss – моносльфидный твердый раствор $(Fe_xNi_{1-x})S_{1.5y}$, iss – промежуточный твердый раствор $(Cu,Fe)S_{1-x}$, bnss – борнитовый твердый раствор $Cu_{5+3x}Fe_{1+x}S_{4+3y}$, pnss – пентландитовый твердый раствор $(Fe_xNi_{1-x})_8S_8$. Это свидетельствует о сложном строении диаграммы плавкости в изученной области. Определены температуры кристаллизации mss и iss. Установлен новый тип вторичной (фазовой) зональности, образовавшейся в результате субсолидных превращений первичных фаз, который может присутствовать в Cu-Ni сульфидных рудах. Определено, что примеси могут растворяться в основных сульфидных фазах, образовывать самостоятельные микрофазы в сульфидной матрице или присутствовать в виде твердых растворов в этих микрофазах. Выявлено, что главными концентраторами Pd являются pn и sug. Ir, Rh и Ru распределяются между mss и pn, а Ag предпочитает bnss. Большинство примесей благородных металлов образуют включения в виде самостоятельных микрофаз: RuS_2 , Pt_3Fe , сплава на основе золота Au^* , Pt-Fe-Au сплава, $CuIr_2S_4$ самородного Ag. Результаты работы показали, что поведение макрокомпонентов можно описать с помощью коэффициентов распределения, а поведение микрокомпонентов строго не соответствует классической теории фракционной кристаллизации многокомпонентных расплавов с примесями.

Ключевые слова: система Cu-Fe-Ni-S, фазовые равновесия, благородные металлы, направленная кристаллизация, ДТА

Источник финансирования: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по государственному заданию Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН № 122041400237-8 и № 122041400031-2.

Благодарности: Исследования методами порошковой рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и энерго-дисперсионной спектроскопии (СЭМ ЭДС) были выполнены в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

✉ Сиянкова Елена Федоровна, e-mail: efsin@igm.nsc.ru

© Сиянкова Е. Ф., Кох К. А., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Снякова Е. Ф., Кох К. А. Поведение основных элементов и примесей при направленной кристаллизации расплава Fe-Ni-Cu-S-(Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Ag, Au). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 755–771. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12449>

For citation: Sinyakova E. F., Kokh K. A. Behavior of major and minor elements during directional crystallization of Fe-Ni-Cu-S-(Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Ag, Au) melt. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 755–771. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12449>

1. Введение

Система Cu-Fe-Ni-S является уникальной по количеству кристаллических фаз с разнообразным сочетанием свойств, что делает ее привлекательной для поискового материаловедения. Кроме того, эта система является одной из важнейших для геохимии сульфидов и для металлургии меди и никеля [1–10]. Наиболее интересная с геохимической точки зрения область этой системы находится в окрестности моносulfида железа (Fe,Ni)S₁₊₈ (mss). Известна единственная работа по построению количественной модели фрагмента фазовой диаграммы системы Cu-Fe-Ni-S [3]. Авторы получили уравнения поверхностей ликвидуса и солидуса в богатой железом области кристаллизации mss при содержании S от 50 до 52.5 ат. %, а также аппроксимировали данные для коэффициентов распределения никеля, железа и меди при его кристаллизации из расплава. Очевидна необходимость расширения этой области и получения подобного описания для других твердых растворов, а также для областей многофазной кристаллизации.

До сих пор для многих фрагментов фазовой диаграммы этой системы и ее подсистем Cu-Fe-S и Fe-Ni-S характерно расхождение между результатами исследований разных авторов, причем эти различия относятся не только к количественным данным, но и к принципиальным особенностям строения фазовых диаграмм. К дискуссионным относятся проблемы расщепления четверного расплава системы Cu-Fe-Ni-S [5, 6], механизмов образования промежуточного твердого раствора (Cu,Fe)S_{1-x}, кубанита CuFe₂S₃, пентландита (Fe,Ni)₉S₈, халькопирита CuFeS₂ и границ областей их существования в координатах температура – состав [11–16]. Например, в работе [3] предполагают существование двух промежуточных твердых растворов – Cu_{1+x}Fe_{1-x}S₂, iss, стабильного до 900–950 °C в бедных никелем составах и нового (Fe,Cu,Ni)S четверного твердого раствора между iss и mss, существующего при температуре ниже 850 °C. Имеется дефицит количественной информации о положениях конод (т. е. о равновесных коэффициентах распределения компонентов) при кристаллизации твердых растворов в широкой области вариации темпе-

ратуры и состава расплава в средней части диаграммы плавкости вблизи 50 ат. % S.

Эта система широко применяется для моделирования процессов образования магматогенных платиноносных медно-никелевых месторождений. Сплошные рудные тела этих месторождений характеризуются резко выраженной химической и минеральной зональностью. Зоны, бедные медью, обогащены Ir, Os, Ru и Rh, а зоны, богатые медью, обогащены Pd, Pt, Au, Ag и халькофильными элементами (Te, As, Bi, Sb и Sn) [5, 7, 17–22]. Зональность связывают с гипотезой о происхождении рудных тел в результате фракционной кристаллизации сульфидного расплава [5, 7, 17, 20, 21, 23–26]. Для экспериментального моделирования этого процесса мы проводим квазиравновесную направленную кристаллизацию расплавов, имитирующих природные сульфидные расплавы [27–30]. Перспективы использования направленной кристаллизации для исследования фазовых диаграмм сульфидных систем связаны, в первую очередь, с возможностью определять составы расплава и находящихся с ним в равновесии фаз в произвольный момент кристаллизации. Теоретический анализ и эксперименты по направленной кристаллизации сульфидного расплава показали возможности существования нескольких типов зональности, которые определяются составом исходного расплава и строением фазовой диаграммы системы Cu-Fe-Ni-S и ее ограняющих систем Cu-Fe-S и Fe-Ni-S [31]. Сложность анализа фракционной кристаллизации природных Cu-Ni сульфидных расплавов и недостаток информации для теоретического моделирования делает актуальными прямые экспериментальные исследования модельной системы Cu-Fe-Ni-S-(благородные металлы) в средней по сере области составов, отвечающей составам сульфидных медно-никелевых руд или промежуточным продуктам металлургических производств. Поэтому целью работы является получение новых данных о фазовой диаграмме системы Cu-Fe-Ni-S и о формах выделения благородных металлов в процессе фракционной кристаллизации расплава, имитирующего богатые медью зональные сульфидные платино-медно-никелевые руды.

2. Экспериментальная часть

Образец исходного состава (ат. %): Fe – 29.20, Ni – 5.85, Cu – 17.16, S – 47.00, Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Au, Ag по 0.05 каждого получен из чистых металлов (99.99 %) и аналитически чистой серы (99.99 %) нагреванием смеси элементов в вакуированной до остаточного давления $1.5 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст. кварцевой ампуле до 1000 °С. Ее выдерживали в течение суток при этой температуре, затем охлаждали на воздухе. Синтезированный образец массой около 11 г помещали в кварцевую ампулу с конусообразным дном, которую вакуировали до $1.5 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст. Кристаллизацию проводили методом Бриджмена–Стокбаргера в 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. В этом случае полученные результаты можно отнести к фазовой диаграмме системы Cu–Fe–Ni–S. Температура в нижнем конце кварцевой ампулы в начале и в конце кристаллизации была 890 и 601 °С соответственно. После окончания кристаллизации ампулу охлаждали в выключенной печи.

Полученный слиток длиной около 120 мм и диаметром 8 мм разрезали перпендикулярно продольной оси на 25 шайб. Их взвесили и определили долю закристаллизовавшегося расплава g . Пятнадцать фрагментов использовали для приготовления и изучения аншлифов. В каждом фрагменте определили перечень фаз и их химический состав. Измерение среднего химического состава слитка, а также среднего состава включений, и локального состава фаз выполнено в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН с использованием энерго-дисперсионной спектрометрии (SEM-EDS) на микроскопе высокого разрешения MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding), оснащенный системами микроанализа INCA Energy 450+ X-Max 80 и INCA Wave 500 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd). При анализе использовали K-серию (S, Fe, Cu, Ni) и L-серию (Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Au, Ag) рентгеновского излучения. В качестве эталонов использовали FeS_2 (на S), чистые Fe, Ni, Cu, Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Au, Ag. Измерения проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе электронного пучка 1.5 нА, живом времени накопления спектров 30 с. При данных условиях анализа нижняя граница определяемых концентраций для Pt,

Au, Ir составляла 0.4–0.5 мас. %, а для остальных элементов – 0.1–0.2 мас. %. Погрешность определения основных компонентов не превышала 1–1.5 отн. %, а примесей – 2–5 отн. %. Для оценки среднего состава многофазных участков использовали суммарный спектр, получаемый сканированием участков площадью до 1.5 мм^2 . Для снижения нижней границы определяемых концентраций примерно в 2 раза время набора спектров увеличивали до 120 с. Средний состав смесей фаз был рассчитан по 3–5 анализам из различных участков каждого сечения вдоль слитка. Погрешность определения главных компонентов составляет 1–2 отн. %.

Состав расплава в произвольный момент кристаллизации был рассчитан по среднему химическому составу твердых фаз по уравнению материального баланса [32]:

$$c_i^L = \frac{c_{i0} - \int_0^g c_i^S dg}{1 - g}.$$

Здесь g – мольная доля закристаллизовавшегося расплава ($g = 0$ отвечает расплавленному, а $g = 1$ затвердевшему образцу), c_{i0} – концентрация i -го компонента в исходном слитке, c_i^S – средняя концентрация i -го компонента в слое слитка толщиной dg , примыкающем к фронту кристаллизации, c_i^L – средняя концентрация i -го компонента в расплаве.

Фазы были диагностированы методом порошковой рентгенографии на автоматизированном порошковом дифрактометре ДРОН-4 на CuK_α излучении с графитовым монохроматором. Дифракционные картины были отсканированы в диапазоне 2θ от 8° до 90° с шагом 0.05°, время сканирования в точке – 4 с, щель 0.5 мм. Полученные дифрактограммы были расшифрованы с помощью базы данных ASTM. Расчёт параметров проводился по программе UnitCell. Съёмка образца из начальной зоны проводилась с внешним стандартом Si.

Для трех специально синтезированных образцов, состав которых расположен вдоль пути кристаллизации, выполнен дифференциальный термический анализ (ДТА). Для проведения ДТА образец массой ~ 50 мг помещали в термоаналитическую ячейку в виде вакуированной кварцевой ампулы с вогнутым дном, которую устанавливали на спай термпары. Температуры плавления образцов были определены методом безэталонного ДТА при нагревании со скоростью

10 град/мин. Термопару тестировали по температуре плавления золота (1063 °С). Погрешность регистрации температуры ± 5 °С.

В табл. 1 приведен список полученных в эксперименте фаз и их обозначения.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Поведение макрокомпонентов

На основе данных об изменении химического состава вещества по длине слитка (табл. 2) были построены кривые распределения компонентов до $g 0.86$ (рис. 1). Там же изображена кривая изменения состава расплава при кристаллизации и приведены значения средних коэффициентов распределения компонентов между твердым слитком и расплавом. Усредненный химический состав вещества зон слитка и средние коэффициенты распределения макроком-

понентов скачкообразно изменяются при переходе из одной зоны в соседнюю. Эти данные свидетельствуют о том, что полученный слиток состоит из пяти первичных зон. Рис. 1 показывает упрощенную картину процесса, но она отчетливо демонстрирует общие закономерности кристаллизации зонального образца.

В зоне I ($0 \leq g \leq 0.28$) средний химический состав слитка изменяется от $Fe_{40.19}Ni_{6.16}Cu_{2.08}S_{50.86}Ru_{0.38}Rh_{0.15}Ir_{0.20}$ до $Fe_{38.85}Ni_{7.76}Cu_{2.17}S_{51.07}Ru_{0.08}Rh_{0.01}Ir_{0.07}$. Видно, что при кристаллизации Fe и Ni преимущественно переходят в твердый раствор ($\kappa_{Fe} = 1.4-1.5$, $\kappa_{Ni} = 1.0-1.4$), а Cu оттесняется в расплав ($\kappa_{Cu} = 0.1$). Сера имеет слабо выраженную тенденцию концентрироваться в твердом слитке ($\kappa_S = 1.1$).

В зоне II ($0.28 \leq g \leq 0.40$) кристаллизуется слиток состава $Fe_{36.7-34.5}Ni_{8.5-8.2}Cu_{4.4-7.8}S_{50.4-49.5}$. Так как

Таблица 1. Фазы, полученные в настоящей работе в системе Cu-Fe-Ni-S-(Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au,Ag)

Фаза	Обозначение	Формула
<i>Первичные твердые растворы (тв. р-ры), кристаллизующиеся из расплава</i>		
Моносulfидный тв. р-р	mss	$(Fe_x Ni_{1-x})S_{1+y}$
Промежуточный тв. р-р	iss	$(Cu,Fe)S_{1-x}$
Борнитовый тв. р-р	bnss	$Cu_{5+x}Fe_{1+x}S_{4+y}$
Пентландитовый тв. р-р	pnss	$(Fe_x Ni_{1-x})_9S_8$
<i>Вторичные фазы, образующиеся в результате субсолидусных превращений при охлаждении образца</i>		
Моносulfидный тв. р-р	mss'	$(Fe_x Ni_{1-x})_9S_{1+y}$ (Ni от 6 до 10 ат.%)
Богатый никелем моносulfидный тв. р-р	Ni-mss	$(Fe_x Ni_{1-x})_9S_{1+y}$ (Ni ~19 ат. %)
Низкотемпературный промежуточный тв.р-р. хейкокитового состава	iss'	$(Cu,Fe)S_{1-x}$ (Fe > Cu) $Cu_4Fe_5S_8$
Низкотемпературный промежуточный тв.р-р. мойхукитового состава	iss'	$(Cu,Fe)S_{1-x}$ (Fe = Cu) $Cu_9Fe_9S_{16}$
Пентландит	pn	$(Fe, Ni)_9S_8$ (ат. отн. Fe/Ni = 1)
Железистый пентландит	Fe-pn	$(Ni, Fe)_9S_8$ (ат. отн. Fe/Ni = 1.1-1.3)
Никелистый пентландит	Ni-pn	$(Ni, Fe)_9S_8$ (ат. отн. Fe/Ni = 0.90-0.96)
Сугакиит	sug	$Cu(Fe,Ni)_8S_8$ (Fe/Ni ~ 1-1.5), Cu до 7 ат.%)
Борнит	bnss'	$Cu_{5+x}Fe_{1+x}S_{4+y}$
Самородная медь	Cu	Cu
<i>Фазы благородных металлов</i>		
Лаурит	RuS_2	RuS_2
Изоферроплатина	Pt_3Fe	Pt_3Fe
Сплав на основе золота	Au*	Au от 52 до 69 ат.%, примеси Ag, Cu, Pd
Сплав системы Pt-Fe-Au	Pt-Fe-Au	Pt-Fe-Au
Самородное серебро	Ag	Ag
Купроирит	$CuIr_2S_4$	$(Cu,Fe)(Ir,Rh,Pt)_2S_4$

Таблица 2. Средние концентрации элементов в слитке и в расплаве

g	Средний состав твердой фазы, ат. %					Состав расплава, ат. %				
	Fe	Ni	Cu	S	Rh	Fe	Ni	Cu	S	Rh
<i>Зона I (0 ≤ g ≤ 0.28)</i>										
0.04	40.19	6.16	2.08	50.86	0.15	28.74	5.84	18.25	46.84	0.05
0.09	40.13	6.38	2.15	50.79	0.14	28.09	5.81	19.17	46.61	0.04
0.25	38.85	7.76	2.17	51.07	0.01	25.79	5.39	22.80	45.66	0.05
<i>Зона II (0.28 ≤ g ≤ 0.40)</i>										
0.28	36.71	8.5	4.35	50.45	<mdl	25.35	5.26	23.55	45.47	0.05
0.33	34.47	8.17	7.82	49.54	<mdl	24.56	5.01	24.90	45.12	0.05
<i>Зона III (0.40 ≤ g ≤ 0.68)</i>										
0.40	26.64	4.59	22.39	46.37	<mdl	24.34	5.06	25.17	44.98	0.06
0.49	25.87	4.98	23.02	46.13	<mdl	24.08	5.07	25.54	44.78	0.07
0.57	24.78	5.17	24.51	45.54	<mdl	23.94	5.05	25.74	44.64	0.08
<i>Зона IV (0.68 ≤ g ≤ 0.89)</i>										
0.68	19.56	4.27	33.05	43.05	0.07	25.55	5.34	23.05	45.21	0.11
0.79	19.37	4.34	33.07	43.12	0.10	28.61	5.83	18.07	46.22	0.17
0.86	19.04	4.46	33.24	43.07	0.10	33.82	6.57	9.77	47.91	0.26
<i>Зона V (0.89 ≤ g ≤ 1)</i>										
0.89	19.86	9.49	25.55	44.06	0.11	–				
0.92	20.07	9.66	24.29	44.67	0.12	–				
0.94	20.08	9.70	24.22	44.66	0.12	–				

Примечание. mdl – минимальный уровень определения элементов методом СЭМ/ЭДС.

В зоне I содержание Ru в слитке 0.08-0.38 ат. %, в расплаве 0.01-0.04 ат. %.

Ir в слитке 0.07-0.20 ат. %, в расплаве 0.03-0.04 ат. %, в зонах II-IV содержание этих элементов <mdl.

В зоне V содержание Au около 0.15 ат. %, Pt около 0.37 ат. %, Pd до 0.40 ат. %, Ag около 0.30 ат. %; в зонах I-IV содержание этих элементов <mdl.

для Fe и Ni коэффициенты распределения $k > 1$, эти компоненты преимущественно переходят в твердую фазу. Медь при кристаллизации накапливается в расплаве ($k_{Cu} = 0.2-0.3$). Коэффициент распределения серы $k_S = 1.1$.

В зоне III ($0.40 \leq g \leq 0.68$) из расплава затвердевает слиток усредненного состава $Fe_{26.6-24.8}Ni_{4.6-5.2}Cu_{22.4-24.5}S_{46.4-45.5}$. Коэффициенты распределения компонентов между твердой фазой и сульфидным расплавом близки к 1, т. е. состав выделяющейся из расплава твердой фазы слабо изменяется. Так как $k_{Fe} = 1.09-1.02$ и $k_S = 1.03$, она слабо обогащается этими компонентами, а $k_{Cu} = 0.9$, значит, сульфидный расплав незначительно обогащается Cu. Коэффициент распределения никеля (k_{Ni}) меняется от 0.9 в начале этой зоны до 1 в ее конце.

В зоне IV ($0.68 \leq g \leq 0.86$) из расплава выделяется слиток усредненного состава $Fe_{19.31 \pm 0.25}Ni_{4.35 \pm 0.10}Cu_{33.11 \pm 0.12}S_{43.07 \pm 0.06}$. При кристаллизации твердая фаза обогащается медью ($k_{Cu} = 1.4-3.4$), а сульфидный расплав обогащается остальными компонентами ($k_{Ni} = 0.7-0.8$, $k_{Fe} = 0.6-0.8$, $k_S \sim 0.9$).

Для зоны V ($0.86 \leq g \leq 1$) на рис. 1 показан только усредненный состав слитка. Его скачкообразное изменение относительно зоны IV и отличие по микроструктуре и ассоциации вторичных фаз (рис. 2) позволяют сделать предположение о существовании новой зоны в конце слитка.

На рис. 2 показана схема направленно закристаллизованного образца и микроструктуры его поперечных сечений. Исследования аншлифов также показали, что слиток состоит из пяти зон. При переходе от одной зоны к другой наблюдается резкое изменение микроструктуры образцов. На микрофотографиях образцов можно выделить структурные элементы в виде крупных зерен и ламелей, состоящие из одной или нескольких фаз. Можно предположить, что многофазные образования возникли в результате распада зерен фаз, образовавшихся из расплава. Определение их среднего химического состава с учетом известных данных о высокотемпературных фазах в системе Cu-Fe-Ni-S и ограничивающих ее системах Cu-Fe-S и Fe-Ni-S позволило идентифицировать эти первичные фазы и реконструировать первичную фазовую зональ-

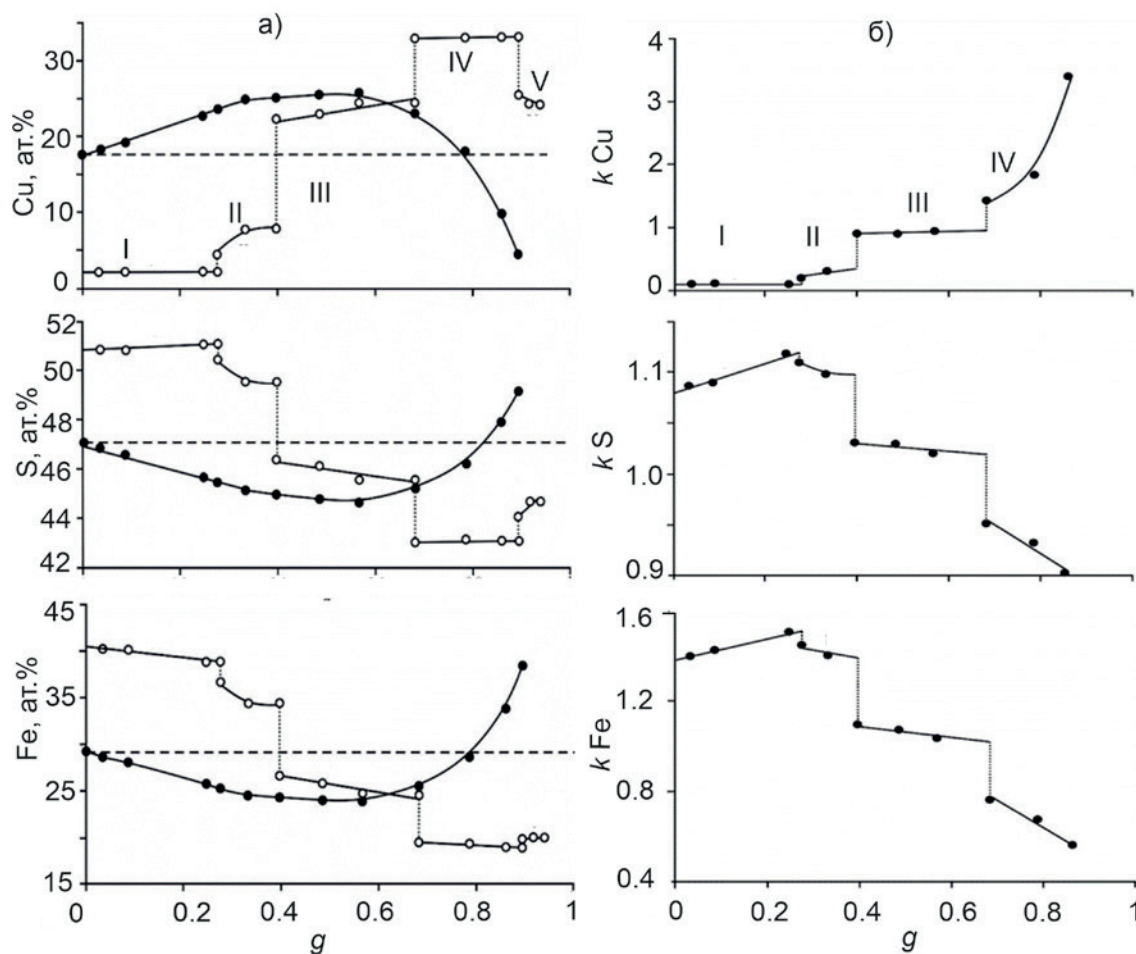


Рис. 1. Изменение средней концентрации Cu, S и Fe в сульфидном расплаве (закрытые кружки) и твердом слитке (открытые кружки) до g 0.85 (а) и зависимость средних коэффициентов распределения этих компонентов между твердым слитком и расплавом от g (б). Штриховой горизонтальной линией показана концентрация компонента в исходном расплаве, штриховые вертикальные линии разделяют зоны

ность образца (табл. 3). Локальный анализ позволяет фиксировать фазовый состав образца, соответствующий области температур, в которой прекращаются фазовые реакции при охлаждении. Можно ожидать, что это температуры $\sim 300\text{--}400$ °С. Результаты исследования фазового состава слитка относятся к \sim “изотермическим” сечениям фазовой диаграммы в этой области температур (табл. 4).

На первой стадии из расплава кристаллизуется богатый железом твердый раствор, содержащий около 2 ат. % Cu и 6–8 ат. % Ni, который принято называть моносulfидным (mss). В системе Fe-Ni-S существует широкая область mss между высокотемпературными FeS_{1+x} и NiS_{1+x} [1, 4]. Известно, что в нем может растворяться до 8 ат. % меди [33]. Начальный участок траектории изменения состава расплава лежит в области первичной кристаллизации этого твердого раствора. По данным ДТА температура ликви-

са в начале кристаллизации mss равна 956 °С, а в точке окончания его кристаллизации – 902 °С.

Микроструктура охлажденного до комнатной температуры образца состоит из матрицы низкотемпературного моносulfидного твердого раствора mss' и редких включений промежуточного твердого раствора iss' состава, близкого к хейкоиту ($\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$, hc) (табл. 4, рис. 2в, $g = 0.09$). Установлено, что mss' имеет гексагональную элементарную ячейку с параметрами $a = 6.8890 \pm 0.0070 \text{ \AA}$, $c = 40.0995 \pm 0.0872 \text{ \AA}$, объемом элементарной ячейки $1648.0809 \pm 3.1008 \text{ \AA}^3$. Выделение hc связано с уменьшением растворимости меди в mss при охлаждении образца до комнатной температуры.

При переходе от зоны I к зоне II образец скачкообразно обогащается медью и обедняется серой (рис. 1). На микрофотографиях (рис. 2б, в, $g = 0.28, 0.33$) видны крупные включения в матрице mss', представляющие собой мелкодис-

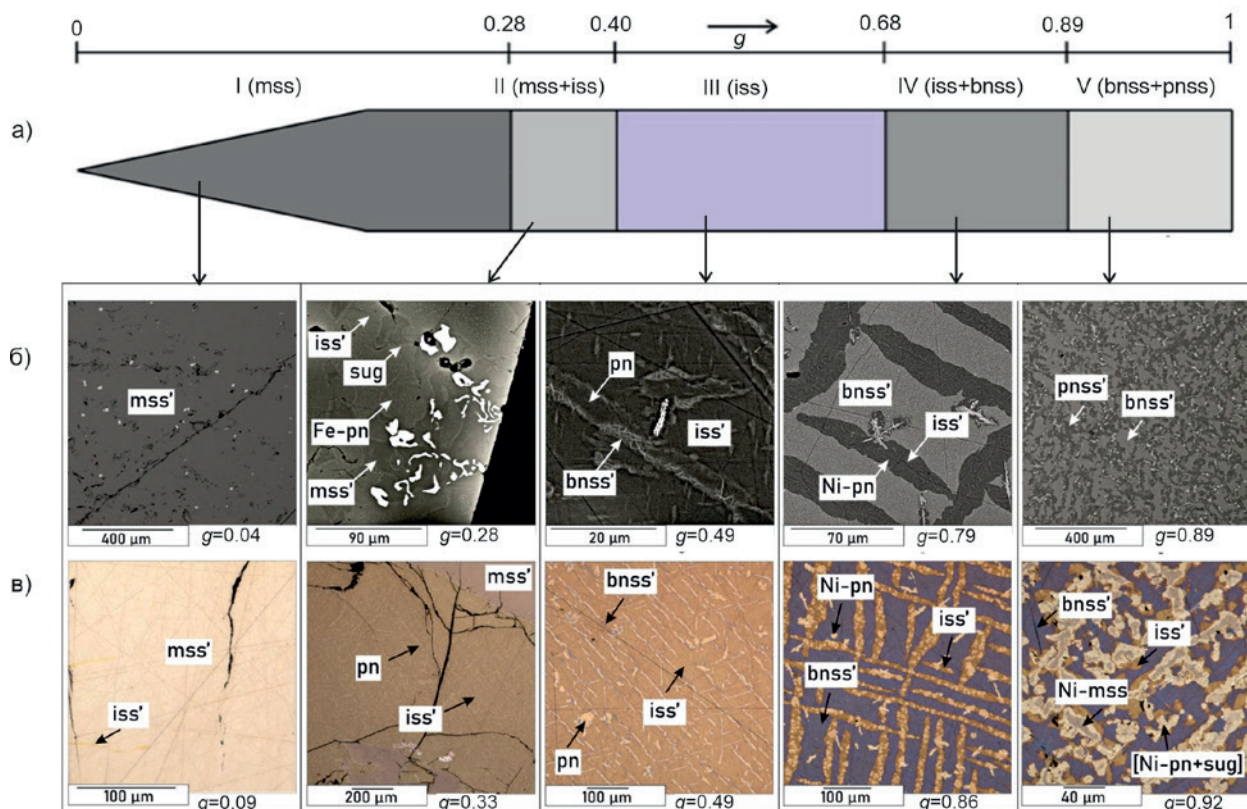


Рис. 2. Схема направленно закристаллизованного образца, на которой показаны первичные зоны (I–V) (а) и характерная микроструктура вторичных фаз в отраженных электронах (б) и отраженном свете (в). Комментарии и обозначения фаз см. в тексте

персную структуру распада, средний состав которой $Fe_{28.78 \pm 0.11} Ni_{4.44 \pm 0.11} Cu_{19.22 \pm 0.18} S_{47.58 \pm 0.39}$ соответствует промежуточному твердому раствору iss (табл. 3). Доля iss постепенно увеличивается вдоль зоны II. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что изменение состава образца связано, в основном, с появлением в нем iss. Известно, что Ni-содержащий промежуточный твердый раствор сосуществует с расплавом в системе Cu-Fe-Ni-S [29, 30]. Это дает основание предположить, что и в нашем эксперименте он образуется при кристаллизации из сульфидного расплава при температуре 902 °C двухфазной котектики (mss + iss). При дальнейшем охлаждении iss распался на несколько фаз, образовавших характерную структуру распада из богатого железом iss' (атомное отношение Fe/Cu ~ 1.5), богатого железом пентландита Fe-pn (атомное отношение Fe/Ni ~ 1.2) в виде зерен и каемок на границе mss' и iss' и сугакиита Cu(Fe,Ni)8S8, sug (табл. 4, рис. 2б, в, g = 0.28, 0.33). Отметим, что в матрице iss также присутствуют мелкодисперсные включения размером < 1 мкм, которые не удалось идентифицировать.

В зоне III средний химический состав образца $Fe_{25.76 \pm 0.93} Ni_{4.1 \pm 0.30} Cu_{23.31 \pm 1.09} S_{46.01 \pm 0.43}$ отвечает промежуточному твердому раствору iss. Это означает, что траектория состава расплава с котектической поверхности переходит в поле первичной кристаллизации iss. Путь кристаллизации при таком переходе описан в работе [31]. Микроструктура зоны III состоит из iss' (hc), борнитового твердого раствора (bnss') и богатого железом пентландита (Fe-pn) (рис. 2б, в, g = 0.49, табл. 4).

Переход от зоны III к зоне IV приводит к скачкообразному увеличению содержания меди и уменьшению содержания железа и серы в образце (рис. 1). На микрофотографиях (рис. 2б, в, g = 0.79, 0.86) видны крупные ламеллярные включения, представляющей собой мелкодисперсную структуру распада. Они имеют средний состав $Fe_{27.6-28.4} Ni_{1.5-4.8} Cu_{20.8-23.9} S_{46.2-46.8}$, т. е. их следует отнести к промежуточному твердому раствору (iss). Эти включения присутствуют в матрице борнитового твердого раствора $Fe_{13.7} Cu_{45.4} Ni_{0.3} S_{40.6}$ (bnss) (табл. 3). Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что изменение состава образца связано, в основном, с появлением в нем

Таблица 3. Средний состав первичных фаз вдоль слитка и коэффициенты распределения компонентов между этими фазами и сульфидным расплавом

g	Фаза	Состав фаз, ат. %									k (твердая фаза/L)			
		Fe	Ni	Cu	S	Ru	Rh	Pd	Ag	Ir	Fe	Ni	Cu	S
<i>Зона I mss (0 ≤ g ≤ 0.28)</i>														
0.04	mss	40.19	6.16	2.08	50.86	0.38	0.15	< mdl	< mdl	0.2	1.40	1.05	0.11	1.09
0.09	mss	40.13	6.38	2.15	50.79	0.28	0.14	< mdl	< mdl	0.13	1.43	1.10	0.11	1.09
0.25	mss	38.85	7.76	2.17	51.07	0.08	<0.01	< mdl	< mdl	0.07	1.51	1.44	0.10	1.12
<i>Зона II mss + iss (0.28 ≤ g ≤ 0.40)</i>														
0.28	mss	38.1	8.99	2.19	50.73	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	1.50	1.71	0.09	1.12
	iss	28.85	4.52	19.34	47.3	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	1.14	0.86	0.82	1.04
0.33	mss	37.61	9.51	1.98	50.90	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	1.53	1.90	0.08	1.13
	iss	28.7	4.36	19.09	47.85	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	1.17	0.87	0.77	1.06
<i>Зона III iss (0.40 ≤ g ≤ 0.68)</i>														
0.40	iss	26.64	4.59	22.39	46.37	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	1.09	0.91	0.89	1.03
0.49	iss	25.87	4.98	23.02	46.13	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	1.07	0.98	0.90	1.03
0.57	iss	24.78	5.17	24.51	45.54	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	1.02	1.02	0.95	1.02
<i>Зона IV iss + bnss (0.68 ≤ g ≤ 0.89)</i>														
0.68	iss	28.43	1.47	23.86	46.24	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	1.11	0.28	1.03	1.02
	bnss	13.72	0.27	45.37	40.63	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	0.54	0.05	1.97	0.90
0.79	iss	28.03	1.81	23.62	46.54	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	0.49	0.07	2.48	0.88
	bnss	14.02	0.42	44.75	40.82	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	0.98	0.31	1.31	1.01
0.86	iss	27.63	4.81	20.78	46.78	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	0.82	0.73	2.13	0.98
	bnss	13.78	0.22	45.71	40.29	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	0.41	0.03	4.68	0.84
<i>Зона V bnss + pnss (0.89 ≤ g ≤ 1)</i>														
0.89	bnss	13.99	0.30	44.13	41.25	< mdl	< mdl	< mdl	0.33	< mdl	–	–	–	–
	pnss	24.02	24.94	3.47	46.55	< mdl	0.24	0.78	< mdl	< mdl	–	–	–	–
0.92	bnss	14.04	0.23	44.36	41.21	< mdl	< mdl	< mdl	0.16	< mdl	–	–	–	–
	pnss	24.25	23.69	2.79	47.79	< mdl	0.58	0.53	< mdl	0.36	–	–	–	–
0.94	bnss	13.96	0.41	43.18	41.63	< mdl	< mdl	< mdl	0.82	< mdl	–	–	–	–
	pnss	23.28	25.67	2.36	46.92	< mdl	0.45	1.06	< mdl	0.27	–	–	–	–

Примечание. mdl – минимальный уровень определения элементов методом СЭМ/ЭДС. В зоне I коэффициенты распределения (mss/L):

k Ru = 10.48, 12.56 и 6.92, k Ir = 4.57, 3.35, 1.96 при g = 0.04, 0.09 и 0.25, соответственно; k Rh = 3.27 и 3.46 при g = 0.04 и 0.09, соответственно.

Таблица 4. Состав вторичных фаз в зонах вдоль слитка

g	Фаза	Сумма, мас. %	Состав, ат. %								
			Fe	Ni	Cu	S	Ru	Rh	Pd	Ag	Ir
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>Зона I (0 ≤ g ≤ 0.28) mss' + iss' (hc)</i>											
0.04	mss'	99.45	40.19	6.16	2.08	50.86	0.38	0.15	< mdl	< mdl	0.20
	iss' (hc)	98.45	28.80	0.87	20.11	50.23	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
0.09	mss'	99.67	40.13	6.38	2.15	50.79	0.28	0.14	< mdl	< mdl	0.13
	iss' (hc)	99.16	30.00	1.85	20.01	48.14	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
0.25	mss'	99.93	38.85	7.76	2.17	51.07	0.08	0.01	< mdl	< mdl	0.07
	iss' (hc)										
Не определяли											
<i>Зона II (0.28 ≤ g ≤ 0.40) mss' + iss' (hc) + Fe-pn + sug</i>											
0.28	mss'	101.04	37.3	10.08	2.07	50.46	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	iss' (hc)	100.76	30.30	1.26	19.69	48.76	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	Fe-pn	100.81	28.55	22.73	1.57	47.01	< mdl	< mdl	0.15	< mdl	< mdl
	sug	101.08	28.35	19.27	4.84	47.39	< mdl	< mdl	0.14	< mdl	< mdl

Окончание табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0.33	mss'	99.06	37.81	9.60	2.33	50.25	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	iss' (hc)	98.89	28.57	0.84	23.26	47.33	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	Fe-pn	99.08	26.05	25.18	1.44	46.89	< mdl	< mdl	0.44	< mdl	< mdl
	sug	Не определяли									
0.40	mss'	98.52	36.47	10.22	3.64	49.50	< mdl	0.15	< mdl	< mdl	< mdl
	iss' (hc)	98.01	27.76	1.82	23.82	46.59	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	Fe-pn	97.77	27.40	22.87	2.37	47.0	< mdl	< mdl	0.36	< mdl	< mdl
	sug	98.47	26.75	19.28	7.44	46.28	< mdl	< mdl	0.13	< mdl	< mdl
<i>Зона III (0.40 ≤ g ≤ 0.69) iss' (hc) + pn + bnss'</i>											
0.48	iss' (hc)	99.08	27.54	0.79	25.21	46.46	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	pn	99.07	25.24	25.88	1.74	46.81	< mdl	< mdl	0.33	< mdl	< mdl
	bnss'	101.97	15.59	0.4	43.26	40.75	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
0.57	iss' (hc)	98.95	27.17	3.11	23.41	46.31	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	pn	Не определяли									
	bnss'	101.26	13.75	0.30	45.95	40.00	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
<i>Зона IV (0.68 ≤ g ≤ 0.89) iss' (hc) + Ni-pn + bnss' + Cu</i>											
0.68	iss' (hc)	99.36	27.86	0.83	24.71	46.61	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	Ni-pn	99.95	25.2	25.68	1.78	46.88	< mdl	< mdl	0.46	< mdl	< mdl
	bnss'	100.22	13.72	0.27	45.37	40.63	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	Cu	97.75	1.06	0.28	98.34	0.32	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
0.79	iss' (hc)	98.67	28.17	1.21	23.78	46.84	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	Ni-pn	100.27	24.78	25.82	1.88	47.06	< mdl	< mdl	0.45	< mdl	< mdl
	bnss'	100.67	14.02	0.42	44.75	40.82	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	Cu	99.18	2.34	0.39	96.91	0.36	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
0.86	iss' (hc)	100.98	28.82	1.34	21.72	48.12	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	Ni-pn	101.18	24.71	26.29	1.84	46.69	< mdl	< mdl	0.47	< mdl	< mdl
	bnss'	100.79	13.78	0.22	45.71	40.29	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	Cu	Не определяли									
<i>Зона V (0.89 ≤ g ≤ 1) iss' (mh) + Ni-pn + sug + Ni-mss + bnss'</i>											
0.89	iss' (mh)	101.12	26.33	0.9	25.75	47.03	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	Ni-pn	102.07	23.02	25.84	2.78	46.57	< mdl	0.22	1.56	< mdl	< mdl
	sug	101.47	24.49	22.75	4.76	47.09	< mdl	0.14	0.77	< mdl	< mdl
	Ni-mss	101.57	28.26	18.35	1.79	50.03	< mdl	0.71	< mdl	< mdl	0.58
	bnss'	101.82	13.57	0.28	44.68	40.89	< mdl	< mdl	< mdl	0.59	< mdl
0.92	iss' (mh)	98.12	25.14	1.02	26.40	47.44	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	Ni-pn	100.08	23.33	25.77	1.93	46.97	< mdl	< mdl	2.0	< mdl	< mdl
	sug	100.3	25.43	20.15	5.06	48.68	< mdl	0.36	< mdl	< mdl	0.32
	Ni-mss	99.73	27.40	18.64	1.81	50.82	< mdl	0.75	< mdl	< mdl	0.57
	bnss'	100.44	14.04	0.23	44.36	41.21	< mdl	< mdl	< mdl	0.16	< mdl
0.94	iss' (mh)	Не определяли									
	Ni-pn	103.93	23.28	25.67	2.36	46.92	< mdl	0.45	1.06	< mdl	0.27
	sug	103.23	24.93	21.33	4.54	48.16	< mdl	0.48	0.19	< mdl	0.38
	Ni-mss	Не определяли									
	bnss'	102.60	13.67	0.32	44.6	41.13	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl

Примечание. Содержание Au и Pt во всех фазах < mdl. mss' – низкотемпературный моносulfидный твердый раствор (Ni 6–10 ат.%), Ni-mss – никелистый моносulfидный твердый раствор (Ni ~ 19 ат.%), iss' – низкотемпературный промежуточный твердый раствор, bnss' – низкотемпературный борнитовый твердый раствор, Fe-pn – пентландит, в котором Fe/Ni = 1.1–1.3, pn – пентландит с отношением Fe/Ni = 1, Ni-pn – пентландит с Fe/Ni = 0.90–0.96, sug – сугакиит Cu(Fe,Ni)8S8, Cu – самородная медь.

bnss. В работах [34, 35] показано, что в средней части фазовой диаграммы системы Cu-Fe-S поверхность ликвидуса состоит из полей первичной кристаллизации пирротинового твердого раствора (poss), дигенит-борнитового твердого раствора $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ (bnss) и промежуточного твердого раствора $\text{CuFeS}_2-\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_6$ (iss). На поверхности ликвидуса присутствуют тройная эвтектика $\text{poss} + \text{bnss} + \text{iss}$, а также квазибинарные эвтектики ($\text{poss} + \text{bnss}$), ($\text{poss} + \text{iss}$) и ($\text{iss} + \text{bnss}$). Известно также, что bnss сосуществует с расплавом в системе Cu-Fe-Ni-S [28]. Таким образом, в нашем эксперименте траектория расплава также может отвечать кристаллизации котектики ($\text{iss} + \text{bnss}$). Мы установили, что iss распадается при охлаждении с образованием низкотемпературного iss' состава $\text{Fe}_{27.6-28.2}\text{Ni}_{1.21-4.8}\text{Cu}_{20.8-24.7}\text{S}_{46.6-46.8}$, Ni-рп с атомным отношением $\text{Fe}/\text{Ni} = 0.96-1$, а bnss распадается на низкотемпературный bnss' и самородную медь (рис. 2б, в, $g = 0.79, 0.86$, табл. 4).

Точный набор первичных фаз, выделившихся из расплава в зоне V, определить трудно из-за ее сложного строения. Распад осложнен образованием сростаний сульфидных минералов с примесными фазами, количество которых составляет заметную долю этого участка образца (рис. 2б, в, $g = 0.89, 0.92$). Возможно, при переходе из зоны IV в зону V траектория состава расплава попадает в область кристаллизации бивариантной котектики pnss ($\text{Fe}_{23.3-24.2}\text{Ni}_{23.4-25.7}\text{Cu}_{2.4-3.5}\text{S}_{46.6-47.8}$) + bnss ($\text{Fe}_{14.0}\text{Ni}_{0.2-0.4}\text{Cu}_{43.2-44.4}\text{S}_{41.2-41.6}$) (табл. 3, рис. 2б, $g = 0.89, 0.92$). Отметим, что бивариантная котектика (bnss + pnss) была ранее получена нами в [28]. В зоне V присутствуют следующие низкотемпературные фазы: iss' мойхукитового состава состава (mh), Ni-рп, Ni-mss, sug и bnss' (табл. 4, рис. 2в, $g = 0.92$) и, возможно, другие не идентифицированные фазы основных сульфидов.

3.2. Поведение микрокомпонентов

В процессе направленной кристаллизации сульфидного расплава примеси могут переходить в твердый слиток либо в виде твердых растворов в основных фазах, либо образовывать включения в виде самостоятельных фаз (например, [16, 28]). Рассмотрим поведение микропримесей благородных металлов в эксперименте.

3.2.1. Твердые растворы в сульфидах

Твердые растворы микропримесей в первичных сульфидных твердых растворах. Приведенные в табл. 3 результаты по составу mss в зоне I показывают, что Ir, Ru и Rh концентрируются в этой фазе в начальный момент кристаллиза-

ции расплава. Их коэффициенты распределения $mss/L > 1$, что согласуется с данными [6, 22, 36–38]. Содержание Pt, Pd, Ag и Au в mss меньше минимального уровня их обнаружения методом СЭМ/ЭДС. Однако их содержание, измеренное прецизионным методом лазерной абляции, позволило рассчитать коэффициенты распределения mss/L : $k_{\text{Pt}} 0.02-0.2$, $k_{\text{Pd}} < 0.03-0.2$, $k_{\text{Au}} 0.01-0.09$ [6, 14, 36–39]. Согласно данным [22] значения k_{Pd} , Pt, Au, Ag находятся в пределах от ~ 0.1 до $\sim 1 \cdot 10^{-3}$, т. е. эти элементы в основном должны оттесняться в расплав.

Содержание благородных металлов в первичных mss, iss и bnss в зонах II–IV ниже предела их обнаружения методом СЭМ/ЭДС (табл. 3). Поэтому эти стадии кристаллизации сопровождаются более интенсивным накоплением примесей в расплаве. Согласно [22], коэффициенты распределения Pt, Pd, Ag и Au имеют низкие значения, что приводит к обогащению этими элементами сульфидной жидкости. Pt и Au не обнаружены в iss [14, 40], Rh растворяется в богатом серой iss [41], а Pd (до 0.4 ат. %) может входить в iss с Cu > Fe и в богатый Ni iss (до 1 ат. %) [14]. Данные по направленной кристаллизации сульфидных расплавов показали, что 0.13–0.15 ат. % Au может растворяться в iss с Cu > Fe [42]. Борнитовый твердый раствор, ассоциирующий с богатым Ni iss, может растворять 0.1 ат. % Pd [14].

Измерение усредненного состава слитка в зоне V показало, что в нем кристаллизуется котектика bnss + pnss. Согласно данным табл. 3, Pd и Rh концентрируются в pnss (0.8 и 0.2 ат. % соответственно), а Ag переходит в bnss (0.3 ат. %), что находится в соответствии с результатами, полученными ранее в [28].

Твердые растворы микропримесей во вторичных сульфидных твердых растворах. В зоне I в низкотемпературном mss' может быть растворено до 0.15 ат. % Rh (табл. 4). В зоне II содержание примесей всех благородных металлов в mss' меньше аналитической погрешности. При охлаждении iss распадается на смесь iss', Fe-рп и sug. Примесь Pd распределяется между Fe-рп и sug. Очевидно, что Pd первоначально присутствовал в iss, который образовался при кристаллизации расплава в этой зоне. В зоне III до 0.3 ат. % Pd может быть растворено в рп с атомным отношением $\text{Ni} / \text{Fe} = 1$. Основным концентратом Pd в зоне IV является Ni-рп. В зоне V Pd и Rh распределены между Ni-рп и sug. Кроме того, Rh может присутствовать в Ni-mss.

3.2.2. Микрофазы примесных элементов

В образце установлены фазы, синтетические аналоги следующих минералов: лаурита RuS_2 , изоферроплатины $Pt_{3-x}Fe$, купроиридсита $CuIr_2S_4$, а также сплав на основе самородного золота – Au^* , самородное серебро – Ag , твердый раствор состава $Pt-Fe-Au$.

RuS_2 . В самом начале процесса кристаллизации ($g \sim 0.04$) наблюдается массовое выделение лаурита RuS_2 (рис. 3а). Лаурит присутствует в матрице mss' в виде одиночных ограниченных кристаллов размером около 15 мкм^2 и пластинок размером около $3 \times 30 \text{ мкм}$, либо их фрагментов (рис. 3а–в). Он может содержать следующие примеси (ат. %): 0.9–4.7 Ir, около 0.5 Rh, 0.4 Pd, 0.2 Ag, до 1.7 Fe и 0.4 Ni (табл. 5). Отметим неоднородность химического состава кристаллов лаурита, центральная зона которых богаче рутением, а краевая зона легирована иридием, что согласуется с данными [43].

Рутений, оставшийся в расплаве, выделяется в зонах IV и V в виде крупных редких одиночных кристаллов RuS_2 размером до 130 мкм^2 (рис. 3н, к, л) и в сростаниях с купроиридситом $CuIr_2S_4$ (рис. 3л, н). Примесь Ir в лаурите варьирует от ~5 до ~8 ат. %, кроме того, RuS_2 может содержать Rh, Pd, Ag, Ni, Fe и Cu (до 0.5–1 ат. %).

$CuIr_2S_4$. Иридий образует собственную фазу, сходную по составу с природным минералом группы тиошпинелей – купроиридситом $CuIr_2S_4$. $CuIr_2S_4$ присутствует в зонах IV и V в виде изолированных включений неправильной формы размером около 20 мкм^2 и в сростаниях с RuS_2 размером до 150 мкм^2 (рис. 3к, л, н). Купроиридсит содержит до 2 ат. % примесей Pt и Rh, около 5 ат. % Fe и ~4 ат. % Ni (табл. 5).

Pt_3Fe . Платина образует фазу, аналогичную минералу изоферроплатине Pt_3Fe . Она зафиксирована в матрице mss' в зонах I и II в виде дендритоподобных структур из включений размером от $\leq 1 \text{ мкм}$ до около $7 \times 15 \text{ мкм}$ (рис. 3г, зона I; рис. 3д, зона II). Изоферроплатина содержит около 1 ат. % Au, около 3 ат. % Cu и Ni (табл. 5).

Для анализа сплава на основе золота Au^* , твердого раствора состава $Pt-Fe-Au$ и самородного Ag выбирались самые крупные включения, однако обычно они имеют размер, меньший величины зоны генерации рентгеновского излучения, т. е. примерно до 1 мкм . Поэтому происходит заражение результатов анализа состава этих фаз компонентами фазы хозяина.

Au^* . Золото образует самостоятельную фазу, содержащую (ат. %): от ~53 до ~69 Au и примеси

Pd (до 10 ат. %), Ag (до 6 ат. %) и Pt (до 1.5 ат. %) (табл. 5). Эти примеси образуют с Au твердые растворы, что согласуется со строением диаграмм плавкости бинарных Au-Ag, Au-Cu, Au-Pd и трехкомпонентных систем Au-Ag-Cu и Au-Ag-Pd [44, 45]. Включения Au^* локализованы в зоне II в матрице iss' и в зоне V на межфазных границах $mh / Ni-рп$ в виде продолговатых включений шириной около 1 и длиной 10 – 30 мкм (рис. 3е, 3р).

Pt-Fe-Au твердые растворы. Pt-Fe-Au микрофаза установлена в зонах II – V. В зонах II и III происходит сильное заражение результатов анализа состава этого твердого раствора компонентами пентландитовой матрицы. В зонах IV и V ее состав меняется в пределах (ат. %): Pt от 43.2 до 49.0, Fe от 21.7 до 23.7, Au от 7.4 до 14.9 (табл. 5). Эта фаза присутствует в виде изолированных включений или в виде колоний из включений максимального размера до 5 мкм длиной и до 1–2 мкм шириной в матрице Fe-рп в зоне II (рис. 3ж), рп в зоне III (рис. 3з), Ni-рп в зоне IV (рис. 3к, м) и Ni- mss в зоне V (рис. 3н, о, п). Высокое содержание Pt, Fe и Au и характер распада, аналогичный распаду в подобных включениях в работе [28], позволяет нам отнести обнаруженные включения к Pt-Fe-Au твердому раствору. Авторами [28] было установлено, что включения подобного твердого раствора в случае охлаждения распадаются на смесь $Pt_{3-x}Fe$ и сплава на основе Au^* .

Ag. Самородное Ag выделяется в виде кайм шириной менее 1 мкм вокруг зерен $bnss'$ и Ni-рп в IV и V зонах образца. Там же наблюдаются вытянутые включения Ag в матрице $bnss'$ (рис. 3к, м, п) (табл. 5).

Как видно из описанных выше экспериментальных результатов, примесные элементы могут присутствовать в виде твердых растворов в первичных и вторичных основных фазах системы Fe-Ni-Cu-S, в виде самостоятельных фаз, закристаллизовавшихся из расплава, в виде фаз, образовавшихся в результате частичного распада сульфидных твердых растворов при их охлаждении, а также в виде примесей, растворенных в других микрофазах. Примеси благородных металлов, растворимые в основных фазах этой системы, распределяются при кристаллизации в соответствии с классической теорией, аналогично макрокомпонентам. Так, Ir и Ru хорошо растворяются в матрице высокотемпературного mss , а при охлаждении переходят в низкотемпературную модификацию mss' . Родий ведет себя сложнее и присутствует в самом начале кристалли-

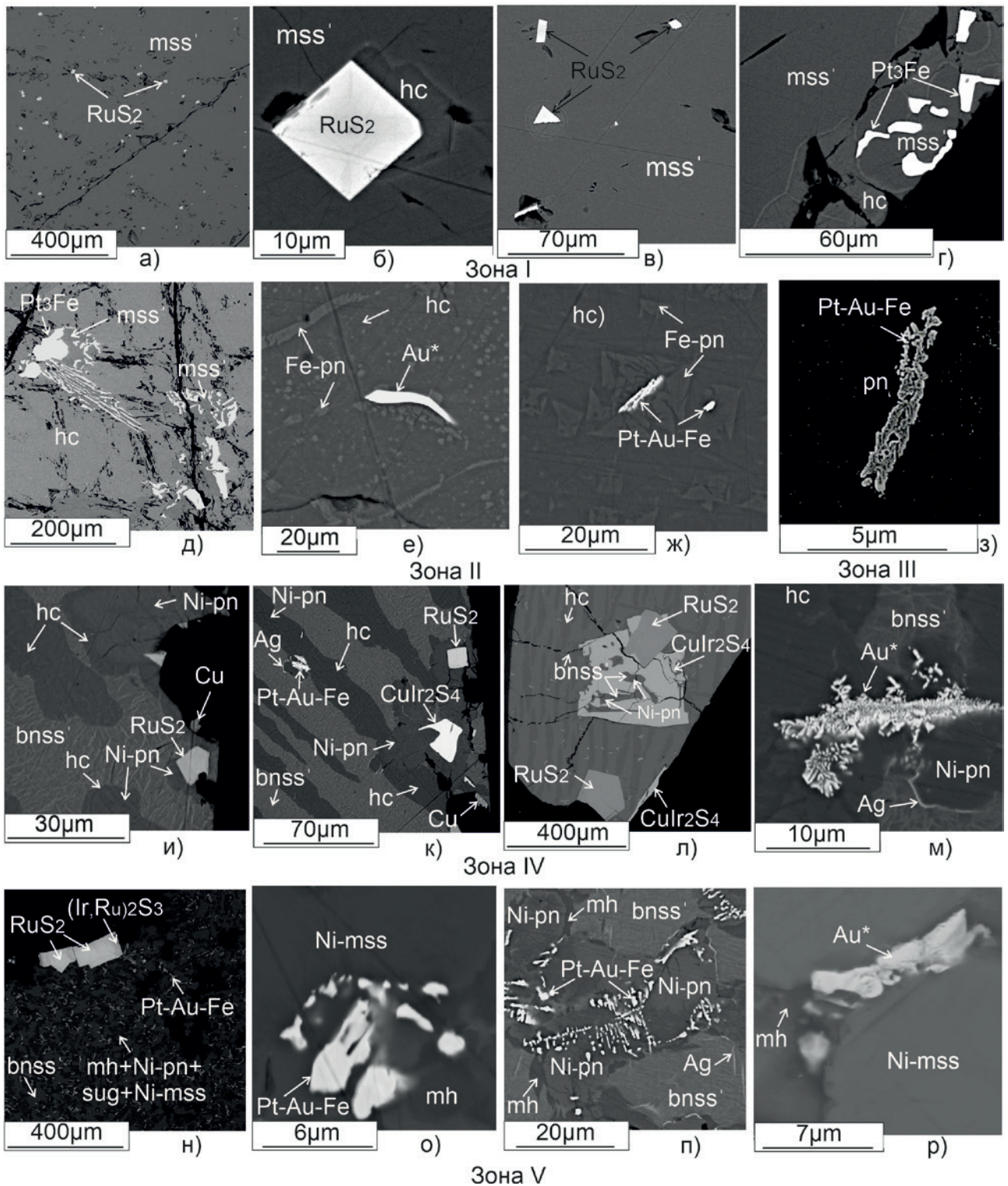


Рис. 3. Формы выделения микрофаз благородных металлов в сульфидных матрицах в зонах I–V. Микрофотографии получены в отраженных электронах. Кристаллы RuS₂ в матрице mss' при g 0.04 (а, б, в); включения Pt₃Fe в матрице mss' при g 0.09 (г) и 0.33 (д); включения Au* в матрице hc' при g 0.28 (е) и в матрице Ni-mss' при g 0.92 (р); одиночные включения RuS₂ и CuIr₂S₄ в матрице Ni-pn при g 0.68 (и, к); сростки RuS₂ с CuIr₂S₄ при g 0.86 (л) и 0.92 (н); включения Pt-Au-Fe сплава в pn при g =0.57 (з), в Ni-pn при g 0.68 (к), 0.86 (м) и 0.92 (н, о, п)

Таблица 5. Химический состав выборочных зерен характерных микрофаз благородных металлов в образце

Фаза	Идеальная формула	Fe	Ni	Cu	Au	Ag	Pt	Pd	Ru	Ir	Rh	S	Сумма
<i>Зона I (mss)</i>													
Лаурит	RuS ₂	1.23	0.27	–	–	0.46	–	–	56.04	3.1	0.82	36.13	98.05
		1.27	0.26	–	–	0.25	–	–	31.93	0.93	0.46	64.9	
		1.19	0.29	–	–	0.44	–	0.77	54.79	6.98	–	37	101.46
		1.2	0.28	–	–	0.23	–	0.41	30.63	2.05	–	65.2	
		1.63	0.42	–	–	–	–	–	46.77	15.37	–	35.47	99.65
Изоферроплатина	Pt ₃ Fe	11.01	1.02	1.08	1.48	–	81.32	–	–	–	–	0.42	96.33
		29.47	2.6	2.54	1.12	–	62.31	–	–	–	–	–	1.96
<i>Зона II (mss+iss)</i>													
Изоферроплатина	Pt ₃ Fe	11.8	1.35	1.36	–	–	84.09	–	–	–	–	0.45	99.06
		30.15	3.28	3.05	–	–	61.51	–	–	–	–	2	
Сплав на основе Au	Au* ¹	2.33	0.85	5.36	85.82	0.86	–	2.51	–	–	–	0.76	98.48
		6.61	2.29	13.36	68.99	1.26	–	3.74	–	–	–	3.75	
Pt-Au-Fe тв. р-р	Pt-Fe-Au ¹	11.76	7.35	6.83	42.42	1.85	17.07	4.01	–	–	–	10.96	102.26
		18.43	10.96	9.4	18.84	1.5	7.66	3.3	–	–	–	29.91	
<i>Зона III (iss)</i>													
Сплав на основе Pt, Fe и Au	Pt-Fe-Au ¹	13.29	9.51	8.28	36.65	1.88	17.49	3.81	–	–	–	13.2	104.11
		18.72	12.75	10.25	14.64	1.37	7.05	2.82	–	–	–	32.39	
<i>Зона IV (iss+bnss)</i>													
Серебро	Ag ¹	18.78	15.65	6.15	–	38.72	–	0.74	–	–	–	19.5	99.55
		20.09	15.93	5.78	–	21.45	–	0.42	–	–	–	36.34	
Pt-Fe-Au тв. р-р	Pt-Fe-Au ¹	10.28	1.59	5.19	12.45	–	71.18	1.64	–	–	–	1.3	103.62
		23.69	3.49	10.51	8.14	–	46.97	1.98	–	–	–	5.22	
Лаурит	RuS ₂	1.04	0.66	1.26	–	–	–	0.59	44.51	16.77	0.88	34.54	100.26
		1.12	0.67	1.19	–	–	–	0.33	26.39	5.23	0.51	64.56	
		0.33	0.33	–	–	–	–	–	42.06	24.37	–	35.36	102.45
		0.36	0.34	–	–	–	–	–	25.11	7.65	–	66.55	
Купроиридсит	CuIr ₂ S ₄	3.58	2.98	8.01	–	–	3.26	–	–	56.44	2.40	24.09	100.75
		4.83	3.83	9.51	–	–	1.26	–	–	22.15	1.76	56.67	
<i>Зона V (bnss+pnss)</i>													
Купроиридсит	CuIr ₂ S ₄	3.57	2.84	7.99	–	–	4.71	–	–	54.87	2.73	23.63	100.35
		4.88	3.69	9.59	–	–	1.84	–	–	21.77	2.02	56.21	
Лаурит	RuS ₂	0.34	0.37	–	–	0.21	–	0.14	45.13	18.85	0.46	35.40	100.88
		0.37	0.38	–	–	0.12	–	0.08	26.76	5.88	0.27	66.17	
		0.39	0.24	–	–	–	–	–	46.88	18.22	0.86	36.2	102.8
		0.41	0.24	–	–	–	–	–	27.17	5.55	0.49	66.14	
		0.28	0.39	–	–	–	–	–	42.93	22.4	1.19	35.5	102.69
		0.3	0.4	–	–	–	–	–	25.41	6.97	0.69	66.23	
		0.45	0.39	–	–	0.41	–	–	43.86	20.25	1.11	35.5	101.96
Серебро	Ag ¹	13.18	4.23	28.04	–	33.61	–	0.51	–	–	–	18.44	98.02
		14.38	4.39	26.89	–	18.99	–	0.29	–	–	–	35.05	
Сплав на основе Au	Au* ¹	2.17	1.02	7.42	74.55	4.49	2.10	7.79	–	–	–	1.40	100.94
		5.39	2.41	16.20	52.51	5.78	1.49	10.16	–	–	–	6.06	
Pt-Fe-Au тв. р-р	Pt-Fe-Au ¹	9.64	2.22	4.06	10.67	0.57	70.38	1.03	–	–	–	1.04	99.61
		23.43	5.13	8.67	7.35	0.72	48.97	1.31	–	–	–	4.4	
		9.22	2	4.09	13.1	0.39	70.13	1.41	–	–	–	1.18	101.53
		22.21	4.58	8.66	8.95	0.49	48.37	1.78	–	–	–	4.95	
		8.63	1.91	4.36	20.91	0.38	59.98	1.01	0	0	0	0.94	98.11
		21.72	4.57	9.64	14.92	0.5	43.2	1.33	0	0	0	4.12	
		Fe	Ni	Cu	Au	Ag	Pt	Pd	Ru	Ir	Rh	S	

Примечание. Для каждой фазы состав, выраженный в мас. %, находится в верхнем ряду, в ат. % – в нижнем ряду. тв. р-р – твердый раствор.

¹ – высокое содержание основных компонентов свидетельствует о захвате в анализируемый участок матриц сульфидных фаз.

зации в *mss*, а оставшийся *Rh* заметно накапливается в расплаве только в *V* зоне, где он присутствует в *pnss*, при разложении которого при охлаждении переходит в *Ni-mss*. Палладий и серебро концентрируются в конечных продуктах кристаллизации расплава – пентландитовом и борнитовом твердых растворах, соответственно. Главным низкотемпературным концентратом *Pd* является пентландит. В недавней работе [46] доказано его вхождение в кристаллическую решетку пентландита, а в [47] сообщили о находке в норильских рудах пентландита, содержащего 11.26 мас. % *Pd*.

Примеси, не перешедшие в сульфидные твердые растворы, могут образовывать самостоятельные фазы – первичные непосредственно в процессе фракционной кристаллизации расплава и вторичные в результате твердофазных реакций. Из расплава, скорее всего, образованы соединения, температура плавления которых заметно превышает температуру кристаллизации этого расплава. С начальным этапом процесса направленной кристаллизации связана кристаллизация Pt_3Fe и массовое образование RuS_2 . В бинарной системе *Ru-S* образуется тугоплавкий RuS_2 ($T_{\text{плавления}} \sim 1600$ °C) [44]. На фазовой диаграмме *Pt-Fe* присутствует нестехиометрическое соединение Pt_3Fe с широкой областью гомогенности, образующееся в результате распада непрерывного твердого раствора при температуре 1350 °C ([48] и ссылки оттуда). Отметим, что включения Pt_3Fe наблюдались в матрице *mss'* зоны *I*, тогда как RuS_2 обнаружен не только в этой матрице, но также в продуктах распада эвтектических сплавов *iss* + *bnss* и *bnss* + *pnss* в зонах *IV* и *V* соответственно, в виде самостоятельной фазы и в сростках с $CuIr_2S_4$. Образование этих фаз непосредственно из расплава подтверждается крупными размерами и выраженной огранкой включений. В соответствии с теорией квазиравновесной направленной кристаллизации многокомпонентных расплавов с примесями процесс формирования зональности, образованной первичными сульфидными твердыми растворами, должен сопровождаться образованием первичной примесной зональности [49]. Примесные фазы должны появляться в слитке последовательно друг за другом. Каждая примесная зона отличается тем, что у нее свой набор микрофаз. Переход из одной зоны в другую означает либо исчезновение, либо возникновение, чаще возникновение какой-то новой микрофазы. В результате должно происходить

закономерное изменение распределения микрофаз по длине образца. В нашем эксперименте эта закономерность отсутствует. Так, кристаллы RuS_2 образуются в зонах *I*, *IV* и *V* т. е. фракционирования не наблюдается. Отметим, что процессы образования новых фаз при направленной кристаллизации определяются только процессами встраивания их на фронте кристаллизации. При кристаллизации фаз, сложенных макрокомпонентами, образуется сплошной фронт кристаллизации. При кристаллизации микрофаз не может образоваться сплошного фронта кристаллизации, и поэтому основной лимитирующей стадией является образование зародышей. Образование зародышей происходит в сильно неравновесных условиях и поэтому естественно ожидать, что теория квазиравновесной направленной кристаллизации в данном случае работать не будет.

Каймы серебра вокруг вторичных включений *bnss'* и *Ni-pn*, скорее всего, образовывались в результате твердофазных процессов. Первичный *bnss* при кристаллизации из расплава частично захватывает *Ag*. При охлаждении появляются включения *Ag* из-за уменьшения его растворимости в *bnss'*. К вторичным выделениям можно отнести *Pt-Fe-Au* твердые растворы, включения которых находятся внутри зерен вторичных *Ni-pn* и *Ni-mss*, что свидетельствует об их образовании в результате твердофазных реакций. Они представлены структурой распада Pt_3Fe и Au^* . Включения Au^* ассоциированы с *iss'* (*hc*) либо с границами *mh/Ni-mss*. Это позволяет предположить, что их образование является следствием субсолидусного распада *iss*. Процессы выделения микрофаз при твердофазных реакциях также, как при кристаллизации из расплава, протекают неравновесно через стадию образования зародышей и их последующего роста.

Заключение

В работе получены новые данные о поведении основных элементов и примесей при фракционной кристаллизации многокомпонентного расплава системы *Cu-Fe-Ni-S*-(ЭПГ, *Au*, *Ag*), которому соответствует свой особый тип зональности. Показано, что макрокомпоненты распределяются при фракционной кристаллизации в соответствие с классической теорией. Их поведение можно описать с помощью коэффициентов распределения. Установлено, что при кристаллизации расплава последовательность формирования первичных фаз имеет вид *mss* / *mss* +

iss / iss / iss + bnss / bnss + pnss. Эти результаты свидетельствуют о более сложном строении диаграммы плавкости в исследованной области системы Fe-Ni-Cu-S, чем было известно ранее по данным классических экспериментов по исследованию образцов, полученных длительным отжигом и последующей закалкой.

Результаты химического анализа и исследования микроструктуры слитка позволили определить перечень низкотемпературных вторичных фаз и их ассоциаций, которые необходимо учитывать при построении субсолидусных сечений. Новый тип вторичной (фазовой) зональности может присутствовать в Cu-Ni сульфидных рудах.

Поведение примесей благородных металлов при фракционной кристаллизации можно, в первом приближении, описать с помощью коэффициентов распределения. Процессы выделения микрофаз из расплава или при твердофазных реакциях протекают неравновесно через стадию образования зародышей и их последующего роста. Поэтому процесс образования примесной зональности строго не соответствует теории квазиравновесной направленной кристаллизации многокомпонентных расплавов с примесями.

Заявленный вклад авторов

Синякова Е. Ф. – научное руководство, развитие методологии, концепция и проведение исследования, написание текста, итоговые выводы. Кох К. А. развитие методологии, проведение экспериментов, выполнение исследования, редактирование текста.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Craig J. R., Kullerud G. Phase relations in the Cu-Fe-Ni-S system and their application to magmatic ore deposits. *Economic Geology Monograph* / Ed. H.D.B. Wilson. 1969;4: 344–358. <https://doi.org/10.5382/Mono.04.25>
2. Fleet M. E., Chrissyoulis S. L., Stone W. E., Weisener C. G. Partitioning of platinum-group elements and Au in the Fe-Ni-Cu-S system: experiments on the fractional crystallization of sulfide melt. *Contributions of Mineralogy and Petrology*. 1993;115: 36–44. <https://doi.org/10.1007/BF00712976>
3. Fleet M. E., Pan Y. Fractional crystallization of anhydrous sulfide liquid in the system Fe-Ni-Cu-S, with application to magmatic sulfide deposits. *Geochimica et*

Cosmochimica Acta. 1994;58: 3369–3377. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90092-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90092-2)

4. Ebel D. S., Naldrett A. J. Crystallization of sulfide liquids and interpretation of ore composition. *Canadian Journal of Earth Sciences*. 1977;34: 352–356. <https://doi.org/10.1139/e17-031>

5. Дистлер В. В., Гроховская Т. Л., Евстигнеева Т. Л. и др. *Петрология сульфидного магматического рудообразования*. М.: Наука; 1988, 230 с.

6. 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 Sudbery igneous complex. *Journal of Petrology*. 2001;42(10): 1911–1926. <https://doi.org/10.1093/petrology/42.10.1911>

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

8. Fleet M. E. Phase equilibria at high temperature. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2006;61: 365–419. <https://doi.org/10.2138/rmg.2006.61.7>

9. Cafagna F., Jugo P. J. An experimental study on the geochemical behavior of highly siderophile elements (HSE) and metalloids (As, Se, Sb, Te, Bi) in a mss-iss-pyrite system at 650 °C: a possible magmatic origin for Co-HSE-bearing pyrite and the role of metalloid-rich phases in the fractionation of HSE. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2016;178: 233–258. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.12.035>

10. Helmy H. M., Botcharnikov R., Ballhaus C., ... Hager T. Evolution of magmatic sulfide liquids: how and when base metal sulfides crystallize? *Contributions of Mineralogy and Petrology*. 2021;176: 1–15. <https://doi.org/10.1007/s00410-021-01868-4>

11. 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;4: 323–343.

12. Sugaki A., Kitakaze A. High form of pentlandite and its thermal stability. *American Mineralogist*. 1998;83(1–2): 133–140. <https://doi.org/10.2138/am-1998-1-213>

13. Cabri L. J. New phase relations in the Cu-Fe-S system. *Economic Geology*. 1973;68(4): 443–454. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.68.4.443>

14. 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. *The Canadian Mineralogist*. 2002;40: 527–561. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.40.2.527>

15. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. Melt crystallization of CuFe₂S₃ in the Cu-Fe-S system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014;115(1): 511–516. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3206-0>

16. Sinyakova E. F., Vasilyeva I. G., Oreshonkov A. S., Goryainov S. V., Karmanov N. S. Formation of noble metal phases (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au, Ag) in the process of fractional crystallization of the CuFeS₂ melt. *Minerals*. 2022;12(9): 1136. <https://doi.org/10.3390/min12091136>

17. Tolstykh N., Brovchenko V., Rad'ko V., Shapovalova M., Abramova V., Garcia J. Rh, Ir and Ru partitioning in the Cu-poor IPGE massive ores, Talnakh intrusion, Skalisty mine, Russia. *Minerals*. 2022;11:18. <https://doi.org/10.3390/min12010018>

18. Mungall J. E. Crystallization of magmatic sulfides: an empirical model and application to Sudbury ores. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2007;71(11): 2809–2819. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.03.026>
19. Dare S. A. S., Barnes S.-J., Prichard H. M., Fisher P. C. Mineralogy and geochemistry of Cu-Rich ores from the McCreey East Ni-Cu-PGE deposit (Sudbury, Canada): implications for the behavior of platinum group and chalcophile elements at the end of crystallization of a sulfide liquid. *Economic Geology*. 2014;109(2): 343–366. <https://doi.org/10.2113/econgeo.109.2.343>
20. Barnes S.-J., Ripley E. M. Highly siderophile and strongly chalcophile elements in magmatic ore deposits. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2016;81: 725–774. <https://doi.org/10.2138/rmg.2016.81.12>
21. Duran, C. J., Barnes S. J., Plese P., Kudrna Prašek M., Zientek M. L., Pagé P. Fractional crystallization-induced variations in sulfides from the Noril'sk-Talnakh mining district (Polar Siberia, Russia). *Ore Geology Review*. 2017;90: 326–351. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.05.016>
22. Liu, Y., Brennan J., Partitioning of platinum-group elements (PGE) and chalcogens (Se, Te, As, Sb, Bi) between monosulfide-solid solution (MSS), intermediate solid solution (ISS) and sulfide liquid at controlled conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2015;159: 139–161. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.021>
23. Hawley J. E. The Sudbury ores: their mineralogy and origin. *The Canadian Mineralogist*. 1962;7(1): 1–207.
24. 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. *European Journal of Mineralogy*. 1997;9: 365–377. <https://doi.org/10.1127/ejm/9/2/0365>
25. 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. *Contributions of Mineralogy and Petrology*. 2006;152: 187–200. <https://doi.org/10.1007/s00410-006-0100-9>
26. Holwell D. A., McDonald I. A review of the behavior of platinum group elements within natural magmatic sulfide ore systems. *Platinum Metals Review*. 2010;54: 26–36. <https://doi.org/10.1595/147106709x480913>
27. Косяков В. И., Сняжкова Е. Ф., Дистлер В. В. Экспериментальное моделирование формирования фазовых соотношений и зональности магматических сульфидных медно-никелевых руд, Россия. *Геология рудных месторождений*. 2012;54(3): 221–252. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17745596>
28. Сняжкова Е. Ф., Косяков В. И., Борисенко А. С., Карманов Н. С. Поведение примесей благородных металлов при фракционной кристаллизации Cu-Fe-Ni-(Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Ag, Au, Te) сульфидных расплавов. *Геология и геофизика*. 2019;60(6): 820–842. <https://doi.org/10.15372/GiG2019050>
29. Сняжкова Е. Ф., Косяков В. И., Кох К. А., Наумов Е. А. Последовательная кристаллизация пирротина, кубанита и промежуточного твердого раствора из Cu-Fe-(Ni)-S расплава. *Геология и геофизика*. 2019;60(11): 1577–1588. <https://doi.org/10.15372/gig2019091>
30. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F., Kokh K. A. Sequential crystallization of four phases from melt on the polythermal section of the Cu-Fe-Ni-S system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2020;139(6): 3377–3382. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08701-y>
31. Косяков В. И., Сняжкова 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; 53(9): 1126–1153.
32. Косяков В. И. Возможности использования направленной кристаллизации для решения задач петрологии. *Геология и геофизика*. 1998;39(9): 1242–1253.
33. Сняжкова Е. Ф., Косяков В. И. Экспериментальное моделирование зональности богатых медью сульфидных руд медно-никелевых месторождений. *Доклады Академии наук*. 2009;426(5): 668–673. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9568588>
34. Schlegel H., Sehüller A. Das Zustandebild Kupfer-Eisen-Schwefel. *Zeitschrift für Metallkunde*. 1952;43(12): 421–428.
35. Greig J. W., Jensen E., Merwin H. E. The system Cu-Fe-S. *Carnegie Institution of Washington Year Book*. 1955;54: 129–134.
36. Fleet M. E., Chryssoulis S. L., Stone W. E., Weisner C. G. Partitioning of platinum-group elements and Au in the Fe-Ni-Cu-S system: experiments on the fractional crystallization of sulfide melt. *Contributions of Mineralogy and Petrology*. 1993;115: 36–44.
37. Li C., Barnes S.-J., Makovicky E. et al. Partitioning of nickel, cooper, iridium, rhenium, platinum, and palladium between monosulfide solid solution and sulfide liquid: Effects of composition and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1996;60(7): 1231–1238. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00009-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00009-9)
38. Barnes S.-J., Makovicky E., Makovicky M., Rose-Hansen J., Karup-Moller S. Partition coefficients for Ni, Cu, Pd, Pt, Rh and Ir between monosulfide solid solution and sulfide liquid and the formation of compositionally zoned Ni-Cu sulphide bodies by fractional crystallization of sulfide liquid. *Canadian Journal of Earth Sciences*. 1997;34: 366–374. <https://doi.org/10.1139/e17-032>
39. Mungall J. E., Andrews D. R. A., Cabri L. J., Sylvester P. J., Tuberett M. Partitioning of Cu, Ni, Au, and platinum-group elements between monosulfide solid solution and sulfide melt under controlled oxygen and sulfur fugacities. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005;64(17): 4349–4360. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.11.025>
40. Simon G., Kesler S. E., Essene E. J., Chryssoulis S. L. Gold in porphyry copper deposits: experimental determination of the distribution of gold in the Cu-Fe-S system at 400 to 700 °C. *Economic Geology*. 2000;95: 259–270. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.95.2.259>
41. Колонин Г. Р., Федорова Ж. Н., Калинина Т. А. Влияние состава фазовых ассоциаций системы на минеральные формы выделения родия (по экспериментальным данным). *Доклады Академии наук*. 1994;337(1) 104–107.
42. Сняжкова Е. Ф., Косяков В. И. Экспериментальное моделирование зональности сульфидных медно-никелевых руд. *Доклады Академии наук*. 2007;417(4): 522–527. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9568588>
43. Sinyakova E. F., Komarov V. Yu, Sopov K. V., Kosyakov V. I., Kokh K. A. Crystallization of pyrrhotite from Fe-

Ni-Cu-S-(Rh, Ru) melt. *Journal of Crystal Growth*. 2020;548: 125822. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125822>

44. Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P. R., Каспрзак Л. *Binary Alloy Phase Diagrams. Second Edition*. Ohio, United States: ASM International, Materials Park; 1990. 3589 p.

45. Ternary alloy systems. Noble metal systems. Selected systems from Ag-Al-Zn to Rh-Ru-Sc. In: *Landolt-Börnstein – Group IV. Physical Chemistry*. G. Effenberg & S. Ilyenko (eds.). 2006;11B. <https://doi.org/10.1007/b96200>

46. Brovchenko V., Merkulova M., Sittner J., ... Cnudde V. X-ray absorption spectroscopic study of Pd²⁺ on Ni site in pentlandite. *American Mineralogist*. 2023;108: 2086–2095. <https://doi.org/10.2138/am-2022-8704>

47. Kalugin V., Gusev V., Tolstykh N., Lavrenchuk A., Nigmatulina E. Origin of the Pd-rich pentlandite in the massive sulfide ores of the Talnakh deposit, Norilsk Region, Russia. *Minerals*. 2021;11(11): 1258. <https://doi.org/10.3390/min11111258>

48. Makovicky E. Ternary and quaternary phase systems with PGE. In: *The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements*. L. J. Cabri

(ed.) Canadian Institute of Mining. Metallurgy and Petroleum; 2002, Special Vol. 54, pp. 131–175.

49. Косяков В. И., Синякова Е. Ф. Особенности поведения микропримесей при фракционной кристаллизации сульфидных магм. *Доклады Академии наук*. 2015;460(6): 697–700. <https://doi.org/10.7868/S0869565215060225>

Информация об авторах:

Синякова Елена Федоровна, д. г.-м. н., вед. н. с. Института геологии и минералогии СО РАН им. В. С. Соболева (Новосибирск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6288-3425>
efsin@igm.nsc.ru

Кох Константин Александрович, д. г.-м. н., вед. н. с. Института геологии и минералогии СО РАН им. В. С. Соболева (Новосибирск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1967-9642>
kokh@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 27.05.2024; одобрена после рецензирования 31.05.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.