

МИНЕРАЛОГИЯ, ПЕТРОГРАФИЯ, ЛИТОЛОГИЯ

УДК 549.057: 549.01: 549.322: 549.332

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НОРИЛЬСКИХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД
ПО ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ Cu-Fe-S

Т.А. КРАВЧЕНКО¹, С.Н. НЕНАШЕВА²

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН
3 6300090, Россия, г. Новосибирск, Проспект Академика Коптюга; e-mail: takravchenko@igm.nsc.ru

²Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана, РАН
18 119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект; e-mail: nenashevasn@mail.ru

Изучен состав продуктов кристаллизации Cu-Fe-S расплавов, синтезированных при низком (0,13 Па) и высоком (5 ГПа) давлении. Показано, что при кристаллизации Норильского Cu-Ni-Fe-S расплава, в отличие от продуктов кристаллизации Cu-Fe-S расплавов, синтезированных при низком давлении, вместо халькопиритового твердого раствора $(\text{Cu,Fe})\text{S}_{1-x}$ (5×0 ат.%) кристаллизуется пентландит $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ одновременно с халькопиритом CuFeS_2 , кубанитом CuFe_2S_3 и пирротинитом Fe_{1-x}S . Это согласуется с данными о составе системы Cu-Fe-S (борнит Cu_5FeS_4 + новая фаза Fe_4CuS_5) при температуре 1100 °С и давлении 5 ГПа и данными других исследователей о составах исходных расплавов для ассоциаций Cu-Ni-Fe сульфидов из включений в минералах кимберлитовых трубок. Полученные результаты свидетельствуют о кристаллизации Норильских Cu-Ni месторождений при высоком давлении.

Ключевые слова: система Cu-Fe-S; кристаллизация Cu-Ni-Fe-S расплава; Норильские медно-никелевые месторождения.

ASPECTS OF NORILSK CU-NI ORE CRYSTALLIZATION ACCORDING
TO THE DATA OF THE EXPERIMENTAL STUDY OF CU-FE-S SYSTEM

T.A. KRAVCHENKO¹, S.N. NENASHEVA²

¹V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of Russian Academy of Science (IGM SB RAS)
630090, Russia, Novosibirsk, pr. Akademika Koptugy, 3; e-mail: takravchenko@igm.nsc.ru

²Fersman Mineralogical Museum of the Russian Academy of Science
119071, Russia, Moscow, Leninskiy pr., 18; e-mail: nenashevasn@mail.ru

A study of the Cu-Fe-S melts crystallization products synthesized at low (0,13 Pa) and at high (5 GPa) pressure has been conducted. The study has shown that in contrast to the crystallization products of the Cu-Fe-S melts synthesized at pressure 0,13 Pa where the chalcopyrite solid solution $(\text{Cu,Fe})\text{S}_{1-x}$ (5×0 at.%) was crystallized, in crystallization of the Norilsk Cu-Ni-Fe-S melt, pentlandite $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ is crystallized simultaneously with chalcopyrite CuFeS_2 , cubanite CuFe_2S_3 and pyrrhotite Fe_{1-x}S . The results correspond to the data about composition of Cu-Fe-S system (bornite Cu_5FeS_4 + new phase Fe_4CuS_5) at 1100 °C and 5 GPa and the published data about initial melt compositions for Cu-Ni-Fe sulphide associations from the inclusions in the minerals of kimberlite tubes. The obtained results indicate the formation of Norilsk Cu-Ni deposits at high pressure.

Keywords: Cu-Fe-S system; Cu-Ni-Fe-S melt crystallization; Norilsk Cu-Ni deposits.

Основными рудообразующими минералами Норильских медно-никелевых (Cu-Ni) месторождений являются халькопирит CuFeS_2 , кубанит CuFe_2S_3 , пирротин Fe_{1-x}S и пентландит $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$. Условия их совместной кристаллизации до настоящего времени не ясны. Данные о составе норильских Cu-Ni руд [9] и соответствующих продуктов кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S, синтезированных авторами настоящей работы [5, 6], свидетельствуют об одновременной кристаллизации основных рудообразующих минералов из Cu-Ni-Fe-S расплава. При этом в отличие от продуктов кристаллизации соответствующих Cu-Fe-S расплавов, пентландит кристаллизуется вместо продуктов кристаллизации халькопиритового (или промежуточного) твёрдого раствора $(\text{Cu,Fe})\text{S}_{1-x}$ (5×0 ат.%). Это позволяет использовать экспериментальные результаты о кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S для понимания особенностей кристаллизации Норильских Cu-Ni руд, в том числе с пентландитом.

Вместе с тем ассоциация основных рудообразующих Cu-Fe сульфидов: халькопирит + кубанит + пирротин мало изучена и данные о её синтезе нам не известны. Основные экспериментальные исследования системы Cu-Fe-S [1, 7, 10, 11, 15–18] связаны с областью халькопиритового твёрдого раствора, установленного при температурах 800–300 °C. При этом в синтетических образцах кристаллизуется кубический изокубанит CuFe_2S_3 , в отличие от кубанита CuFe_2S_3 , который характеризуется ромбической структурой и, как и халькопирит, отличается переменным содержанием металлов. Есть данные о существовании халькопирит-изокубанитовых твёрдых растворов в рудах Норильского месторождения [3], но составы халькопирита и кубанита большинства норильских руд близки к соответствующим стехиометрическим составам. Обобщение данных о полиморфных модификациях соединения CuFe_2S_3 [8] свидетельствует, что кубанит образуется при высоком давлении — 0,7–4,2 ГПа [12]. Подтверждением возможного образования Норильских Cu-Ni месторождений при высоком давлении являются также находки Cu-Ni-Fe сульфидных включений в алмазе и других минералах из кимберлитовых трубок [1, 2].

Для понимания особенностей совместной кристаллизации основных рудообразующих минералов Норильских Cu-Ni месторождений: халькопирита, кубанита, пирротина и пентландита в настоящей работе представлены результаты исследования продуктов кристаллизации Cu-Fe-S расплавов, которые были синтезированы авторами при низком (0,13 Па) и высоком (5 ГПа) давлении.

Методика

Методом охлаждения расплавов от 1100 °C до комнатной температуры при давлениях 0, 13 Па и

5 ГПа изучен состав продуктов кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S, соответствующий составам норильских Cu-Ni руд. Синтез проводился из элементов (железо карбонильное А-2, медь ВЗ и сера ОСЧ, дополнительно обезвоженная плавлением в вакууме) в кварцевых ампулах, вакуумированных до 10^{-3} мм рт.ст. (0, 13 Па). Режимы синтеза и описание синтезированных образцов представлены в [5, 6]. Эксперименты при давлении 5 ГПа были проведены И.И. Федоровым в Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН на многопуансонном аппарате высокого давления типа «Разрезная сфера» (БАРС) с использованием твердофазной ячейки, изготовленной из спрессованного порошка MgO. Представительные части образцов, синтезированных при давлении 0, 13 Па, были выдержаны при температуре 1100 °C и давлении 5 ГПа в течение 5 ч.

Синтезированные образцы были изучены в шлифах методами оптической микроскопии и микрорентгеноспектральным анализом на микроанализаторах «Camebax-Micro» и JXA 8100. Стандартами служили FeS и CuFeS_2 . Анализ проводился по рентгеновским линиям: FeK, CuK, SK. 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 элементов $C_{\min}$ рассчитан по 2-критерию при уровне значимости 99%. $C_{\min}$ в мас. %: Cu — 0,04; Fe — 0,03; S — 0,01. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-4.

При изложении результатов для синтетических фаз использованы общепринятые условные обозначения и названия минеральных аналогов соответствующего состава. Общее условное обозначение cb использовано для изокубанита и кубанита, а bn — для борнита стехиометрического состава Cu_5FeS_4 и борнитового твёрдого раствора. В качестве показателя состава фаз и изменения фазового состава в процессе кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S и соответствующего им пентландита использованы отношения Cu/Fe и Ni/Fe соответственно, а для природных Cu-Ni-Fe-S расплавов и минералов, содержащих примеси кобальта, — отношение Cu,Ni/Fe,Co.

Состав продуктов кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S, синтезированных при давлении 0,13 Па

Вместе с пентландитом $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ и за исключением хейкокита $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$, который не был обнаружен в Норильском рудном поле, состав продуктов кристаллизации центральной части системы Cu-Fe-S: 50 ат. % S, Cu/Fe 1,22–0,25; 47 ат. % S,

Cu/Fe 1,30—0,63 и 45 ат.% S, Cu/Fe 1,44—0,69, синтезированных при давлении 0,13 Па [5, 6] (рис. 1), соответствует составу норильских Cu-Ni руд. Ассоциации основных рудообразующих Cu-Fe сульфидов на рис. 1 отвечает ассоциация халькопирит + кубанит + пирротин (ср + cb + ро, рис. 1), которая не была синтезирована. Условия кристаллизации других, показанных на рис. 1 фазовых ассоциаций, согласуются с данными о кристаллизации соответствующих расплавов при 1100—850 °C [18] и последующих твёрдофазных изменениях халькопиритового (или промежуточного) твёрдого раствора (Cu,Fe)S_{1-x} (5 x 0 ат.%) [11] (iss, рис. 1). Вместе с халькопирит-изокубанитовыми твёрдыми

растворами (ср—cb, рис. 1) продуктами кристаллизации халькопиритового твёрдого раствора считаются: талнахит Cu₉Fe₈S₁₆, моихукит Cu₉Fe₉S₁₆ и хейкокит Cu₄Fe₅S₈ (tal, mh, и hc, рис. 1), которые обеднены серой по сравнению с халькопиритом и изокубанитом. Все синтезированные фазы отличаются переменным содержанием металлов (табл. 1). При этом состав продуктов кристаллизации расплавов с исходным содержанием серы 50 ат.% зависит от скорости охлаждения расплава. В связи с этим талнахит, моихукит и хейкокит были синтезированы не только из расплавов с исходным содержанием серы 45 и 47 ат.%, но и из быстро охлаждённых расплавов халькопирит-изокубани-

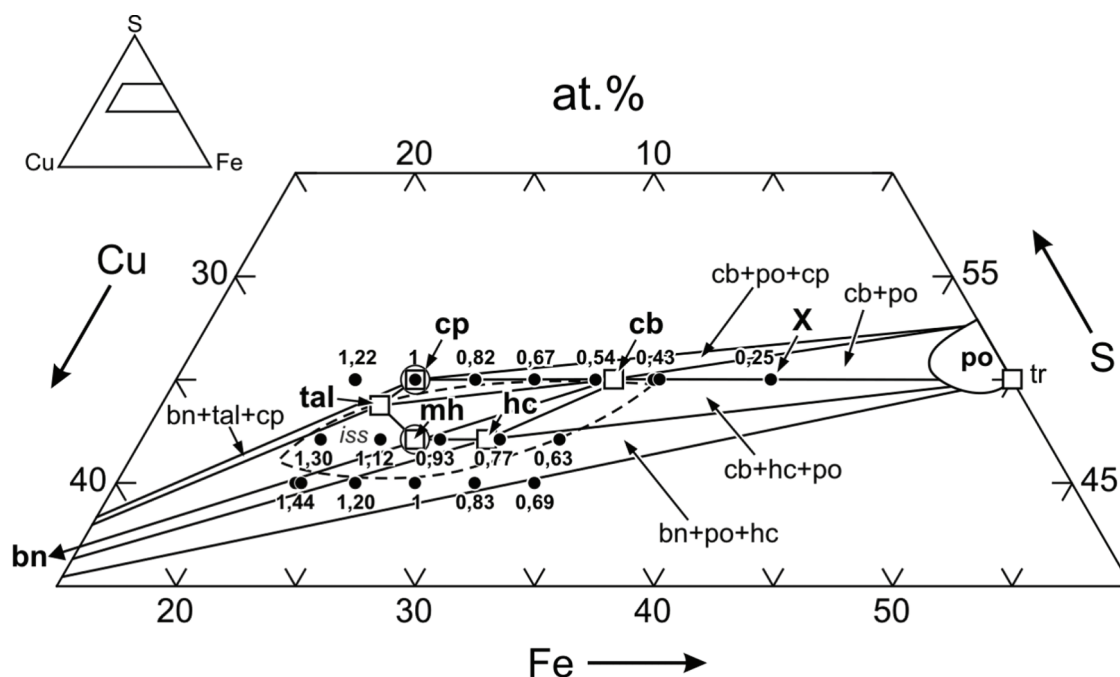


Рис. 1. Фазовые соотношения продуктов кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S [5, 6] (сплошные линии,) и область халькопиритового (промежуточного) твёрдого раствора (Cu,Fe)S при 600 °C [11] (iss, штриховые линии): черные кружки — исходные составы образцов, синтезированных: при давлении 0,13 Па (50 ат.% S, Cu/Fe = 1,22—0,25; 47 ат.% S, Cu/Fe = 1,30—0,63; 45 ат.% S, Cu/Fe = 1,44—0,69), белые — при давлениях 0,13 Па и 5 ГПа (50 ат.% S, Cu/Fe = 1 и 47 ат.% S, Cu/Fe = 1); квадраты — стехиометрические составы: халькопирита CuFeS₂ (ср), пирита FeS₂ (py), троилита FeS, талнахита Cu₉Fe₈S₁₆ (tal), кубанита CuFe₂S₃ (cb), моихукита Cu₉Fe₉S₁₆ (mh) и хейкокита Cu₄Fe₅S₈ (hc); ро — пирротин Fe_{1-x}S, bn — борнит Cu₅FeS₄, x — новая фаза Fe₄CuS₅, синтезированная при 5 ГПа

Таблица 1

Составы пентландита и никелистого халькопирита Норильских Cu-Ni руд и продуктов кристаллизации халькопиритового твердого раствора

Фаза	Состав фаз, ат. %				Cu, Ni/Fe, Co
	Cu	Ni	Fe	S	
Пентландит (Fe,Ni) ₉ S ₈	0,00—1,35	20,29—30,29	22,64—34,36	45,29—47,40	1,34—0,59
Ni-халькопирит (Cu,Ni)FeS ₂	14,25	16,67	25,16	48,92	1,03
	8,71	14,36	27,65*	49,28	0,83
Талнахит Cu ₉ Fe ₈ S ₁₆	26,92—27,92	0,00	24,12—24,60	47,75—48,84	1,16—1,09
Халькопирит CuFeS ₂	20,31—25,54	0,00	24,71—30,47	48,65—49,86	1,03—0,67
Изокубанит CuFe ₂ S ₃	14,04—19,32	0,00	31,75—35,90	48,93—50,06	0,61—0,39
Моихукит Cu ₉ Fe ₉ S ₁₆	25,64—27,38	0,00	26,37—27,52	46,25—47,15	1,04—0,93
Хейкокит Cu ₄ Fe ₅ S ₈	21,01—25,35	0,00	28,17—31,05	45,97—47,94	0,90—0,68

Примечание. *Примеси Co: (0,00—1,71 ат.% в пентландите и 0,24 ат.% в никелистом халькопирите) [8].

тового, изокубанитового и изокубанит-пирротин-ного состава (50 ат.% S, Cu/Fe = 1,22–0,54; 0,54–0,43 и 0,43–0,25 соответственно, рис. 1).

В табл. 1 вместе с составами синтезированных продуктов кристаллизации халькопиритового твёрдого раствора представлены составы норильских пентландитов и фаз, обнаруженных в норильских рудах и условно названных никелистыми халькопиритами [9] (Ni-халькопирит, табл. 1). По содержанию меди и никеля состав никелистых халькопиритов (Cu,Ni)FeS₂ является промежуточным между составами халькопирита и пентландита. Никелистый халькопирит с Cu,Ni/Fe,Co = 1,03 является промежуточной фазой между халькопиритом и обогащённым никелем пентландитом, а с Cu,Ni/Fe,Co = 0,83 — между халькопиритом и обогащённым железом пентландитом. Это свидетельствует об одновременной кристаллизации халькопирита и пентландита норильских руд. Вместе с тем, как видно из табл. 1, пентландит характеризуется значениями Cu,Ni/Fe,Co (1,34–0,59), близкими к таковым Cu/Fe продуктов кристаллизации халькопиритового твёрдого раствора (1,16–0,68). При этом в системе Cu-Fe-S значения Cu,Ni/Fe,Co никелистых халькопиритов близки к таковым Cu/Fe границ области гомогенности халькопирита с талнахитом (1,03) и халькопирита с изокубанитом (0,82). Это позволяет сделать вывод, что при кристаллизации Cu-Ni-Fe-S расплава, соответствующего составам норильских Cu-Ni руд, вместо указанных выше продуктов кристаллизации халькопиритового твёрдого раствора одновременно не только с халькопиритом, но и с кубанитом и пирротинотом кристаллизуется пентландит. Сделанный вывод согласуется с данными о кристаллизации пентландита непосредственно из Cu-Ni-Fe-S расплава [13, 14] и данными о кубаните, как о минерале высокого давления. Равновесие халькопирит — кубанит — пирротин (ср — cb — ро, рис. 1) не согласуется с равновесиями кубанита с талнахитом, моихукитом и хейкокитом, а в случае кристаллизации Cu-Ni-Fe-S расплава — с пентландитом. Однако кубанит входит в состав всех фазовых ассо-

циаций, и его кристаллизация при высоком давлении свидетельствует об одновременной кристаллизации исследуемых рудообразующих минералов из единого Cu-Ni-Fe-S расплава при высоком давлении.

Состав продуктов кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S при температуре 1100 °C и давлении 5 ГПа

Для подтверждения изложенных выше данных о кристаллизации основных рудообразующих минералов Норильских Cu-Ni месторождений из единого Cu-Ni-Fe-S расплава при высоком давлении изучен состав центральной части системы Cu-Fe-S при температуре 1100 °C и давлении 5 ГПа. Исходные составы образцов, синтезированных при 5 ГПа (белые кружки, рис. 1) соответствуют составам халькопирита CuFeS₂: 50 ат.% S, Cu/Fe = 1 и моихукита Cu₉Fe₉S₁₆: 47 ат.% S, Cu/Fe = 1, никелистым аналогом, которого является пентландит (Ni,Fe)₉S₈ с одинаковым содержанием никеля и железа. Составы синтезированных образцов представлены в табл. 2.

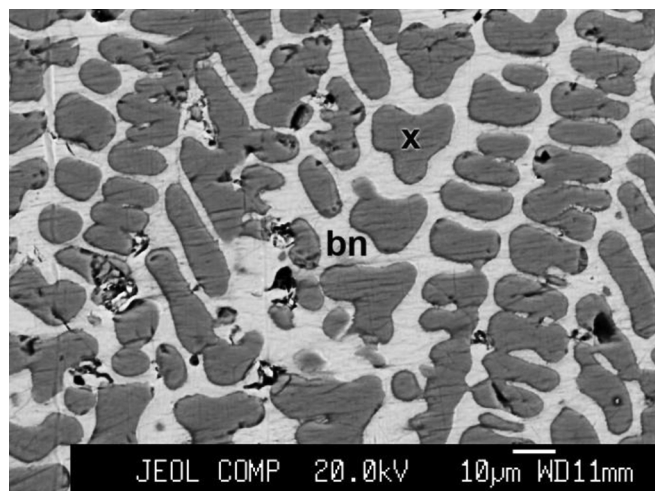


Рис. 2. Фазовый состав образцов системы Cu-Fe-S: 50 и 47 ат.% S, Cu/Fe = 1 при 1100 °C и 5 ГПа, x — новая фаза Fe₄CuS₅, bn — борнит Cu₅FeS₄

Таблица 2

Состав продуктов кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S: 50 ат.% S, Cu/Fe = 1 и 47 ат.% S, Cu/Fe = 1, синтезированных при давлениях 0,13 Па и 5 ГПа

Номер	S ат.%	Фаза	Состав фаз, ат.%						мас. %
			Cu	Fe	S	Cu	Fe	S	
1	50	ср	24,19	26,30	49,51	33,44	31,96	34,53	99,93
		cb	19,08	31,95	48,97	26,47	38,95	34,28	99,70
2	47	bn	52,01	9,43	38,56	65,34	10,47	24,48	100,29
		mh	26,63	26,02	47,35	36,15	31,04	32,42	99,61
1Р и 2Р	50 и 47	bn	53,32	9,31	37,37	66,98	10,28	23,68	100,94
		x	11,57	49,60	37,87	52,36	8,32	39,32	99,04

Примечание. 1, 2 — образцы, синтезированные при давлении 0,13 Па, 1Р, 2Р — образцы, синтезированные при давлении 5 ГПа, ср — халькопирит CuFeS₂, cb — изокубанит CuFe₂S₃, bn — борнит Cu₅FeS₄, mh — моихукит Cu₉Fe₉S₁₆, x — новая фаза CuFe₄S₅.

Таблица 3

Состав фаз и рассчитанных исходных расплавов для ассоциаций Cu-Ni-Fe сульфидов из включений в минералах из кимберлитовых трубок и состав новых фаз, установленных в системе Cu-Fe-S и в рудах Норильских Cu-Ni месторождений

Образец	Ассоциация	Фазы, L	Мас. %						Ат. %						Cu, Ni/Fe, Co
			Cu	Ni	Co	Fe	S	?	Cu	Ni	Co	Fe	S		
MP-687*	Cu-фаза (x) + M _{ssFe} + cp	Cu-фаза	16,40	0,00	0,29	47,00	34,00	97,69	11,92	0,00	0,23	38,87	48,98	0,30	
		M _{ssFe}	0,00	8,59	0,36	51,00	38,20	98,15	0,00	6,48	0,27	40,46	52,78	0,16	
		L	1,00	8,20	0,40	51,80	38,50	99,90	0,69	6,10	0,03	40,50	52,40	0,17	
1P и 2P	X (cp + cb + po)	X	11,57	0,00	0,00	49,60	37,87	99,04	8,32	0,00	0,00	39,32	52,36	0,21	
586**	cp + pn + M _{ssFe}	L	3,90	8,70	0,20	53,10	34,20	100,10	2,80	6,60	0,20	42,60	47,80	0,22	
76a***	cp + po		3,02	12,36	0,00	49,79	34,93	100,10	2,12	9,40	0,00	39,82	48,65	0,29	
510**	cp + pn + M _{ssFe}		5,70	9,70	0,20	48,00	36,60	100,20	4,00	7,30	0,20	38,00	50,50	0,30	
1/4***	cp + pn + M _{ssNi}	M _{ssNi}	0,00	17,63	0,27	43,51	39,97	101,38	0,00	12,89	0,19	33,43	53,49	0,38	
		L	2,32	25,53	0,50	35,98	35,65	99,98	1,63	19,45	0,38	28,81	49,72	0,36	
			4,70	17,10	0,30	42,10	35,90	100,10	3,30	13,00	0,20	33,60	49,90	0,48	
249***	cp + M _{ssNi}	M _{ssNi}	1,45	20,27	0,75	42,92	36,05	101,49	1,00	15,19	0,56	33,80	49,45	0,47	
		L	9,57	15,75	0,61	39,72	34,34	99,99	6,81	12,13	0,46	32,16	48,43	0,58	
279***	cp + pn + M _{ssNi}		9,11	16,61	0,64	38,63	36,01	101,00	6,40	12,60	0,50	30,60	49,90	0,62	
AB-15*	Cu-фаза (Cu-pn) + M _{ssNi} + cp	Cu-фаза	21,00	18,60	0,38	28,80	30,50	99,28	15,58	14,94	0,30	24,32	44,86	1,24	
		M _{ssNi}	1,23	24,60	0,00	39,40	35,10	100,33	0,86	18,72	0,00	31,52	48,90	0,62	
		L	2,70	24,10	0,00	38,50	34,70	100,00	1,90	18,46	0,00	30,99	48,65	0,66	
33**	cp + pn + M _{ssNi}		5,90	22,10	0,50	36,00	34,90	99,40	4,20	17,00	0,40	29,20	49,20	0,72	
405***	cp + M _{ssNi}		7,98	21,00	0,13	34,81	36,07	99,99	5,62	16,02	0,10	27,90	50,36	0,78	
2	cp+cb+po+pn	Ni-ср	12,12	18,44	0,30	33,52	34,58	98,97	8,71	14,36	0,23	27,42	49,28	0,83	
Г-5**	cp + pn + M _{ssNi}	L	5,40	25,70	0,60	34,00	34,40	100,10	3,80	19,80	0,50	27,50	48,40	0,84	
360***	cp + pn + M _{ssNi}	M _{ssNi}	1,54	19,88	0,00	43,64	35,89	100,95	1,10	15,00	0,00	34,50	49,40	0,47	
		L	9,05	22,39	0,07	33,93	34,55	99,99	6,44	17,26	9,05	27,49	48,75	0,85	
1-68***	cp + pn		15,60	18,91	0,14	30,49	34,86	101,01	11,14	14,62	0,11	24,78	49,35	1,03	
7	cp + po	Ni-ср	19,77	14,96	0,31	30,38	34,24	99,65	14,25	11,67	0,24	24,92	48,92	1,03	
56***	cp + pn	L	6,12	29,39	0,26	27,85	36,40	101,02	4,31	22,40	0,20	22,31	50,79	1,19	

Примечание. Включения: в алмазе, оливине и гранате из кимберлитовых трубок (Удачная, Мир, имени XVIII съезда КПСС и Сытыканская) [2, 4], Cu-фаза — названная медная фаза, ср — халькопирит $CuFeS_2$, рп — пентландит $(Fe,Ni)_9S_8$, ро — пирротин $Fe_{1-x}S$, $M_{ssFe(Ni)}$ — моносублидный твердый раствор на основе пирротина; курсивом выделены фазы, состав которых не был определен, жирным шрифтом — образцы с новыми фазами, установленными авторами настоящей работы в системе Cu-Fe-S при 1100 °C и 5 ГПа ($x Fe_4CuS_5$) и в рудах Норильских Cu-Ni месторождений (Ni-ср — никелистый халькопирит $(Cu,Ni)FeS_2$) [8].

Как видно в табл. 2, при давлении 0,13 Па в образце 1 с исходным содержанием серы 50 ат.% кристаллизуются халькопирит с обогащённым медью изокубанитом, а в образце 2 с исходным содержанием серы 47 ат.% — борнит Cu_3FeS_4 с моихукитом. Образцы с таким же исходным составом, что и образцы 1 и 2, но синтезированные при давлении 5 ГПа (1Р и 2Р, табл. 2), характеризуются одинаковым составом. В этих образцах были установлены борнит и новая фаза $x\text{Fe}_4\text{CuS}_5$ в виде структуры распада, различимой только при больших увеличениях ($\text{bn} + x$, рис. 2). Раздельно диагностировать показанные на рис. 2 фазы с помощью рентгенофазового анализа не удалось. Большинство рефлексов рентгенограммы смеси борнита с новой фазой были индцированы нами в тетрагональной сингонии с параметрами: $a = 4,483$ и $c = 4,785$, пространственная группа P42/m или P42 .

Как следует из рис. 1, состав новой фазы $x\text{Fe}_4\text{CuS}_5$: 50 ат.% S, $\text{Cu/Fe} = 0,25$ является промежуточным между составами кубанита (cb) и пирротина (po). При этом состав кубанита соответствует линии равновесия халькопирит (cp) — пирротин (po): $\text{cb} = \text{cp} + \text{po}$ ($\text{CuFe}_2\text{S}_3 = \text{CuFeS}_2 + \text{Fe}_{1-x}\text{S}$). Из этого следует возможность одновременной кристаллизации халькопирита, кубанита и пирротина из расплава состава новой фазы ($2\text{Fe}_4\text{CuS}_5 = \text{CuFeS}_2 + \text{CuFe}_2\text{S}_3 + 5\text{Fe}_{1-x}\text{S}$). При этом не показанная на рис. 1 линия равновесия борнит (bn) — новая фаза (x) проходит через область кристаллизации хейкокита и моихукита, никелистым аналогом которых является пентландит. Таким образом, равновесие борнит — новая фаза в системе Cu-Fe-S при 1100 °С и 5 ГПа подтверждает сделанный вывод об одновременной кристаллизации исследуемых рудообразующих минералов из единого Cu-Ni-Fe-S расплава при высоком давлении и кристаллизации пентландита вместо продуктов кристаллизации халькопиритового твёрдого раствора. Таким образом, вместо халькопирит-изокубанитовых твёрдых растворов и талнахита кристаллизуется обогащенный никелем пентландит, вместо моихукита — пентландит с одинаковым содержанием никеля и железа, а вместо хейкокита — пентландит, обогащенный железом. Это согласуется с указанными выше данными о кристаллизации талнахита, моихукита и хейкокита из быстро охлажденных расплавов халькопирит-изокубанитового изокубанитового и изокубанит-пирротинного состава соответственно.

Полученные результаты согласуются с данными [2, 4] о составах фаз и рассчитанных исходных расплавов для ассоциаций Cu-Ni-Fe сульфидов, отвечающих составам норильских Cu-Ni руд, из включений в минералах из кимберлитовых трубок:

Удачная, Мир, имени XXIII съезда КПСС и Сытыканская (табл. 3). В связи с уменьшением содержания железа в процессе кристаллизации Cu-Ni-Fe-S расплава и его постоянным содержанием в халькопирите и кубаните, образцы в табл. 3 расположены в порядке уменьшения отношений Cu, Ni/Fe, Co , соответствующих составам никельсодержащих сульфидов. Жирным шрифтом в табл. 3 показаны образцы с новыми фазами, установленными авторами настоящей работы в системе Cu-Fe-S при 1100 °С и 5 ГПа и в рудах Норильских Cu-Ni месторождений ($x\text{Fe}_4\text{CuS}_5$ и никелистый халькопирит Ni-cp ($\text{Cu, Ni})\text{FeS}_2$ соответственно). При этом Cu -фаза в образце АВ-15 обозначена в табл. 3 как медистый пентландит (Cu-pn), поскольку её состав, как и составы никелистых халькопиритов норильских руд (Ni-cp , табл. 3), являются промежуточными между составами халькопирита и пентландита по содержанию меди и никеля.

Как следует из табл. 3, состав Cu -фазы из включений в алмазе образца МР-687 близок составу фазы $x\text{Fe}_4\text{CuS}_5$, синтезированной авторами настоящей работы при температуре 1100 °С и давлении 5 ГПа (табл. 2). Составы исходных расплавов с $\text{Cu, Ni/Fe, Co} = 0,17\text{—}0,30$ отвечают составам никелистых аналогов фазы $x\text{Fe}_4(\text{Ni, Cu})\text{S}_5$. Составы исходных расплавов остальных образцов соответствуют составам моносльфидного твердого раствора (M_{ssFe} , M_{ssNi} , табл. 3) и являются никелистыми аналогами расплавов системы Cu-Fe-S : 50 ат.% S, $\text{Cu/Fe} = 1,22\text{—}0,25$ (рис. 1). При этом значения Ni, Cu/Fe, Co для рассчитанных исходных расплавов: 0,36—0,62 близки к значениям Cu/Fe изокубанита, 0,72—1,03 — халькопирита, а 1,19 — талнахита, которые кристаллизуются при низком давлении (0,39—0,61, 0,67—1,03 и 1,09—1,16 соответственно, табл. 1).

Выводы

Ассоциации основных рудообразующих минералов Норильских медно-никелевых месторождений: халькопирита CuFeS_2 , кубанита CuFe_2S_3 , пирротина FeS_{1-x} и пентландита $(\text{Ni, Fe})_9\text{S}_8$ кристаллизуются при высоком давлении. При кристаллизации норильского Cu-Ni-Fe-S расплава, в отличие от соответствующего Cu-Fe-S расплава, кристаллизующегося при низком давлении, вместо халькопиритового (или промежуточного) твердого раствора $(\text{Cu, Fe})\text{S}_{1-x}$ ($5 \leq x \leq 0$ ат.%) кристаллизуется пентландит одновременно с халькопиритом, кубанитом и пирротинном.

Работа выполнена в рамках государственного задания, проект № 0330-2016-0001.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воган Д.Дж., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М.: Наука, 1981. 575 с.
2. Гаранин В.К., Крот А.Н., Кудрявцева Г.П. Сульфидные включения в минералах из кимберлитов. М.: Изд-во МГУ, 1988. Ч. 1. 47 с. Ч. 2. 175 с.
3. Дистлер В.В., Кулагов Э.А., Служеникин С.Ф., Лапутина И.П. Закаленные сульфидные твердые растворы в рудах Норильского месторождения // Геология рудных месторождений. 1996. Т. 38. № 1. С. 41–53.
4. Ефимова Э.С., Соболев Н.В., Поспелов Л.Н. Включения сульфидов в алмазах и особенности их парагенезиса // Зап. ВМО. 1983. Вып. 3. С. 300–310.
5. Кравченко Т.А. Экспериментальное исследование продуктов кристаллизации халькопиритового твердого раствора // Новые данные о минералах. 2011. Вып. 46. С. 86–92.
6. Кравченко Т.А., Ненасева 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. 85–91.
7. Лихачев А.П. Экспериментальное исследование парагенезисов системы Cu-Fe-S // Минералы и парагенезисы минералов рудных месторождений. Л.: Наука, 1973. С. 3–19.
8. Ненасева С.Н., Кравченко Т.А. Особенности состава изокубанита и полиморфные модификации соединения CuFe_2S_3 // Зап. ВМО. 2014. № 5. С. 84–97. (Nenasheva S.N., Kravchenko T.A. Composition features of isocubanite and polymorphous modifications of CuFe_2S_3 compound // Geology of Ore Deposits. 2015. V. 57. No 7. P. 1–8).
9. Кравченко Т.А., Ненасева С.Н. Новые фазы в Cu-Ni рудах Норильских месторождений // Новые данные о минералах. М.: ЭКОСТ, 2015. Вып. 50. С. 82–89.
10. Barton P.B. Solid solutions in the system Cu-Fe-S. Part I: The Cu-S and Cu-Fe-S joins // Economic Geology. 1973. Vol. 68. P. 455–465.
11. Cabri L.J. New data on phase relations in the Cu-Fe-S System // Economic Geology. 1973. Vol. 68. No 4. P. 443–454.
12. Chandra U., Parthasarathy G., Sharma P. Synthetic cubanite CuFe_2S_3 : Pressure-induced transformation to isocubanite // Canadian Minerals. 2010. V. 48. No 5. P. 1137–147.
13. Drebuschak V.A., Kravchenko T.A., Pavlyuchenko V.S. Synthesis of pure pentlandite in bulk // Journal of Crystal Growth. 1993. 1998. C. 728–731.
14. Sugaki A., Kitakaze A. High form of pentlandite and thermal stability // American Mineralogist. 1998. Vol. 83. P. 133–140.
15. 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 // Economic Geology. 1975. Vol. 70. P. 806–823.
16. 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. 10. P. 433–444.
17. Vaughan D.J., Craig J.R. Sulfide ore mineral stabilities, morphologies, and intergrowth textures // Geochemistry of hydrothermal ore deposits. 1997. Barnes H.L. (Ed.) Wiley, John & Sons, third Edition. P. 367–434.
18. Yund R.A., Kullerud G. Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system // Jour. Petrology. 1966. Vol. 7. No 3. P. 454–488.

736.1+552.5

ЦИКЛОГЕНЕЗ И ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАГЕНИИ РАННЕПЕРМСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ПЕРЕДОВОГО ХРЕБТА (СЕВЕРНЫЙ КАВКАЗ)

А.Г. ГРАНОВСКИЙ, А.Н. ЛЕДНЕВ

Южный федеральный университет

344006, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42; e-mail: granovskyag@mail.ru

Выделены ритмостратиграфические комплексы раннепермских отложений Белореченской впадины зоны Передового хребта. Установлены единичные циклы накопления красноцветной континентальной молассы в разрезах аксаутской и киньрчадской свит. Цикличность связывается с дифференциацией водно-потоковых отложений в межгорном прогибе в пределах блуждающих русел и обширных конусов выноса в мелководные бассейны замкнутых водоемов. Образование отложений происходило в континентальной обстановке межгорных аккумулятивных равнин в условиях флювиального режима седиментации, относится к миграционно-мутационному типу осадконакопления и соответствует верхней континентальной молассе. Показаны минерагенические особенности меди и золота в раннепермских красноцветах и приуроченность оруденения к определённым частям разреза пород в пределах выделенных ритмов.

Ключевые слова: циклогенез; цикл; свита; межгорный прогиб; континентальная моласса; красноцветные отложения; минерагения.