

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

ГУСЕВ Виктор Александрович

**ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ БОГАТЫХ МЕДЬЮ
СПЛОШНЫХ СУЛЬФИДНЫХ РУД ТАЛНАХСКОГО И ОКТЯБРЬСКОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЙ (НА ОСНОВЕ ИЗУЧЕНИЯ РАЗРЕЗОВ РУДНЫХ ТЕЛ И
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ)**

1.6.10. – Геология, поиски и разведка твердых полезных ископаемых, минерагения

1.6.4. – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков
полезных ископаемых

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научные руководители:
Доктор геолого-минералогических наук,
Толстых Надежда Дмитриевна
Доктор геолого-минералогических наук,
Синякова Елена Фёдоровна

НОВОСИБИРСК – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Список сокращений.....	10
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ ПО КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ СУЛЬФИДНОЙ ЖИДКОСТИ В ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ И В ЭКСПЕРИМЕНТАХ	12
1.1. Кристаллизационная дифференциация сульфидной жидкости в природе	12
1.2. Экспериментальное изучение системы Cu-Fe-S	16
ГЛАВА 2. ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ТАЛНАХСКОГО РУДНОГО УЗЛА	19
ГЛАВА 3. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	25
3.1. Материалы.....	25
3.2. Методика экспериментальных работ	25
3.3. Аналитические методы	27
3.4. Расчётные методы	28
ГЛАВА 4. КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ В ПРИРОДЕ	31
4.1. Халькопиритовые руды Талнахского месторождения	31
4.1.1. <i>Строение линзы халькопиритовых руд: минеральная зональность.....</i>	<i>31</i>
4.1.2. <i>Акцессорные минералы и их распределение по разрезу</i>	<i>38</i>
4.1.3. <i>Химическая зональность.....</i>	<i>44</i>
4.1.4. <i>Условия кристаллизации</i>	<i>47</i>
4.1.5. <i>Кристаллизация сульфидного расплава, субсолидусные преобразования фаз</i>	<i>49</i>
4.1.6. <i>Кристаллизация ЭПГ-содержащего расплава, субсолидусные преобразования фаз.....</i>	<i>52</i>
4.2. Моихукитовые руды Октябрьского месторождения	53
4.2.1. <i>Строение линзы моихукитовых руд: минеральная зональность.....</i>	<i>53</i>
4.2.2. <i>Акцессорные минералы и их распределение по разрезу</i>	<i>59</i>
4.2.3. <i>Химическая зональность.....</i>	<i>62</i>
4.2.4. <i>Условия кристаллизации</i>	<i>65</i>
4.2.5. <i>Кристаллизация сульфидного расплава, субсолидусные преобразования фаз</i>	<i>67</i>
4.2.6. <i>Кристаллизация ЭПГ-содержащего расплава, субсолидусные преобразования фаз.....</i>	<i>67</i>
4.3. Выводы	68
ГЛАВА 5. КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ В ЭКСПЕРИМЕНТЕ	70
5.1. Направленно закристаллизованный слиток.....	70
5.1.1. <i>Строение слитка: минеральная зональность</i>	<i>70</i>
5.1.2. <i>Акцессорные минералы и их распределение по слитку</i>	<i>81</i>

5.1.3. Химическая зональность.....	92
5.1.4. Кристаллизация сульфидного расплава, субсолидусные преобразования фаз	98
5.1.5. Кристаллизация L_{SM} расплава, субсолидусные преобразования фаз	100
5.1.6. Схема эволюции фазового состава слитка при фракционной кристаллизации	104
5.1.7. Сопоставление строения и фазового состава слитка с разрезами природных халькопиритовых и моихукитовых руд.....	106
5.2. Выводы	110
ГЛАВА 6. ЭПГ В СТРУКТУРЕ СУЛЬФИДОВ.....	111
6.1. Pd-содержащий пентландит в халькопиритовых рудах Талнахского месторождения	111
6.1.1. Особенности морфологии и состава, распределение по разрезу	111
6.1.2. Распределение Pd-содержащего пентландита по плоскости анилифа	114
6.1.3. Распределение палладия в зёрнах пентландита	116
6.1.4. Позиция Pd в структуре пентландита, количественный расчёт замещения	119
6.1.5. Возможные механизмы обогащения пентландита палладием	124
6.1.6. Образование Pd-содержащего пентландита.....	130
6.2. Выводы	133
Заключение.....	135
Список литературы	136
Приложение	152

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

Изучением Норильско-Талнахских месторождений занимались многие исследователи. Обобщение этих работ свидетельствует о том, что Сибирская трапповая провинция является самой крупной континентальной базальтовой провинцией, в пределах которой локализованы крупнейшие в мире уникальные PGE-Cu-Ni-S сульфидные месторождения, которые связаны с раннетриасовыми маломощными малоглубинными дифференцированными базит-гипербазитовыми интрузиями (Годлевский, 1959; Додин и др., 1971; Дюжиков и др., 1988; Рябов и др., 2000; Naldrett, 2004; Лихачев, 2006; и др.).

Особенностью Норильских месторождений является большое количество минералов платиновой группы. На момент 1990 г. уже было описано более 40 видов (Евстигнеева, Генкин, 1990), а новые минералы обнаруживаются и в последние годы (Sluzhenikin et al., 2018; Vymazalova et al., 2017, 2018 и др.). Изучены типы руд и их зональность по разрезам рудных полей, получены составы минералов (Дистлер и др., 1975, 1996; Додин и др., 2009).

Многочисленные работы по минералогии массивных сульфидных руд выполнены для основной залежи Октябрьского месторождения X1-О (Додин и др., 1971; Генкин и др., 1981; Дистлер и др., 1988; Naldrett et al., 1996). Другие тела массивных руд («Южная линза-2» Талнахской интрузии) изучены фрагментарно (Krivolutskaya et al., 2018; Tolstykh et al., 2020a), хотя информация об их строении, минеральном и химическом составе важна для понимания закономерностей образования массивных руд норильских месторождений.

Тела сплошных руд, как правило, имеют зональное строение, которое проявляется в закономерном изменении химического состава и смене минеральных ассоциаций снизу вверх от пирротиновых руд к халькопиритовым (Дистлер и др., 1975, 1996, 1999; Генкин и др., 1981; Додин и др., 2009). Считается, что зональность является результатом фракционной кристаллизации сульфидного расплава (Генкин и др., 1981; Дистлер и др., 1975, 1988; Czamanske et al., 1992; Naldrett, 2004; Barnes and Lightfoot, 2005; Holwell and McDonald, 2010; и др.). Для массивных рудных тел характерно два типа зональностей: простая, от пирротиновых руд к халькопиритовым, формирующаяся в высокосернистых условиях; и более сложная, от пирротиновых руд к кубанитовым и далее к талнахит-моихукитовым, которая формируется в низкосернистых условиях (пониженная активность серы) (Дистлер и др., 1975).

Наряду с изучением образования основных рудообразующих минералов при фракционной кристаллизации сульфидных расплавов большое внимание уделяется изучению поведения примесей благородных металлов в этом процессе. Эта информация позволяет выявлять отдельные особенности их поведения на основе как природных наблюдений (Cabri, 2002; Genkin,

Evstigneeva, 1986), так и экспериментальной информации (Makovicky, 2002; Ballhaus et al., 2001; Helmy et al., 2007; Синякова, Косяков, 2007; 2009, 2012; Holwell, McDonald, 2010; и др.).

Система Fe-Ni-Cu-S является базовой геохимической системой, которая широко применяется для моделирования процессов образования магматогенных сульфидных месторождений меди и никеля и интерпретации геохимических и минералогических данных (Craig and Kullerud, 1969, Helmy et al., 2021). Из-за сложности анализа фракционной кристаллизации природных Cu-Ni сульфидных расплавов и недостатка информации для теоретического моделирования в работах (Косяков, Синякова, 2005; Косяков, Синякова, 2012) проведены прямые экспериментальные исследования систем Fe-Ni-S, Cu-Fe-S и Cu-Fe-Ni-S в средней по сере области составов, отвечающей составам сульфидных руд. Результаты подобных экспериментов позволяют определить принципиально возможные типы зональности рудных тел в рассматриваемой многокомпонентной системе и выполнить моделирование сульфидных рудных тел по минералогическим и химическим данным об их строении.

Важным аспектом использования направленной кристаллизации является моделирование поведения примесей благородных металлов в процессе фракционной кристаллизации. Результаты экспериментов позволяют:

- 1) определить значения коэффициентов распределения микропримесей между кристаллической матрицей и расплавом и их зависимость от состава расплава;
- 2) установить формы выделения микроэлементов в виде самостоятельных минералов, а также условия их образования;
- 3) использовать данные по распределению микроэлементов как индикаторов процессов фазовых превращений в системе, образованной макрокомпонентами.

Объект исследования

Объект работы – PGE-Ni-Cu сплошные сульфидные руды Талнахской и Хараелахской интрузий. Выбор объекта обусловлен возможностью прямого сравнения двух рудных тел, сформированных в результате фракционирования и кристаллизации богатых медью сульфидных расплавов, но тем не менее имеющих существенные различия в строении и минералогии.

Цель исследования

Выявление типов зональности сплошных рудных тел норильских месторождений и установление закономерности концентрирования благородных металлов в халькопиритовых

рудах Талнахского и моихукитовых рудах Октябрьского месторождений, с последующим сопоставлением этой информации с данными, полученными при изучении направленно закристаллизованного слитка, имитирующего богатые медью руды.

Задачи исследования

1. Изучить минеральные ассоциации и состав рудообразующих минералов и минералов платиновой группы (МПП) по разрезам халькопиритовых руд Талнахского месторождения и моихукитовых руд Октябрьского месторождения;
2. Описать строение рудных тел на основе сменяемости минеральных ассоциаций по разрезу;
3. Выявить вариации главных элементов и примесей, а также закономерности их распределения по разрезам;
4. Методом направленной кристаллизации получить образец, имитирующий зональность тела сплошных сульфидных руд;
5. Определить последовательность выделения основных фаз из расплава и при субсолидусном распаде, приводящую к зональности закристаллизованного образца;
6. Исследовать формы выделения благородных металлов в закристаллизованном образце;
7. Сопоставить минералогический состав природных руд и экспериментального образца

Фактический материал

Исследование выполнено по образцам природных руд из двух скважин, вскрывающих моихукитовые и халькопиритовые руды, и экспериментально полученному направленно закристаллизованному слитку.

Тело моихукитовых руд расположено в северо-западной части Хараелахской интрузии в поле рудника «Октябрьский». Изучался разрез тела по керну скважины 441. Для этого было отобрано 22 образца керна с интервалом отбора менее 5 м., изготовлено 86 аншлифов.

Тело халькопиритовых руд «Южная линза-2» расположено в южной части Талнахской интрузии в поле рудника «Маяк». Изучался разрез тела по керну скважины ЕМ-7. Для этого было отобрано 25 образцов керна с интервалом отбора менее 0,5 м., изготовлен 41 аншлиф.

Для характеристики сульфидных и благороднометалльных фаз суммарно выполнено около 7000 анализов методом сканирующей электронной микроскопии, около 2000

микронзондовых анализов. Изготовлено и проанализировано методом ICP-MS 15 и 19 валовых проб для характеристики разрезов по скважинам ЕМ-7 и 441 соответственно.

В результате экспериментального исследования получен направленно закристаллизованный слиток, длиной 105 мм, диаметром 8 мм, который имитирует богатые медью сплошные руды. Было изготовлено 20 аншлифов, по которым сделано около 1500 анализов методом сканирующей электронной микроскопии.

Научная новизна

Выполнено сравнение двух типов руд, образовавшихся из обогащенных медью расплавов. Выявлено, что линза «моихукитовых» руд на самом деле сложена путоранитовыми рудами. Предложен механизм ликвации станидной и плюмбидной жидкостей в сульфидных расплавах в дополнение к ранее известному механизму ликвации теллуридных жидкостей. Сделана находка пентландита с содержанием палладия, в разы превышающим ранее известные значения (до 11,26 мас. %). Статистическими методами определена схема замещения катионов палладием, проведён количественный расчёт замещения. Впервые минералогический состав изученных руд сопоставлен с результатами эксперимента по кристаллизационной дифференциации имитационного сульфидного расплава, и сделана физико-химическая интерпретация процесса рудообразования.

Теоретическая и практическая значимость

Данное исследование дополняет существующие представления о минералогической и геохимической зональности двух генетически разных залежей, а полученные результаты могут быть использованы для детализации геологических моделей, прогнозирования структуры рудных тел и выявления в них областей с повышенными концентрациями МПГ при оценке промышленной значимости новых месторождений.

Защищаемые положения

1. Халькопиритовые руды Талнахского месторождения имеют ярко выраженную минералого-геохимическую зональность, обусловленную фракционированием обогащенного медью сульфидного расплава с образованием высокосернистой минеральной ассоциации (фугитивность серы fS_2 увеличивается снизу-вверх от -9,7 до -7,7), тогда как в разрезе моихукитовых руд Октябрьского месторождения, сложенных низкосернистой ассоциацией

(-12 fS₂), фракционная зональность отсутствует. Различия минеральных ассоциаций обусловлены разными исходными составами сульфидных расплавов и физико-химическими условиями их кристаллизации.

2. Процесс фракционной кристаллизации модельного расплава приводит к образованию сложной зональности (пирротин -> кубанит -> пугоранит), которая имитирует зональность богатых медью руд. Примеси благородных металлов присутствуют в виде твердых растворов в сульфидах и образуют собственные фазы по разным механизмам: а) кристаллизация из сульфидного расплава, б) распад твердых растворов, в) отделение расплава подсистемы Cu(Fe, Ni) – S(Pb, Bi, Sb) – ЭПГ(Ag, Au) от материнского сульфидного с последующей его кристаллизацией при T<560°C.

3. Палладий, помимо образования собственных фаз минералов, в значительном количестве (до 11,26 мас. %) входит в структуру пентландита, замещая никель: один атом никеля замещается 0,71 атомами палладия и 0,30 атомами железа. Обогащенный палладием пентландит образовался в результате воздействия пострудных гидротермальных растворов (флюидов), содержащих Pd и Fe, в локальных участках руд.

Апробация результатов

Результаты работы изложены в двух статьях:

1) 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, 1258. <https://doi.org/10.3390/min11111258>.

2) Sinyakova, E.; Goryachev, N.; Kokh, K.; Karmanov, N.; Gusev, V. The Role of Te, As, Bi, and Sb in the Noble Metals (Pt, Pd, Au, Ag) and Microphases during Crystallization of a Cu-Fe-S Melt. *Minerals* 2023, 13, 1150. <https://doi.org/10.3390/min13091150>.

Также результаты представлены в виде устных докладов на двух конференциях («МНСК-2021», г. Новосибирск и «Современные проблемы геохимии-2021», г. Иркутск), и на научно-производственном совещании «Рудоносность базит-гипербазитовых интрузивов и перспективы выявления новых месторождений», 2021, г. Петрозаводск.

Структура работы

Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения, изложена на 167 страницах, содержит 19 таблиц, 67 рисунков и 3 приложения. Список литературы содержит 185 публикации.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научным руководителям, д.г.-м.н. Толстых Надежде Дмитриевне (ИГМ СО РАН) и д.г.-м.н. Синяковой Елене Фёдоровне (ИГМ СО РАН) за планирование и ведение диссертационной работы и всестороннее консультирование автора. Отдельно и особенно хочется поблагодарить к.г.-м.н. Калугина Валерия Михайловича (ФГБУ ЦНИГРИ) за предоставленные образцы руд и непосредственное участие в большинстве этапов выполненного исследования.

Существенную помощь в подготовке полированных препаратов-аншлифов оказал Цаплин В.Г. Автор глубоко признателен сотрудникам лаборатории рентгеноспектральных методов анализа ИГМ СО РАН: Карманову Н.С., Хлестову М.В., Титову А.Т., Нигматулиной Е.Н., Даниловской В.А. за всестороннюю помощь в проведении аналитики образцов руд. Также автор крайне благодарен Лавренчуку А.В. за неоценимую помощь в статистической обработке аналитических данных. Постановка эксперимента по направленной кристаллизации была бы невозможна без участия Коха К.А. За помощь в подборе актуальной литературы хочется сказать спасибо Белкиной Н.Б. Также хочется поблагодарить за консультации и обсуждения работы Изоха А.Э., Вишневого А.В., Подлипского М.Ю., Шелепаева Р.А., Белянина Д.К., Айриянц Е.В. и других сотрудников ИГМ СО РАН. Неоценимую роль сыграли советы и моральная поддержка со стороны коллег и друзей Чайки И.Ф., Кузьмина И.А., Ефимова М.А., Шаповаловой М.О., Гарсия Дж., Иванова А.В., Метелкина Е.К., Затолокиной К.И.

Работа выполнена при поддержке аспирантского гранта РФФИ № 20-35-90088 «Типы зональности и закономерности распределения благороднометальной минерализации в богатых медью массивных сульфидных рудах Талнахского и Октябрьского месторождений» и частичной финансовой поддержке гранта министерства науки и высшего образования РФ № 13.1902.21.0018 «Фундаментальные проблемы развития минерально-сырьевой базы высокотехнологичной промышленности и энергетики России».

Список сокращений

Минерал	Формула	Сокращение
Атокит	Pd_3Sn	Ato
Аурикуприд	Cu_3Au	Auc
Борнит	Cu_5FeS_4	Bn
Брэггит	$(\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni})\text{S}$	Bg
Высоцкит	PdS	Vsk
Галенит	PbS	Gn
Звягинцевит	Pd_3Pb	Zvy
Кубанит	CuFe_2S_3	Cbn
Ковеллин	CuS	Cv
Колдвеллит	$\text{Pd}_3\text{Ag}_2\text{S}$	Cwl
Магнетит	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$	Mgt
Манганошадлунит	$(\text{Mn}, \text{Pb}, \text{Cd})(\text{Cu}, \text{Fe})_8\text{S}_8$	Mn-Slu
Маякит	PdNiAs	Mjk
Меньшиковит	$\text{Pd}_3\text{Ni}_2\text{As}_3$	Mnv
Мертиит-II	$\text{Pd}_8(\text{Sb}, \text{As})_3$	Met-II
Мончеит	$(\text{Pt}, \text{Pd})(\text{Te}, \text{Bi})_2$	Mon
Никелистый путоранит	$\text{Cu}_{1.1}(\text{Fe}, \text{Ni})_{1.2}\text{S}_2$	Ni-Put
Норильскит	$(\text{Pd}, \text{Ag})_7\text{Pb}_4$	Nrs
Палладоарсенид	Pd_2As	Pda
Паоловит	Pd_2Sn	Plv
Пентландит	$(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$	Pn
Пирротин	Fe_{1-x}S	Pyh
Полярит	$\text{Pd}(\text{Bi}, \text{Pb})$	Plr
Путоранит	$\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.2}\text{S}_2$	Put
Рустенбургит	Pt_3Sn	Rsb
Самородное серебро	Ag	Ag
Смизит	$(\text{Fe}, \text{Ni})_{3+x}\text{S}_4$	Syt
Соболевскит	$\text{Pd}(\text{Bi}, \text{Te})$	Sov
Сперрилит	PtAs_2	Spv
Стибиопалладинит	$\text{Pd}_{5+x}\text{Sb}_{2-x}$	Stpdn
Стиллуотерит	Pd_8As_3	Slw
Сфалерит	ZnS	Sp
Таймырит	$(\text{Pd}, \text{Cu}, \text{Pt})_3\text{Sn}$	Tmy
Тетрааурикуприд	AuCu	Taur
Тетраферроплатина	PtFe	Tfpt

Ферроваллериит	$2(\text{Fe,Cu})\text{S} \cdot 1.5\text{Fe}(\text{OH})_2$	Fval
Халькопирит	CuFeS_2	Ccp
Хлорит	$\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$	Chl
Au-Ag сплав	(Au,Ag)	Au-Ag
Pd-пентландит	$(\text{Ni,Fe,Pd})_9\text{S}_8$	Pd-Pn
Неназванная фаза 1	Cu_3S_2	Cu_3S_2
Неназванная фаза 2	Cu_2FeS_3	Cu_2FeS_3
Неназванная фаза 3	$(\text{Pd,Ni})_2(\text{As,Sb})$	Ni-Pda или Pd-Mjk

Аббревиатура	Расшифровка
ДТА	Дифференциальный термический анализ
МПП	Минерал(ы) платиновой группы
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ЭПГ	Элемент(ы) платиновой группы
apfu	Atoms Per Formula Unit
BSE	BackScattered Electrons
CbnSS	Кубанитовый твёрдый раствор
$f\text{S}_2$	Фугитивность серы
g	Доля затвердевшего расплава;
GD	Габбродолерит
GD-OL	Габбродолерит оливиновый
GD-T	Габбродолерит такситовый
High PnSS	Высокотемпературный пентландитовый твёрдый раствор;
ISS	Промежуточный твёрдый раствор
L_{SM}	Сульфидно-металлоидная жидкость
MSS	Моносльфидный твёрдый раствор
PGE	Platinum Group Elements
PGM	Platinum Group Minerals
PnSS	Пентландитовый твёрдый раствор

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ ПО КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ СУЛЬФИДНОЙ ЖИДКОСТИ В ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ И В ЭКСПЕРИМЕНТАХ

1.1. Кристаллизационная дифференциация сульфидной жидкости в природе

Установлена тесная связь магматических сульфидных месторождений с крупными изверженными провинциями (Arndt et al., 2005; Barnes et al., 2016; Изох и др, 2016; Malitch et al., 2018; Leshner, 2019), однако способ внедрения и последовательность кристаллизации остается предметом дискуссии (Latypov et al., 2015; Marsh, 2015). Многие аспекты формирования магматических Cu-Ni (ЭПГ) сульфидных руд освещались в литературе (Barnes et al., 2016; Lightfoot et al., 1994; Maier, Groves, 2011; Naldrett, 1997, 2005, 2010; Simon, Ripley, 2011), однако с развитием аналитических методов и петрологического моделирования создаются более точные магмато-рудные модели, соответствующие природным наблюдениям (Barnes et al., 2013; Li et al., 2009; Yao, Mungall, 2021). Одним из важных аспектов в вопросе происхождения крупных магматических месторождений сульфидов является понимание механизма обогащения серой и рудными металлами. Среднее содержание серы в верхней мантии составляет 300 - 400 ppm, а в базальтовых магмах не превышает 1000 ppm (Von Gehlen, 1992). Тем не менее, мантийные ультрамафитовые магмы играют большое значение для формирования сульфидных ЭПГ-Cu-Ni месторождений. Механизмы обогащения этих магм сульфидами обсуждаются в литературе (Keays, Lightfoot, 2007; Liu et al., 2007; Ripley, Li, 2013). Так как сульфидная фаза в мафит-ультрамафитовых системах присутствует в незначительных количествах (<1%) (Arndt et al., 2005), то ее недостаточно для накопления больших объемов сульфидной жидкости, обеспечивающей образование массивных руд, аналогичных Норильским месторождениям. Для этого необходимо дополнительное обогащение магм серой в процессе их транспортировки из мантии в области становления через подводящие каналы и промежуточные магматические камеры. Большинство авторов принимает механизм ассимиляции корового материала для обогащения магм серой, которая впоследствии сегрегируется в несмешиваемую сульфидную жидкость, взаимодействующую с большими массами силикатного расплава и с растворенными в нем рудными компонентами, сорбируемые этим расплавом. Хотя описаны исключения, когда сульфиды произошли исключительно из специфических мантийных источников без добавления внешней серы (Ripley, Li, 2013; Krivolutskaya, 2014).

Следовательно, образование магматических сульфидов в первую очередь зависит от состава мантии и степени ее частичного плавления (Mungall, 2005), поэтому высокомагнезиальные магмы (толеитовые, пикритовые, коматиитовые) (Arndt et al., 2005),

образованные при высокой степени частичного плавления, являются наиболее подходящими для образования магматических сульфидных месторождений.

Содержание рудных металлов в магмах контролируется их коэффициентами распределения на месте плавления мантии, а также содержанием сульфидных, оксидных и металлических фаз в рестите, способных удерживать рудные металлы (Mondal, 2011). Различные факторы влияют на обогащение магм металлами и процессы сегрегирования серы. Например, коэффициенты разделения халькофильных элементов между сульфидным и силикатным расплавами уменьшаются с увеличением фугитивностей кислорода и серы (Arndt et al, 2005), что приводит к низкому содержанию рудных металлов в сульфидном расплаве в окислительных обстановках, например, в островодужных условиях. Основные факторы, контролирующие растворимость S, являются температура, давление, фугитивности серы и кислорода, концентрации FeO, SiO₂ и Na₂O в расплаве. Растворимость серы увеличивается с ростом температуры, FeO и f_{S_2} (факторы, препятствующие сегрегации), и уменьшается с ростом давления, f_{O_2} , SiO₂ и Na₂O (факторы, способствующие сегрегации) (Arndt et al., 2005).

Изотопия серы является инструментом для выявления источника магматических сульфидов (Гриненко, 1985; Naldrett, 2010; Криволуцкая, 2014; Malitch et al., 2018; Ryabov et al., 2018). В мантийных источниках S34 близки к 0 ‰, тогда как коровые источники имеют более широкий диапазон вокруг этого значения. Но ряд исследователей считают, что изотопные данные неубедительны в отношении относительных вкладов корового и мантийного материала и подвержены ограничениям (Von Gehlen, 1992; Le Vaillant et al., 2018).

Сульфидная фаза сорбирует рудные металлы (ЭПГ, Ni, Cu, Fe и Co) благодаря их высокому халькофильному сродству (Arndt et al., 2005; Mondal, 2011). Но иногда сульфидные руды имеют более высокое содержание Ni, Cu и ЭПГ, чем если бы они были в равновесии с объемом магмы, из которой образовались вмещающие их породы (Октябрьское месторождение). Обогащение сульфида рудными компонентами контролируется коэффициентами разделения $D_{sulf/melt}$ халькофильных элементов и количеством рудных металлов в силикатном расплаве (Mungall et al., 2020). Чтобы достичь высокого содержания руды, необходимо огромное количество силикатного расплава, с которым бы уравнивалась сульфидная жидкость, т.е., высокое отношение массы силиката к массе сульфида (R-фактор) (Campbell, Naldrett, 1979). В рамках открытой системы каналов сульфидный расплав взаимодействует все с новыми порциями неистощенной магмы, повышая ее “тенор” (Naldrett et al., 1995; Maier, 2001). Таким образом, приемлемы два варианта: уравнивание сульфидного и силикатного расплавов при одном внедрении в закрытой системе и экстенсивное обновление взаимодействия сульфидов и магмы в открытой динамической системе (Mungall et al, 2020). Существуют и другие факторы высокого

тенора сульфида, это ассимиляция протосульфидов во время прохождения магмы через магматическую систему подводящих каналов и дегазация магмы с потерей летучих (SO_4 , SO_3 и H_2S), приводящая к снижению давления, тем самым, обогащению Cu и ЭПГ в остаточной сульфидной жидкости. Многими исследователями подчеркивается роль летучих компонентов в рудоформирующих системах, которые соединяются с каплями сульфидов и могут транспортировать их вверх в процессе дегазации (Barnes et al., 2019; Yao and Mungall, 2020; Iacono-Marziano et al., 2017, 2020).

Сера, кроме как растворенная в магме, переносится на большие расстояния из мантийного источника в кору в виде капель и суспензий сегрегированного сульфида (Barnes, 2007; Лихачев, 2006; Криволуцкая, 2014). Доминирующим механизмом вертикального переноса сульфидной жидкости, более плотной, чем силикатный расплав, является ее гравитационное оседание в областях застойных режимов магматического потока (Barnes et al., 2008), тогда как в активных магматических системах (турбулентном, ламинарном или переходном режимах) сульфидные расплавы перемещаются вверх с потоком магмы на более высокие уровни коры (Robertson et al., 2015). Гидродинамическая ловушка для сульфидных расплавов в системах магматических каналов может возникать на участках, где подводящий канал расширяется, тем самым снижается скорость потока и осаждаются сульфидные капли. Происходит нисходящая миграция сульфидной жидкости в условиях пульсирующих потоков и накопление Ni-Cu-ЭПГ сульфидов (Saumur et al., 2015) в камере становления (*in situ*).

Основная петрологическая позиция заключается в том, что дифференцированные интрузии являются продуктом либо фракционной кристаллизации единичного магматического импульса, либо результатом множественных дискретных порций магмы; последняя версия получает все большее подтверждение. Механизмы внедрения дифференцированных магматических силлов с учетом и наложения нескольких импульсов были оценены (Cawthorn, 2012) с точки зрения термодинамики. Кроме того, в настоящее время ведутся фундаментальные петрологические дискуссии о том, что является результатом расслоенности: непрерывное поступление порций магмы, насыщенной кристаллами (Marsh, 2015), или фракционная кристаллизация (Latypov, 2009; Latypov et al., 2015).

Отдельные расслоенные интрузии (Doros в Намибии, Rum в Шотландии, Sept-Iles в Канаде и другие) характеризуются **обратной зональностью**, которую трудно объяснить, следуя обычным тенденциям фракционной кристаллизации. На основе петрографических и геохимических доказательств обосновывается механизм ее образования в результате многократного внедрения расплавов, формирующий силлы в твердые и полутвердые кристаллические породы (Hepworth et al., 2018; Namur et al., 2015; Owen-Smith & Ashwal, 2015).

Для Бушвельда основным убедительным доказательством пульсации магм была минералогическая обратная зональность (Cawthorn, 2012). Обратная зональность также может быть объяснена также "диффузией эффекта Core" вопреки механизму внедрения нескольких порций магмы (Latypov, 2015, 2009; Latypov, Chastyakova, 2009). Следует также иметь в виду, что при фракционной кристаллизации одной порции магмы в магматической камере могут возникать аномалии в модальном и химическом составе благодаря внутренней конвекции, переохлаждению или контаминации (Humphreys, 2009). Кроме того, смешивание магмы при ее дополнительном пополнении может происходить между слоями в стратифицированной магматической камере, что также способствует образованию обратной зональности (Tegner et al., 2006).

Месторождения Норильского района уникальны тем, что в них присутствуют большие объемы сульфидных руд по отношению к объему интрузивных силикатных пород, где отношение сульфид/силикат достигает 0,18 (Лихачев, 1996). Норильские руды, их разновидности, внутреннее строение и минеральные составы изучались на протяжении нескольких десятилетий и были предметом интенсивных дискуссий (Додин, Батуев 1971; Коваленкер и др., 1972; Дистлер и др., 1975, 1996; Дистлер и др., 1975, 1988, 1996; Генкин и др., 1981; Zientek, Likhachev, 1992; Лихачев, 1996, 1997, 2006; Naldrett et al., 1994, 1996; Налдретт, 2004; Евстигнеева и Трубкин, 2006; Служеникин, Мохов, 2007, 2008, 2015; Додин и др., 2009; Спиридонов, 2010; Служеникин, 2011; Криволуцкая, 2014 и многие другие). Норильские руды характеризуются большим разнообразием минеральных видов, в том числе, МПГ (Генкин и др., 1966, 1969; Бегизов и др., 1974; Разин и Борисанская, 1970; Евстигнеева и Генкин, 1983, 1990; Барков и др., 2000, 2002; Служеникин, 2011; Krivolutskaya et al., 2018; Chayka et al., 2020; Tolstykh et al., 2020a,b, 2021, 2022).

Массивные руды располагаются в экзо- или эндоконтакте между интрузиями и вмещающими породами, чаще в экзоконтакте (Лихачев, 2006). Механизмы их образования остаются открытыми: в результате внедрения одного или нескольких независимых порций расплава (Стехин, 1994; Дистлер и др., 1988, Дюжиков и др., 1988), или в результате процессов «фильтр-прессинга» (Лихачев, 1996, 2006), когда сульфидный расплав оседает в структурных ловушках, расширениях магма-проводящих каналов (Barnes and Lightfoot, 2005).

Общепринятая модель образования сульфидных руд основывается на механизме кристаллизационной дифференциации, подтвержденном экспериментальными исследованиями и природными наблюдениями. Он представляет собой непрерывный процесс эволюции сульфидного расплава в результате кумуляции моносульфидного твердого раствора (Mss) с высоким содержанием железа и отделившейся остаточной обогащенной медью сульфидной жидкости, включающей несовместимые элементы, которая впоследствии кристаллизуется в виде

промежуточного твердого раствора (Iss) (Kullerud et al., 1969; Naldrett, 2004; Синякова, Косяков, 2009; Barnes, Ripley, 2016; Duran et al., 2017). Сульфидная жидкость, обогащенная медью, мигрировала из MSS с формированием жил, которые простираются во вмещающую породу (Налдретт, 2004).

Кроме того, существует также ликвационно-кристаллизационная модель, включающая расслоение сульфидного расплава на предкристаллизационной стадии на медь- и железо-содержащие жидкости, которые затем эволюционируют отдельно (Дистлер и др., 1975; Лихачев, 2006; Генкин и др., 1981).

Обе эти модели признаны в норильских месторождениях и объясняют различные типы рудной зональности. Дистлер и др., (1975) описал два типа зональности: простая первого типа от пирротина до халькопирита, тогда как зональность второго типа является сложной и скачкообразной. Она включает недосыщенные серой талнахит и мойхукит. Примером первой зональности является обогащенное медью рудное тело «Южная линза-2» в Талнахской интрузии (Служеникин и др., 2014; Криволуцкая и др., 2018, Tolstykh et al., 2020a), а примером зональности второго типа - Основное рудное тело Октябрьского месторождения Хараелахской интрузии (Генкин, 1968; Суханова, 1968; Додин и др., 1971; Генкин и др., 1981; Дистлер и др., 1988; Likhachev, 1994; Naldrett et al., 1996).

1.2. Экспериментальное изучение системы Cu-Fe-S

Одна из первых работ по изучению этой системы была посвящена проведению термографических, оптических и рентгенографических исследований системы плавкости Cu-Fe-S с использованием синтетических материалов области Cu-Cu₂S-CuFeS-FeS-Fe (Shlegel, Shuller, 1922). В результате были построены политермические разрезы для бинарных систем, построено изотермическое сечение тройной системы Cu-Fe-S при 900°C а также построена поверхность ликвидуса. Позднее, было определено положение изотерм на поверхности ликвидуса и области существования твердых растворов в средней части фазовой диаграммы (Greig, 1955). В 1969 году с использованием методов ДТА и высокотемпературного рентгенофазового анализа (Kullerud et al., 1969) были построены сечения системы Cu-Fe-S при 1100, 1000, 900, 700, 500 и 200°C. Также эти методы были использованы позднее для изучения характера плавления кубанита и халькопирита, а также для построения диаграммы системы CuFeS₂-FeS (Dutrizac, 1976). На термограмме нагревания природного образца, содержащего 92% кубанита с примесями Pyh, Csp и Pn, обнаружены эффект между 250°C и 300°C, и сдвоенный эффект при 900-905°C, интерпретированный как температура иконгруэнтного плавления, протекающего в узком

температурном интервале. На термограмме охлаждения зафиксирован отчетливый пик при $\sim 1010-1020^{\circ}\text{C}$, интерпретированный как температура ликвидуса, построен разрез $\text{CuFeS}_2\text{-FeS}$. Также, методами ДТА, растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа была изучена область фазовой диаграммы при $x\text{S} < 0,5$ (Старых и др., 2010). В этой работе был проведен анализ фазовых превращений в трехкомпонентной сульфидной системе Cu-Fe-S в области $\text{Cu-Cu}_2\text{S-FeS-Fe}$, определены составы и температуры невариантных точек и линии моновариантных равновесий в исследуемой системе. Построены проекции поверхностей ликвидуса и солидуса на концентрационном треугольнике, определено положение границ области несмешиваемости в системе $\text{Cu-Cu}_2\text{S-FeS-Fe}$ с указанием состава и температуры критической точки расслоения, указано направление конод.

Были исследованы фазовые соотношения в центральной части фазовой диаграммы (Cabri, 1973). Образцы были выдержаны при 100°C и 600°C в течение от нескольких недель до 9 месяцев, закалены и изучены микрорентгеноспектральным и рентгенофазовым анализами. По результатам работ были детально изучены отношения в центральной части «сухой» системы Cu-Fe-S при 100°C и 600°C . Представлен изотермический разрез при 600°C . Обсуждаются низкотемпературные фазовые отношения. Показано, что высокотемпературный промежуточный твердый раствор при охлаждении распадается на низкотемпературные фазы - талнахит, моихукит, хейкокит и кубанит.

Позднее были проведены масштабные эксперименты (более 100) в запаянных кварцевых ампулах методом синтеза из расплава и последующего отжига при 800°C с охлаждением закалкой в холодной воде. Полученные образцы исследованы на микроскопе в отраженном свете, проанализированы электронным микропробным микроанализатором JEOL XMA-8800. Построено сечение центральной части диаграммы при 800°C . В итоге было показано существование сульфидного расплава между борнитом и пирротинном. Обнаружено, что борнитовый, промежуточный и пирротинный твердые растворы сосуществуют с расплавом (Tsujiura, Kitakaze, 2004). Был проведен синтез образцов в запаянных кварцевых ампулах при температурах от 752°C до 803°C (Bilenker, 2008). Полученные образцы были исследованы под микроскопом в отраженном свете и при помощи рентгеноспектрального анализа. В результате этой работы были исследованы фазовые равновесия в интервале температур $752 - 803^{\circ}\text{C}$. При этих температурах отслежено существование расплава. Область существования прослеживается ниже 800°C и в некоторых случаях наблюдается при 750°C .

Был проведен детальный теоретический анализ топологии диаграммы плавкости системы Cu-Fe-S во всей области составов (Косяков, 2008). Также были показаны возможности использования направленной кристаллизации для решения задач петрологии (Косяков, 1998).

В последние два десятилетия, последовали серии экспериментов О.Ф. Синяковой (Синякова, Косяков, 2005; Синякова, Косяков, 2012; Kosyakov, Sinyakova, 2014; Kosyakov, Sinyakova, 2017):

1. В 2005г. проведена направленная кристаллизация образцов из области моносulfидного твердого раствора в системе Fe-Ni-S, и на примере этой системы разработан метод проведения направленной кристаллизации сульфидных расплавов, обработки данных и представления результатов.

2. В работе 2012г. полученный образец изучался методами микроскопии, рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализа. В ходе этих исследований приведены результаты экспериментальной проверки возможности образования кубанита при квазиравновесной направленной кристаллизации расплава состава: Fe 33,3; Cu 16,7; S 50,0 ат.%. Показано, что из расплава последовательно кристаллизуются пирротин, изокубанит и, возможно, $iss + icb$. При охлаждении первичные минералы частично распадались с образованием многофазных смесей.

3. В 2014 году кубанит был получен направленной кристаллизацией расплава состава $CuFe_2S_3$. Построен разрез диаграммы Cu-Fe-S вдоль пути кристаллизации изокубанита. Построен фрагмент схемы поверхности ликвидуса системы Cu-Fe-S в области кристаллизации стехиометрического $CuFe_2S_3$ и нестехиометрического изокубанита. Полученный образец изучен методами микроскопии, рентгенофазового, рентгеноспектрального и термического анализа.

4. В 2017 году была проведена направленная кристаллизация расплава состава Cu 18,5; Fe 32,5; S 49,0 мол.%. Полученный образец изучен методами микроскопии, рентгенофазового, микрорентгеноспектрального и термического анализов. В результате построен разрез $Cu_{0.19}Fe_{0.33}S_{0.48}$ - $Cu_{0.31}Fe_{0.23}S_{0.46}$ диаграммы плавкости системы Cu-Fe-S методами направленной кристаллизации и термического анализа. Из расплава L последовательно кристаллизуется пирротиновый твердый раствор $(Fe,Cu)S_{1\pm\delta}$ (Poss) и нестехиометрический изокубанит $Cu_{1.1}Fe_{2.0}S_{3.0}$ (Icb*). Он образуется при 970°C по перитектической реакции $L + Poss \rightarrow Icb^*$. При 930°C в системе протекает перитектическая реакция $L + Icb^* \rightarrow Iss$ с образованием промежуточного твердого раствора Iss состава $Cu_{1.0}Fe_{1.2}S_{2.0}$. С использованием результатов настоящей работы и ранее опубликованных данных, построен фрагмент схемы поверхности ликвидуса системы Cu-Fe-S в области кристаллизации стехиометрического $CuFe_2S_3$ и нестехиометрического изокубанита.

ГЛАВА 2. ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ТАЛНАХСКОГО РУДНОГО УЗЛА

Талнахский рудный узел расположен в Норильском районе, который находится на северо-западном краю Сибирской платформы, вблизи границы с Енисей-Хатангским прогибом (рис.2.1а).

В структурном плане Норильский район представлен серией поднятий и понижений (мульд), которые разделяются крупными разломами преимущественно северо-восточного простирания. Важнейшей рудоконтролирующей структурой района является Норильско-Хараелахский разлом северо-восточного простирания, к которому приурочены Норильский и Талнахский PGE-Ni-Cu узлы.

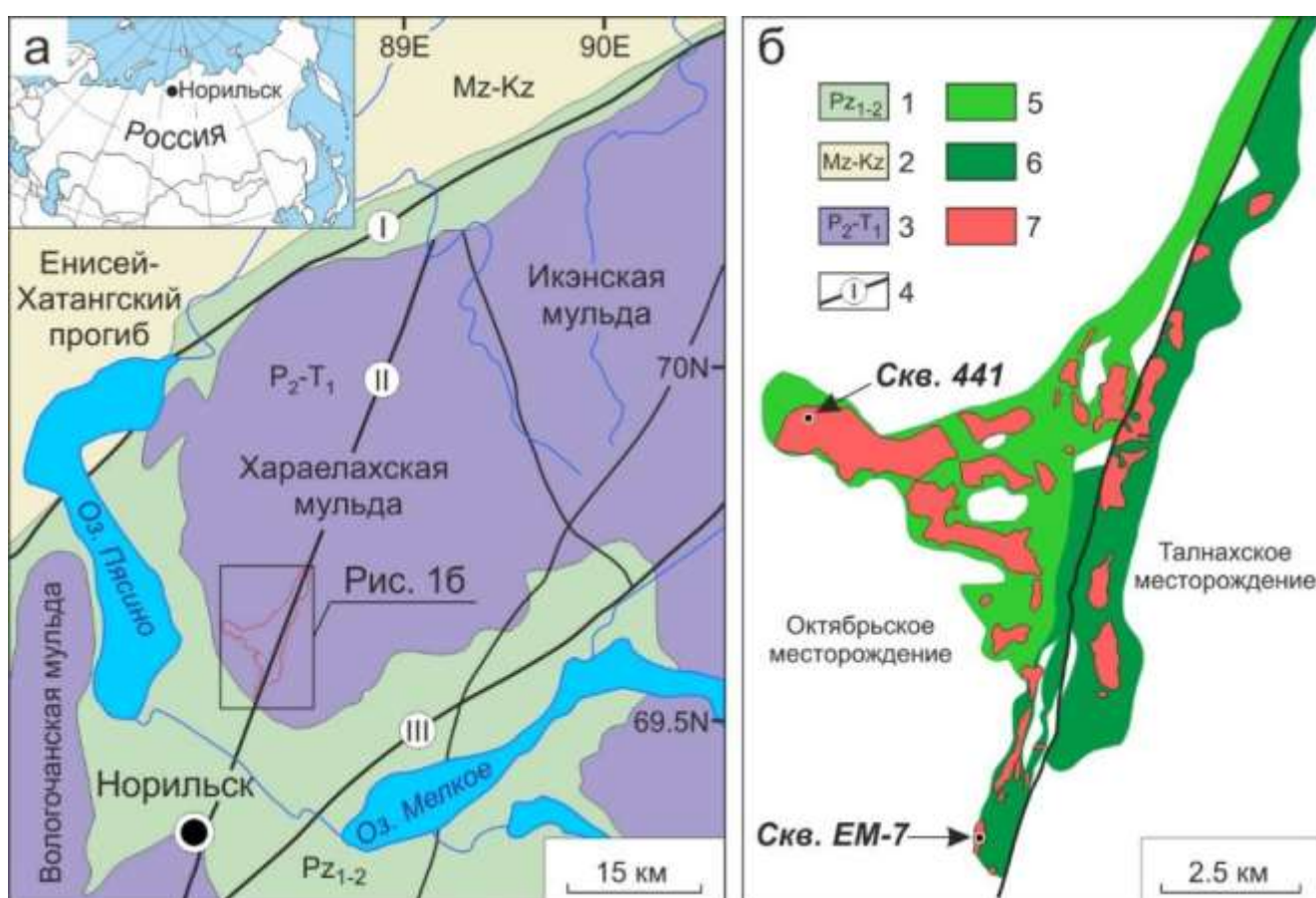


Рисунок 2.1. Положение и геологическое строение Талнахского рудного узла: (а) Геологическая схема Норильского района; (б) Геологическая схема Талнахского рудного узла. 1—отложения нижнего и среднего палеозоя; 2—мезо-кайнозойские отложения; 3—пермо-триасовые вулканиты; 4—Разломы: I—Северо-Хараелахский разлом; II—Норильско-Хараелахский разлом; III—Микчангдинский разлом; 5—проекция контура главного тела Хараелахской интрузии; 6—проекция контура главного тела Талнахской интрузии; 7—проекция контура тел сплошных сульфидных руд.

Мульды заполнены пермо-триасовыми вулканическими породами, которые относятся к Сибирской трапповой провинции. Поднятия сложены палеозойскими терригенно-осадочными породами (Генкин и др. 1981; Naldrett 2004, Sluzhenikin et al. 2014; Криволуцкая 2014).

Вулканическая толща представлена 11 свитами общей мощностью 3500 м., залегающими снизу-вверх в следующем порядке:

1. Ивакинская (**Iv**): щелочные трахибазальты (**Iv₁**) и субщелочные базальты (**Iv₂**) – титан-авгитовые, лабрадоровые и двуплагиоклазовые. Мощность: до 475 м.
2. Сыверминская (**Sv**): толеитовые базальты интерсертальной структуры. Мощность: до 195 м.
3. Гудчихинская (**Gd**): толеитовые базальты гломеропорфировой и порфировой структуры (**Gd₁**) мощностью до 120 м., пикритовые и оливинофировые базальты мощностью до 190 м.
4. Хаканчанская (**Hk**): туффиты с редкими включениями потоков толеитовых базальтов. Мощность: до 25 м.
5. Туклонская (**Tk**): базальты пойкилоофитовой структуры, переслаивающиеся с туффитами. Отмечаются единичные потоки пикритовых базальтов. Мощность: до 220 м.
6. Надеждинская (**Nd**): толеитовые базальты, разделенные на три подсвиты:
(Nd₁): порфировые (с микродолеритовой основной массой) и интерсертальные (преимущественно афировые) базальты. Мощность: до 260 м.
(Nd₂): порфировые базальты. Мощность: до 260 м.
(Nd₃): гломеропорфировые базальты с горизонтом туффитов в основании. Мощность: до 320 м.
7. Моронговская (**Mr**): толеитовые базальты порфировой и афировой структуры с микродолеритовой основной массой (**Mr₁**) мощностью до 150 м., толеитовые базальты порфировой, афировой и пойкилоофитовой структуры (**Mr₂**) мощностью до 320 м.
8. Мокулаевская (**Mk**): толеитовые базальты порфировой, гломеропорфировой и пойкилоофитовой структуры. Мощность: до 670 м.
9. Хараелахская (**Hr**): толеитовые базальты пойкилоофитовой, афировой и редко порфировой и гломеропорфировой структуры. Мощность: до 600 м.
10. Кумгинская (**Km**): толеитовые базальты гломеропорфировой структуры. Мощность: до 210 м.
11. Самоедская (**Sm**): толеитовые базальты порфировой, пойкилоофитовой и афировой структуры. Мощность: до 600 м.

Стратиграфия верхней части разреза палеозойских терригенно-осадочных пород представлена на рис. 2.2 (Naldrett 2004).

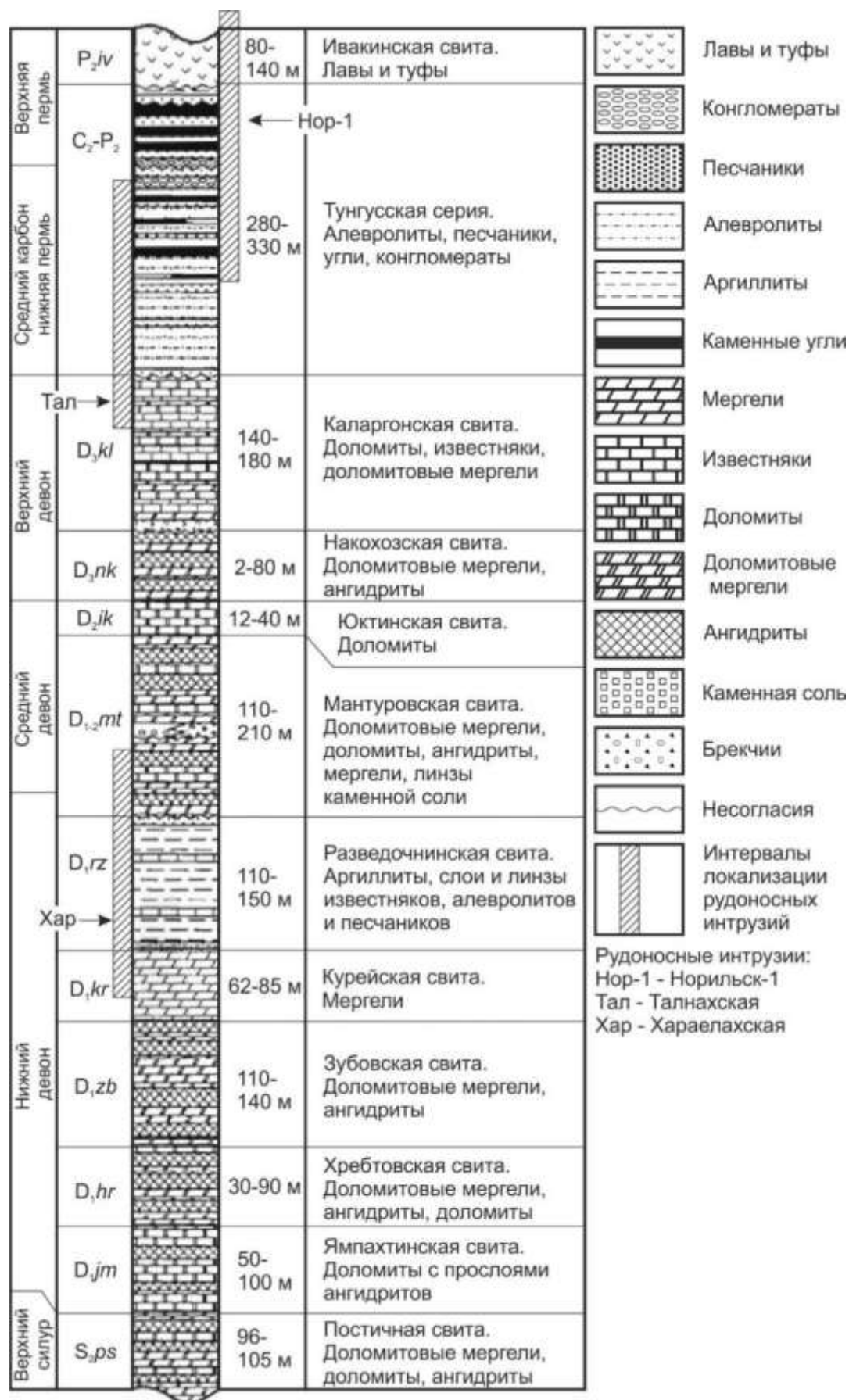


Рисунок 2.2. Стратиграфия верхней части разреза палеозойских терригенно-осадочных пород.

Талнахский рудный узел представлен двумя крупными базит-гипербазитовыми рудоносными интрузиями: Талнахской и Хараелахской, к которым соответственно приурочены Талнахское и Октябрьское PGE-Ni-Cu месторождения (рис.2.16). Интрузии залегают в средне-верхнепалеозойских терригенно-осадочных породах, и не выходят на поверхность (рис.2.3). Глубина залегания увеличивается на северо-восток вдоль Норильск-Хараелахского разлома и может достигать ~1,5 км.

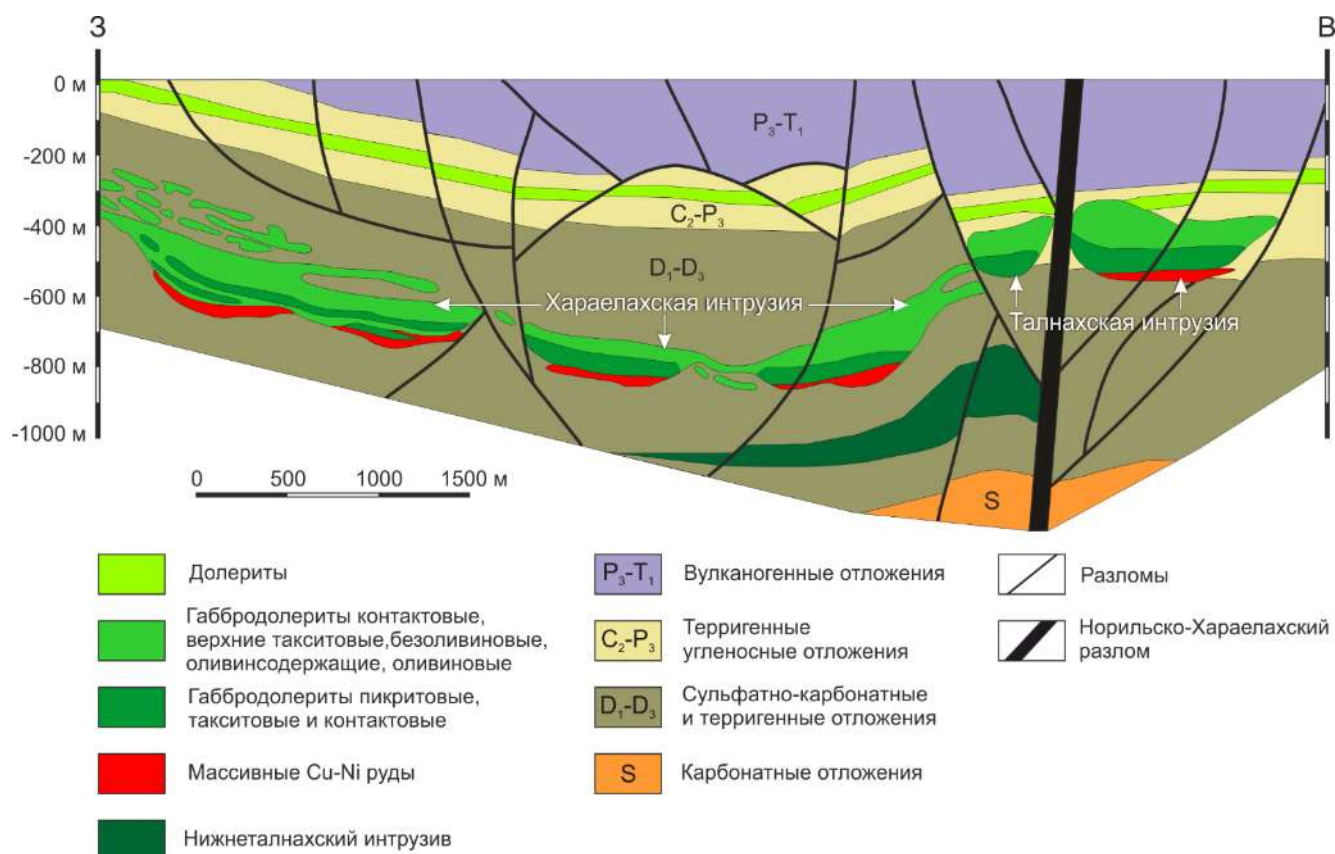


Рисунок 2.3. Геологический разрез Талнахского рудного узла по (Dyuzhikov et al., 1988; Malitch et al., 2020) с дополнениями.

Рудоносные интрузии Норильского района имеют схожее строение. Характерной чертой является их расслоенность. В общем случае последовательность пород снизу-вверх выглядит так: нижние такситовые, пикритовые, оливиновые, оливинсодержащие, безоливиновые габбродолериты, лейкогаббро и верхние такситовые габбродолериты (Naldrett, 2004). Сплошные сульфидные руды обычно располагаются под интрузиями, в нижележащих осадочных породах, однако иногда могут находиться и в нижних частях интрузий.

Тела сплошных сульфидных руд Талнахской и Хараелахской интрузий представлены преимущественно пирротиновыми рудами, тогда как богатые медью руды встречаются значительно реже. Их находки приурочены к фронтальным частям интрузий: западной и северо-западной части Хараелахской, и южной части Талнахской интрузий. Богатые медью руды

Талнахского месторождения сложены преимущественно халькопиритом с подчиненным количеством кубанита и пирротина, тогда как руды Октябрьского месторождения имеют богатый минеральный состав: помимо пирротина, кубанита и халькопирита они содержат редкие минералы группы халькопирита, такие как моихукит, талнахит и путоранит. Для сплошных сульфидных руд Норильских месторождений характерна богатая акцессорная платинометальная минерализация. Количество МПГ увеличивается в богатых медью рудах, в которых встречаются крупные (размером до нескольких мм) многофазные агрегаты этих минералов.

Линза моихукитовых руд расположена во фронтальной части северо-западной ветви Хараелахской интрузии (рис.2.16). Сплошные руды располагаются в нижней части интрузии, вблизи её контакта с вмещающими девонскими терригенно-карбонатными осадочными породами. Линза простирается на 250 м с севера на юг, на 150 м с запада на восток. Скважина 441 вскрывает её северо-западную часть на глубине от 715 до 737,5 м (рис.2.4).

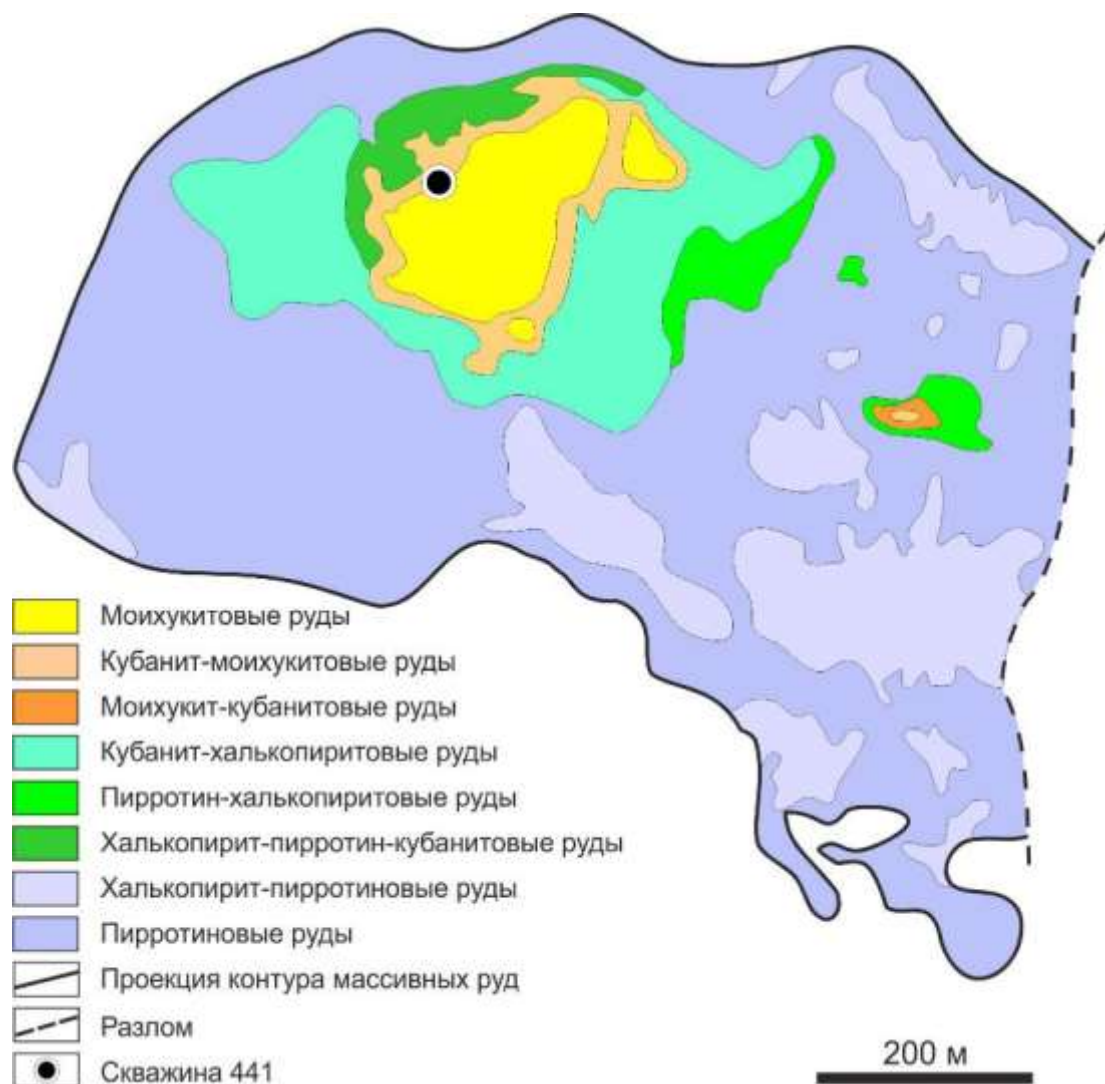


Рисунок 2.4. Схематическая карта минеральной зональности рудных тел Октябрьского месторождения по (Torgashin, 1994) с дополнениями.

Тело халькопиритовых руд «Южная линза-2» расположено во фронтальной части юго-западной ветви Талнахской интрузии (рис.2.16). Сплошные руды располагаются в нижней части интрузии, вблизи её контакта с вмещающими девонскими терригенно-карбонатными осадочными породами. Подстилающими породами являются оливиновые габбродолериты, перекрывающими - такситовые габбродолериты. Рудное тело простирается на 350 м. с севера на юг, на 100 м. с запада на восток. Скважина ЕМ-7 вскрывает центральную часть линзы на глубине от 69,4 до 79 м (рис.2.5).

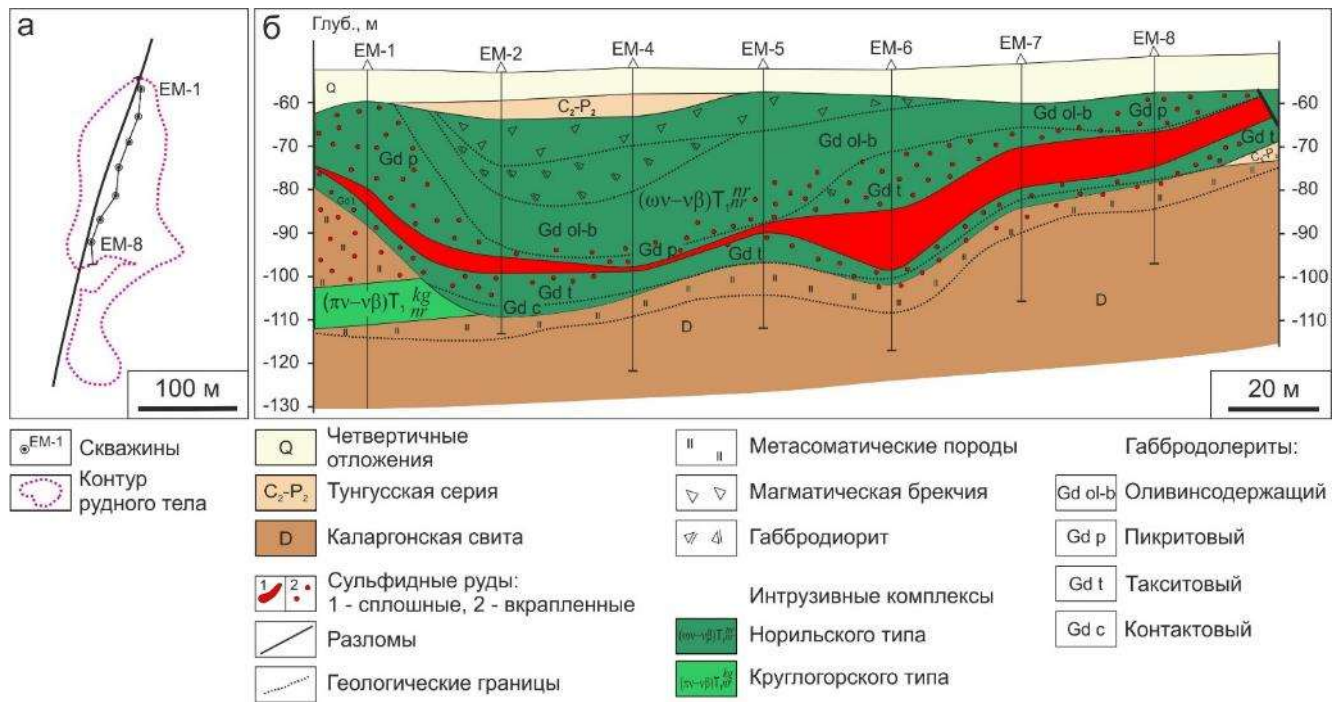


Рисунок 2.5. Разрез рудного тела «Южная линза-2» вдоль серии скважин ЕМ по (Tolstykh et al., 2020a) с дополнениями.

ГЛАВА 3. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1. Материалы

Работа состоит из двух частей. К первой части относится изучение разрезов природных рудных тел. Вторая часть включает в себя экспериментальное моделирование – направленную кристаллизацию слитка, имитирующего зональность богатых медью сплошных руд, и сопоставление результатов эксперимента с реальными разрезами.

Для первой части работы были отобраны образцы керна из линз моихукитовых и халькопиритовых руд. Из линзы моихукитовых руд по скважине 441 было отобрано 22 образца керна с интервалом отбора менее 5 м., изготовлено 86 аншлифов. Из линзы халькопиритовых руд по скважине ЕМ-7 было отобрано 25 образцов керна с интервалом отбора менее 0,5 м., изготовлен 41 аншлиф.

В результате эксперимента по направленной кристаллизации получен слиток, имитирующий природные богатые медью руды, длиной 105 мм, диаметром 8 мм. Слиток был распилен на шайбы толщиной 3 мм. Из части шайб было изготовлено 20 препаратов-аншлифов.

3.2. Методика экспериментальных работ

Синтез и направленная кристаллизация расплава

Для постановки эксперимента по направленной кристаллизации были взяты исходные составы, отвечающие богатым медью рудам (Czamanske et al., 1992; Naldrett, 2004). Исходный образец готовили из особо чистых Cu, Fe, Ni, Pt, Pd, Rh, Au, Ag, Co, Pb, Bi, Sb (99.99%) и серы (99.9999%). Количество примесных элементов завышено, чтобы при кристаллизации выделились МПГ, достаточно крупные для возможности изучения рентгеноспектральными методами.

Итоговая шихта массой 20 г. имеет следующий состав (мол.%): 19,5230 Cu; 26,2930 Fe; 4,3140 Ni; 49,0090 S; 0,0029 Pt; 0,2118 Pd; 0,0054 Rh; 0,0057 Au; 0,3512 Ag; 0,0482 Co; 0,1468 Pb; 0,0060 Bi; 0,0026 Sb.

Смесь компонентов загружали в кварцевую пробирку, которую помещали в кварцевую ампулу, затем эвакуировали до остаточного давления $1.5 \cdot 10^{-2}$ Па и запаивали. Навеску весом 20 г нагревали до 400°C с произвольной скоростью, затем до 550°C со скоростью 10 град/час. При этой температуре 550°C образец выдерживали в течение 12 часов, затем температуру повышали со скоростью 20 град/час до 1050°C. Образец охлаждали в выключенной печи.

Направленная кристаллизация проводилась методом Бриджмена-Стокбаргера. Схема опыта показана на рис.3.1. Резистивная печь состоит из трех нагревателей. В качестве нагревателей использовали жаропрочную проволоку марки ОХ27Ю5А. Верхняя и нижняя зоны

представляют собой керамические трубы диаметром 80 мм с намотанной на них проволокой. Спираль среднего нагревателя находится на диафрагме, помещенной между нижним и верхним нагревателями. Пространство между внешним кожухом печи и нагревателями заполнено каолиновой ватой. Управление температурой каждого нагревателя осуществлялось с помощью терморегулятора ТРМ. Точность поддержания температуры $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

Синтезированное вещество перекладывали в ростовую ампулу, состоящую из вкладыша и внешнего контейнера, который предохраняет вещество от окисления в случае растрескивания вкладыша при охлаждении. Перед установкой ростовой ампулы в печь, к ней в нижней части была прикреплена термопара для контроля расплавления навески и ростового процесса. Затем печь была разогрета для полного расплавления вещества $\sim 1050^\circ\text{C}$. После того, как в печи был сформирован ростовой профиль температуры с градиентом на предполагаемом уровне фронта кристаллизации $\sim 3,5^\circ\text{C}/\text{мм}$, был включен механизм для опускания ампулы. Перемещение проводилось со скоростью ~ 2 мм/сут. Охлаждение ампулы после эксперимента происходило в выключенной печи в течение суток. Длительность эксперимента составила ~ 70 суток.

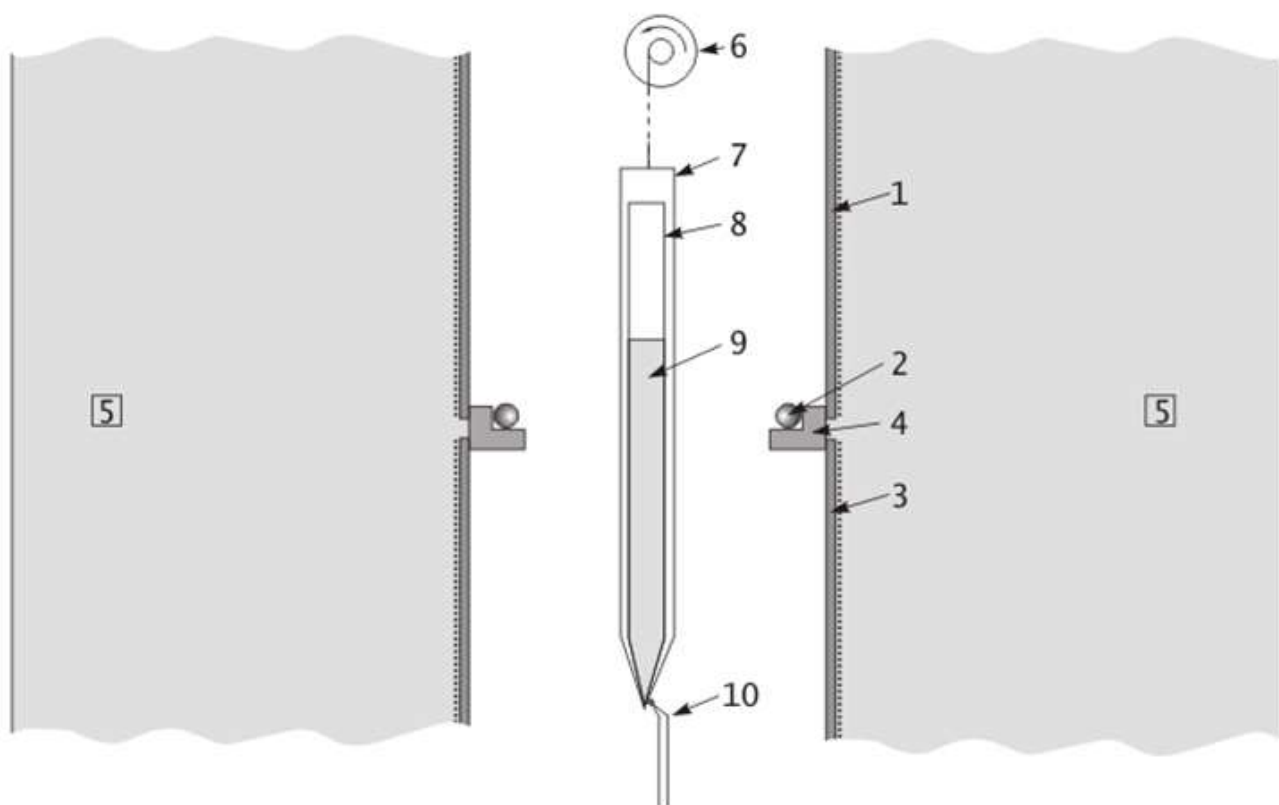


Рисунок 3.1. Схема опыта по направленной кристаллизации: 1 – верхний нагреватель, 2 – средний нагреватель, 3 – нижний нагреватель, 4 – диафрагма, 5 – каолиновая вата, 6 – опускующий механизм, 7 – внешний контейнер, 8 – ростовая ампула, 9 – кристаллизующийся расплав, 10 – термопара

Термический анализ

Навески образцов для дифференциального термического анализа (ДТА) приготовлены из особо чистых Fe, Ni, Cu, Pb, Bi (99,99%) и аналитически чистой серы (99,9999%), дополнительно очищенной от влаги дистилляцией под вакуумом. Смесь заданного состава массой около 0,2 г загружали в кварцевую ампулу, которую эвакуировали до $1,5 \cdot 10^{-2}$ Па и запаивали. Затем смесь нагревали со скоростью около 0,3 °C/сутки до температуры около 700°C и затем в течение суток до плавления. Расплавленный образец выдерживали в течение суток и охлаждали в выключенной печи.

Синтезированные образцы заданного состава массой около 50 мг в виде порошка помещали в кварцевую ампулу диаметром 5 мм с вогнутым дном, ампулу откачивали до $1,5 \cdot 10^{-2}$ Па и запаивали. Полученные образцы исследовали безэталонным методом дифференциального термического анализа. Ампулу устанавливали вогнутым дном на спай дифференциальной термопары. Скорость нагревания образца равнялась 10°C в мин. Термопару тестировали по температуре плавления золота (1063°C). Погрешность регистрации температуры плавления $\pm 5^\circ\text{C}$.

3.3. Аналитические методы

Для изучения оптических свойств и химических составов минералов в препаратах-аншлифах использовались следующие методы:

- 1) Оптическая микроскопия (AxioScope.A1 Zeiss и Olympus BX51 с фотоаппаратом).
- 2) Рентгеноспектральные методы: СЭМ – сканирующая электронная микроскопия (MIRA 3 LMU (TESCAN ORSAY Holding) с системами микроанализа INCA Energy 450+/Aztec Energy XMax 50+ и INCA Wave 500 (Oxford Instruments Nanoanalysis)) и микрозондовый анализ (JXA8230 (Jeol Ltd., Токио, Япония)) на базе лаборатории рентгеноспектральных методов анализа ИГМ СО РАН.

Параметры съёмки на сканирующем электронном микроскопе: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка 50 нА, размер пучка 2-3 мкм, время набора спектра 20-120 сек

Параметры съёмки на микрозонде: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка 50 нА, размер пучка 2-3 мкм, время набора спектра 10 сек. В качестве стандартов использовались природные минералы и синтетические сплавы (табл.3.2.1). Концентрации рассчитывали методом коррекции ZAF. Неопределенность составляла 1–3 отн. % для петрогенных элементов и 5–10 отн. % для элементов-примесей. Предел обнаружения $C_{\min}$ рассчитывался по 2σ -критерию при доверительной вероятности 95%.

Таблица 3.2.1. Стандарты и пределы обнаружения для микрозондовых анализов

Спектр	Кристалл спектрометра	Стандарт	C _{min} , wt.%,
Pd _{Lα}	PETJ	Pd-metal	0,06
Ni _{Kα}	LIF	Сплав FeNiCo	0,04
Cu _{Kα}	LIF	CuFeS ₂	0,04
Co _{Kα}	LIFH	Сплав FeNiCo	0,03
Pt _{Lα}	LIFH	Pt-metal	0,08
S _{Kα}	PETJ	CuFeS ₂	0,04
Fe _{Kα}	LIFL	CuFeS ₂	0,02

Примечание: Аббревиатуры кристаллов спектрометра: LIF - LiF, LIFH - LiF of high intensity, LIFL - LiF (large), PETJ - Pentaerythritol of Jeol Ltd.

Химический анализ валовых проб руд на рудные элементы и благородные металлы проводился в лаборатории Genalysis (<http://www.genalysis.com.au/>, Intertec Inc, Перт, Австралия), путём пробирного анализа с концентрированием благородных металлов на корольке сульфида никеля, последующим растворением королька и определением концентраций благородных металлов методом ICP-MS. Проанализировано 15 и 19 проб для характеристики разрезов по скважинам ЕМ-7 и 441 соответственно.

3.4. Расчётные методы

Построение карт распределения элементов в Pd-содержащем пентландите.

Выявление закономерностей распределения кристаллов и ламелей Pd-содержащего пентландита в аншлифе проведено на микрозондовом анализаторе (JXA8230 (Jeol Ltd., Токио, Япония)) на базе лаборатории рентгеноспектральных методов анализа ИГМ СО РАН. Предварительная работа на сканирующем электронном микроскопе показала, что максимальные концентрации палладия обнаруживаются в мелких зёрнах пентландита (<10 мкм) или в небольших областях краевых частей более крупных кристаллов, поэтому на микрозонде анализировались именно такие кристаллы и их части. Для каждого кристалла выполнено три анализа, среднее значение по которым считалось как постоянный состав пентландита в каждом конкретном участке. Анализы с высоким содержанием меди (с захватом матрицы кубанита или халькопирита), а также анализы с низкими суммами отбраковывались. После отбраковки из 636 осталось 462 анализа, которые характеризуют состав пентландита на 189 участках аншлифа, относительно равномерно покрывающих его площадь (отсутствие анализов на некоторых частях аншлифа обусловлено отсутствием кристаллов пентландита). Концентрации палладия в этих 189

участках были использованы для построения карты изоконцентраций палладия в зёрнах пентландита с использованием программного обеспечения Golden Software Surfer.

EDS-картирование распределения элементов в кристаллах и ламелях пентландита выполнено на микрозондовом анализаторе (JXA8230 (Jeol Ltd., Токио, Япония)) на базе лаборатории рентгеноспектральных методов анализа ИГМ СО РАН. При съёмке создаётся автоматическая цветовая шкала концентрации элемента на базе 256 цветов, которые могут отражать любое содержание этого элемента. Автоматически созданные шкалы корректировались вручную для более наглядного отображения вариаций наиболее значимых для исследования элементов. К примеру, для отображения концентраций палладия используется 255 цветов для диапазона 0-80 из общего диапазона 0-652. Изменения концентраций палладия в диапазоне 81-652 неразличимы и показываются одним цветом 256. Аналогичная цветовая коррекция выполнена для Cu, Ni и Co.

Пересчёт валовых составов на чистый сульфид

В работе использовался стандартный метод пересчёта на чистый сульфид (весь никель связывается в пентландит, вся медь в халькопирит, а остаток серы в пирротин), адаптированный для реальных составов руд.

Модификация метода заключается в двух ключевых моментах.

1) Пересчёт проводился на реальные рудообразующие минералы для каждого типа руд.

Так, для моихукитовых руд пересчёт проводился на пентландит, паторанит, кубанит и борнит; для пирротиновых – на пентландит, халькопирит и пирротин; для кубанитовых – на пентландит, кубанит и халькопирит; для халькопиритовых – на пентландит и халькопирит. В халькопиритовых рудах при таком пересчёте в ряде случаев был получен незначительный избыток серы, который связывался в борнит. Это искусственное допущение, т.к. на самом деле количество борнита в халькопиритовых рудах минимально, однако добавление первых процентов борнита в расчёт позволяет решить проблему избытка серы. Если же проводить пересчёт не на пентландит, халькопирит и борнит, а на любые другие минералы – при расчётах возникает значительный дефицит серы, что говорит о некорректности такого подхода.

2) Пересчёт проводился на реальные составы рудообразующих минералов, тогда как стандартный пересчёт проводится для «идеальных» минералов.

Для большей части образцов имеются как валовые составы, так и микрозондовые/СЭМ анализы рудообразующих минералов. Для каждого образца проводился пересчёт на эти реальные составы, а в случае их отсутствия – на составы минералов из ближайшего по разрезу образца.

Расчёт состава расплава

Состав расплава в произвольный момент кристаллизации рассчитывался по уравнению материального баланса:

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

где g - мольная доля закристаллизовавшегося расплава ($g = 0$ и 1 отвечает полностью расплавленному и полностью закристаллизованному образцу), c_{i0} - концентрация i -го компонента в исходном слитке, c_i^S - средняя концентрация i -го компонента на поверхности аншлифа с координатой g , c_i^L - концентрация i -го компонента в расплаве.

ГЛАВА 4. КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ В ПРИРОДЕ

4.1. Халькопиритовые руды Талнахского месторождения

4.1.1. Строение линзы халькопиритовых руд: минеральная зональность

Тело халькопиритовых руд «Южная линза-2» было вскрыто скважиной ЕМ-7 в его центральной части в интервале глубин 69,4-79 м. Здесь его мощность составляет 9,6 м.

Рудное тело имеет ярко выраженную зональность и состоит из четырёх слоёв-зон (рис.4.1.1), которые существенно различаются минеральным составом. Главными рудообразующими минералами являются халькопирит, пирротин, кубанит и пентландит. Соотношение этих минералов в разных слоях резко отличается. Представительные анализы рудообразующих минералов приведены в таблице 4.1.1 и приложении 1.

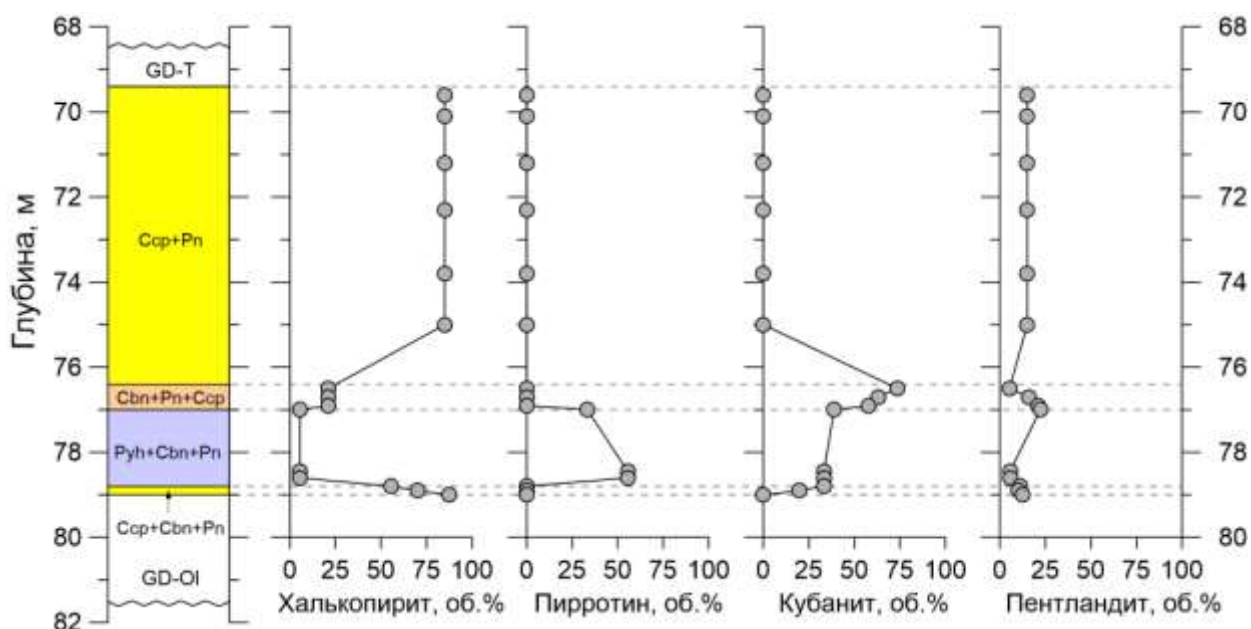


Рисунок 4.1.1. Разрез тела халькопиритовых руд «Южная линза-2» по скважине ЕМ-7 и соотношение рудообразующих минералов в аншлифах.

І. Нижний халькопиритовый слой (глубина 79-78,8 м)

Мощность составляет 0,2 м. Слой сложен халькопиритом (от 95 об.% в нижней части слоя до 40 об.% в верхней), кубанитом (от 0 об.% в нижней части слоя до 30 об.% в верхней) и пентландитом (от 5 об.% в нижней части слоя до 20 об.% в верхней). Нижняя граница слоя проведена по контакту с вмещающими породами.

Халькопирит образует матрицу, в которой расположены кристаллы и ламели пентландита и кубанита (рис.4.1.2а). Халькопирит может образовывать ориентированную сетку ламелей внутри кристаллов пентландита (рис.4.1.2б). В небольшом количестве в кристаллах пентландита содержатся ламели кубанита (рис.4.1.2б). Кубанит также может образовывать распадные

решётки с халькопиритом (рис.4.1.2в). В некоторых кристаллах кубанита встречаются ламели пентландита (рис.4.1.2б).

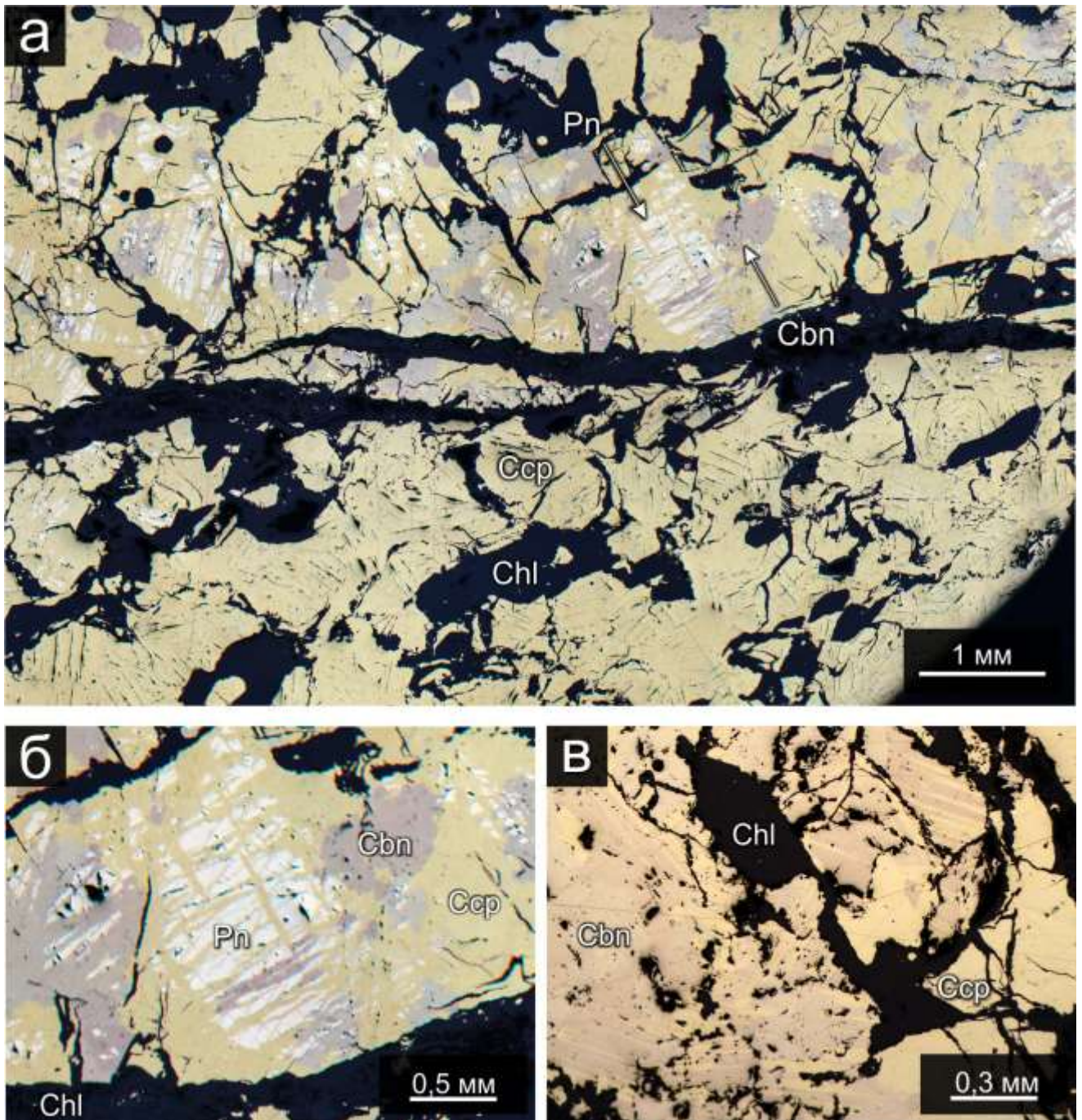


Рисунок 4.1.2. Главные фазы зоны I (нижнего халькопиритового слоя) и их взаимоотношения. а – общий вид халькопиритовой руды; б – сетка ориентированных ламелей халькопирита и кубанита в пентландите. В кристалле кубанита находятся ламели пентландита; в – структуры распада твёрдого раствора на кубанит и халькопирит. Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.

II. Пирротиновый слой (глубина 78,8-76,95 м)

Мощность составляет 1,85 м. Сложен пирротином (от 50 об.% в нижней части слоя до полного исчезновения в верхней), кубанитом (от 20 об.% в нижней части слоя до 60 об.% в верхней), пентландитом и халькопиритом (15 об.% и 5 об.% соответственно). Нижняя граница слоя проведена по первому появлению пирротина.

Основную массу слоя составляют крупные, размером до нескольких мм, кристаллы пирротина. Интерстиции между этими кристаллами заполнены преимущественно кубанитом с подчиненным количеством халькопирита (рис.4.1.3а). В этих интерстициях встречаются крупные кристаллы пентландита, которые содержат внутри себя сетку ориентированных ламелей халькопирита (рис.4.1.3б). Внутри кристаллов пирротина находятся пламенивидные ламели пентландита, в сростании с халькопиритом и кубанитом (рис.4.1.3в). Пламенивидный пентландит также содержит сетку ориентированных ламелей халькопирита. Каплевидные кристаллы магнетита обнаруживаются на всей протяженности слоя (рис.4.1.3а,б).

III. Кубанитовый слой (глубина 76,95-76,4 м)

Мощность составляет 0,55 м. Сложен кубанитом (от 50 об.% в нижней части слоя до 60 об.% в верхней), пентландитом (около 15 об.%) и халькопиритом (от 30 об.% в нижней части слоя до 20 об.% в верхней). Нижняя граница проведена по первому появлению пирротина нижележащего слоя.

Кубанит образует матрицу, в которой расположены кристаллы и ламели пентландита и халькопирита (рис.4.1.4а). В некоторых кристаллах кубанита встречаются ламели пирротина (рис.4.1.4б). Кубанит также может образовывать распадные решётки с халькопиритом (рис.4.1.4в). Пентландит может встречаться как в кубаните, так и в халькопирите (рис.4.1.4в). Кристаллы пентландита содержат в себе ориентированную сетку ламелей халькопирита (рис.4.1.4б). Магнетит встречается в подчиненных количествах, образуя кристаллы (рис.4.1.4а), или развиваясь по трещинам в сульфидах (рис.4.1.4б).

IV. Верхний халькопиритовый слой (глубина 76,4-69,4 м)

Мощность составляет 7 м. Сложен халькопиритом (85 об.%) и пентландитом (15 об.%), их соотношение постоянно на протяжении всего слоя. Нижняя граница проведена по первому появлению кубанита нижележащего слоя. Верхняя граница – контакт с вмещающими породами.

В матрице халькопирита содержатся кристаллы и ламели пентландита (рис.1.5.1а). Ламели пентландита могут образовывать ориентированные решётки в халькопирите (рис.1.5.1б). Внутри кристаллов пентландита содержится ориентированная решётка ламелей халькопирита (рис.1.5.1в). Магнетит встречается в подчиненных количествах, преимущественно заполняя трещины в сульфидах.

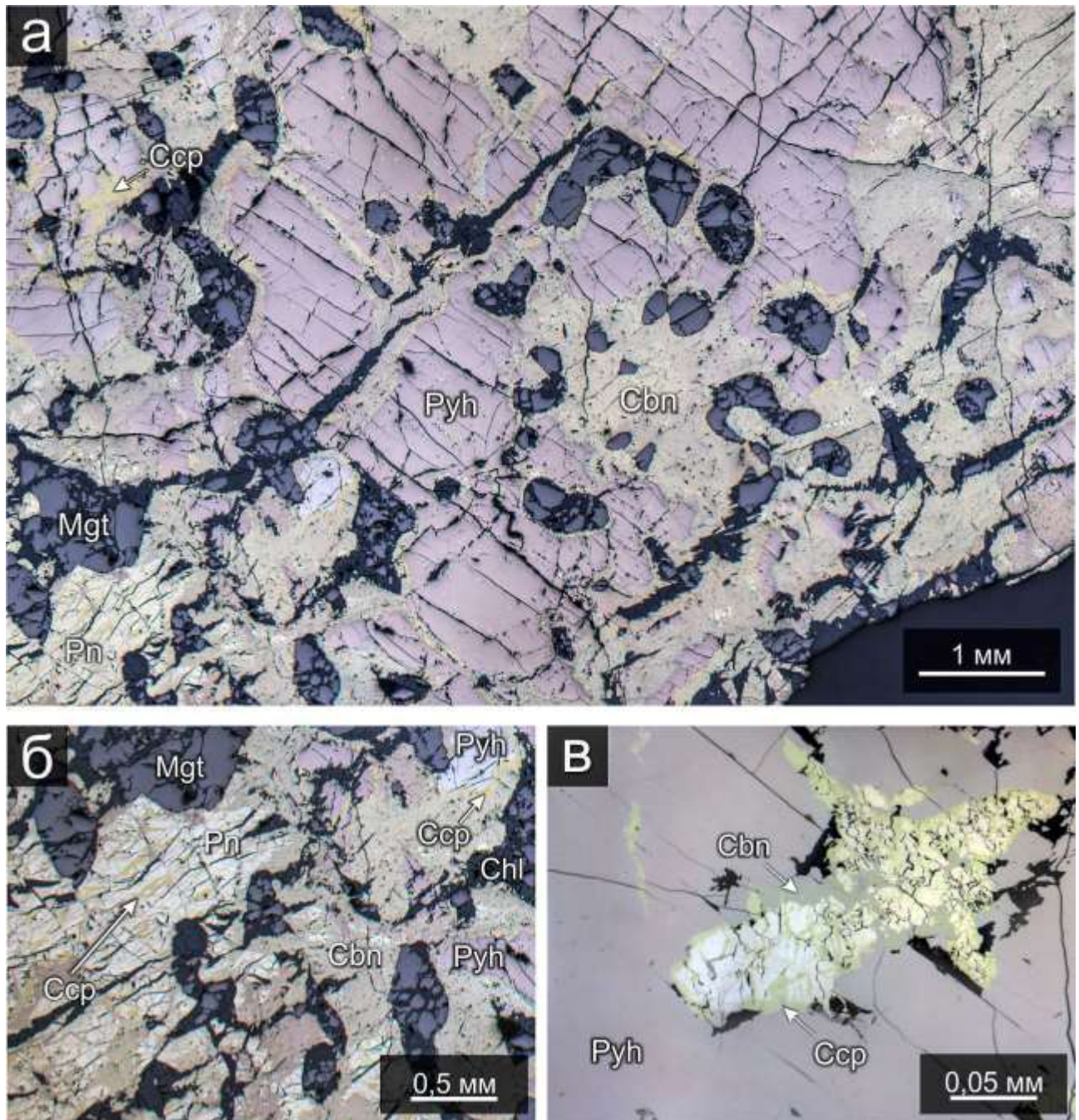


Рисунок 4.1.3. Главные фазы зоны II (пирротинового слоя) и их взаимоотношения. а – общий вид пирротиновой руды; б – срастания пентландита и кубанита в интерстициях между кристаллами пирротина; в – пламенивидный пентландит в пирротине, в срастании с кубанитом и халькопиритом. Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.

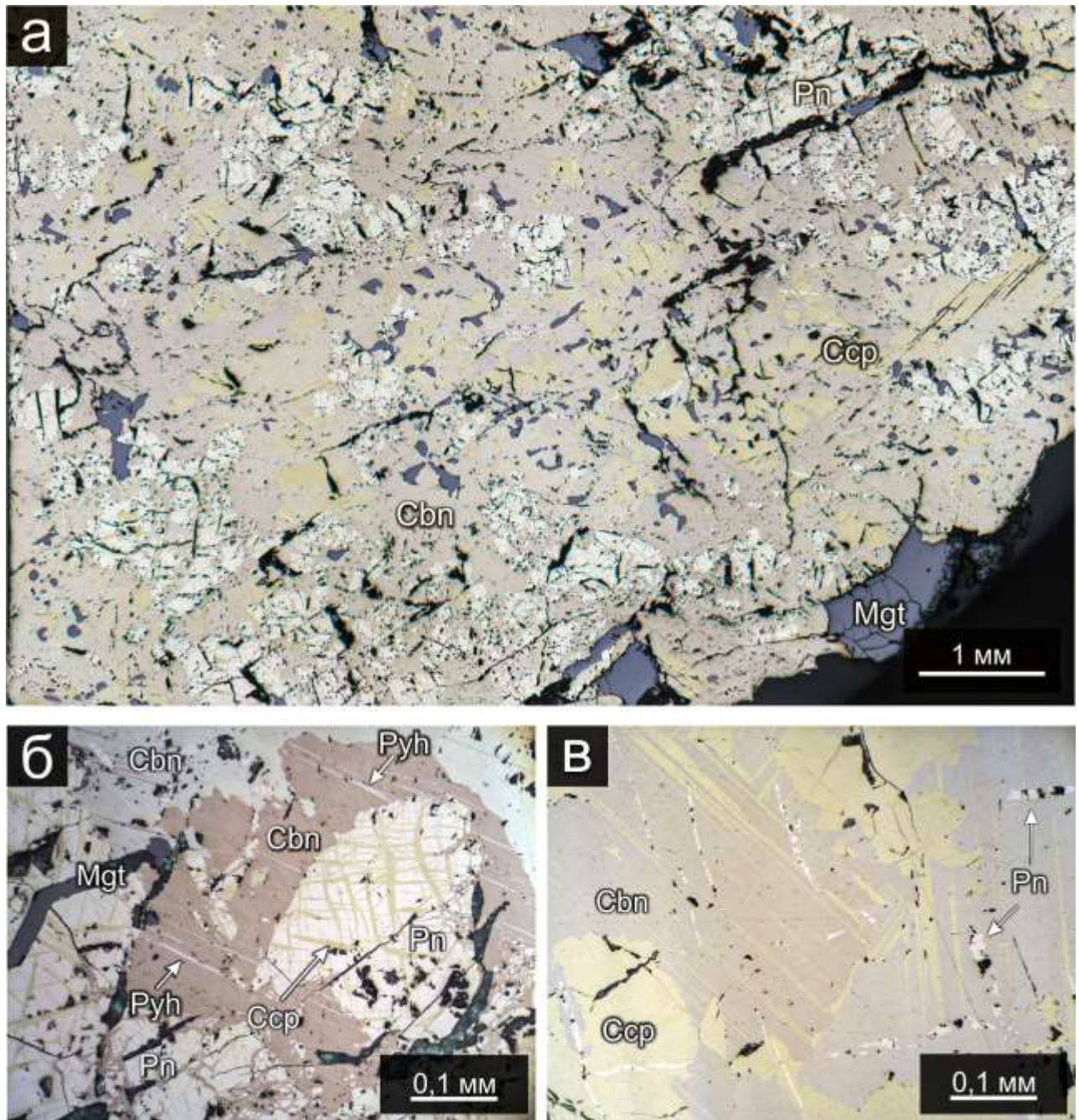


Рисунок 4.1.4. Главные фазы зоны III (кубанитового слоя) и их взаимоотношения. а – общий вид кубанитовой руды; б – кристалл пентландита с сеткой ламелей халькопирита и ламели пирротина в кубанитовой матрице. в – структуры распада твёрдого раствора: ламели халькопирита, кубанита и пентландита. Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.

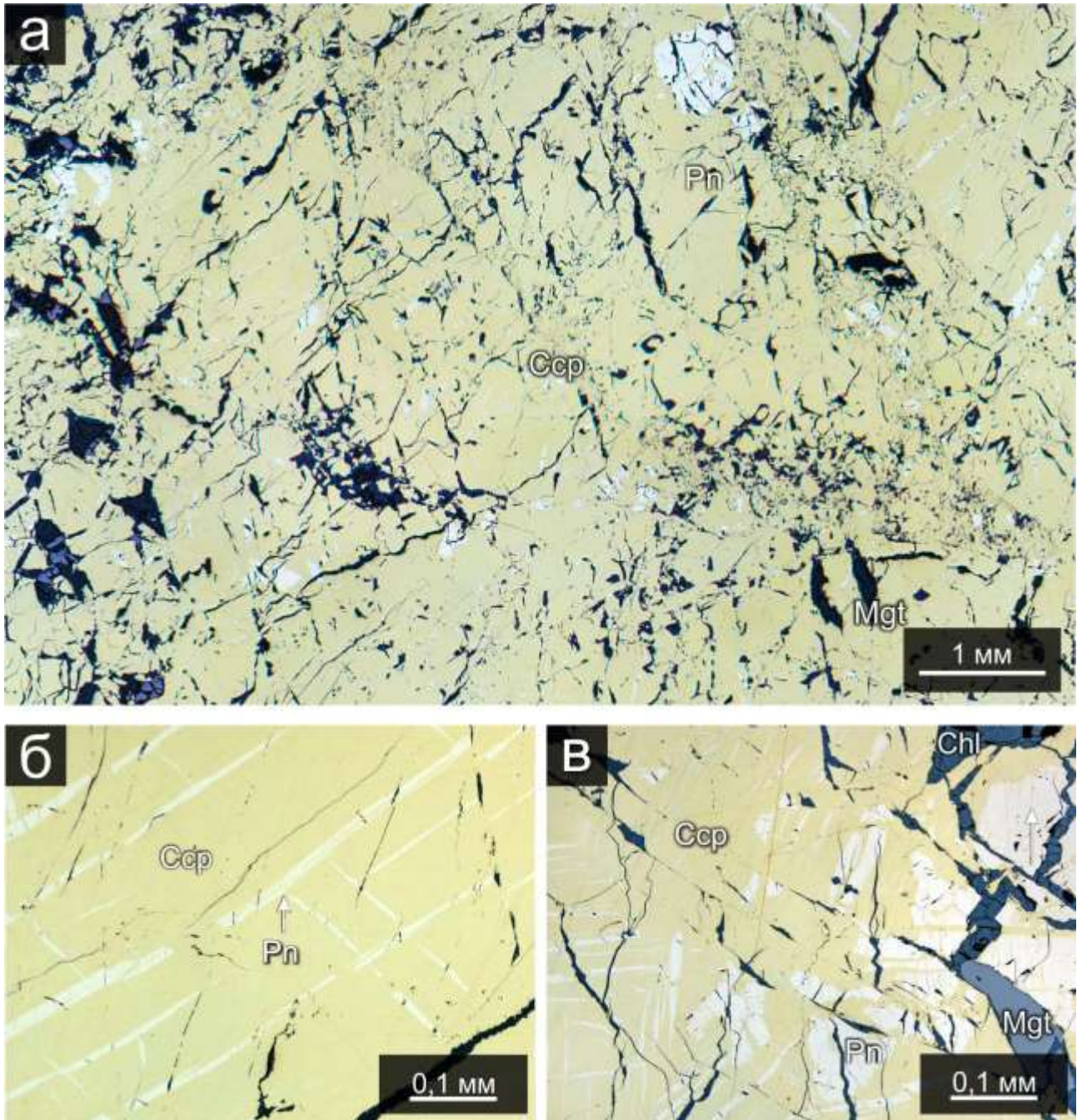


Рисунок 4.1.5. Главные фазы зоны IV (верхнего халькопиритового слоя) и их взаимоотношения. а – общий вид халькопиритовой руды; б – сетка ориентированных ламелей пентландита в халькопирите.; в – кристалл пентландита с сеткой ламелей халькопирита в халькопиритовой матрице. Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.

Во всех слоях разреза встречается сфалерит, обычно в ассоциации с халькопиритом. Представлен мелкими субидiomорфными кристаллами (рис.4.1.6а), внутри которых встречается тонкая эмульсионная халькопиритовая вкрапленность (рис.4.1.6б).

Состав минерала не меняется по разрезу и соответствует $Zn_{0,866}Fe_{0,116}Cu_{0,017}S$. Однако, возможно, наличие некоторого количества меди и железа в анализах обусловлено не изоморфной примесью этих элементов, а захватом тонкой эмульсии халькопирита при анализе.

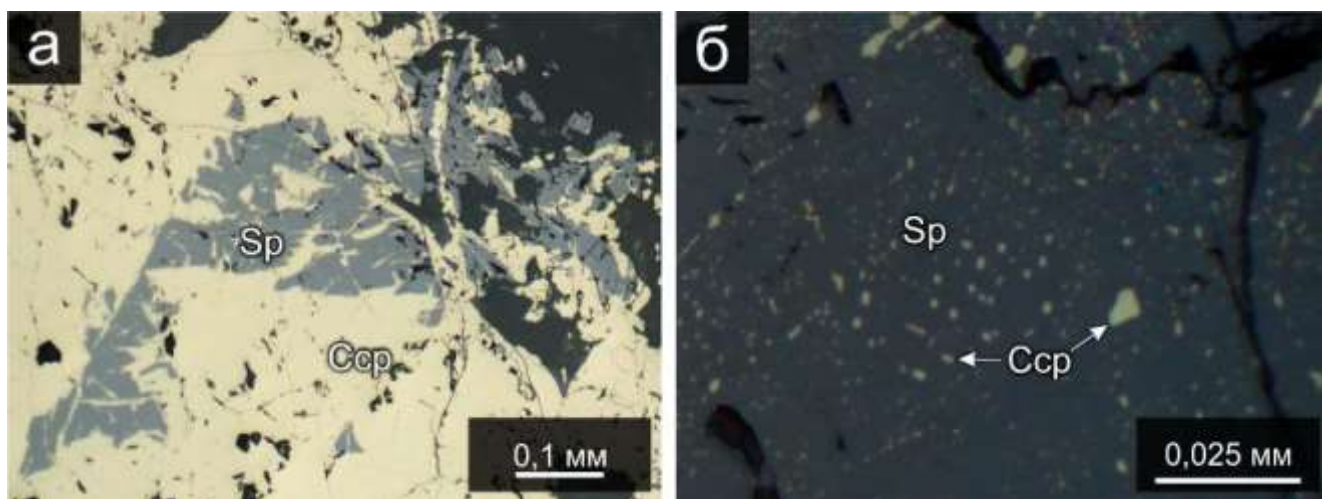


Рисунок 4.1.6. Сфалерит в линзе халькопиритовых руд по скважине ЕМ-7. а – субидiomорфные кристаллы сфалерита в халькопирите; б – эмульсионная вкрапленность халькопирита в сфалерите. Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.

Также во всех слоях разреза обнаружен смизит – вторичный минерал, развивающийся по трещинам и дефектам в кристаллах и ламелях пентландита (рис.4.1.7).

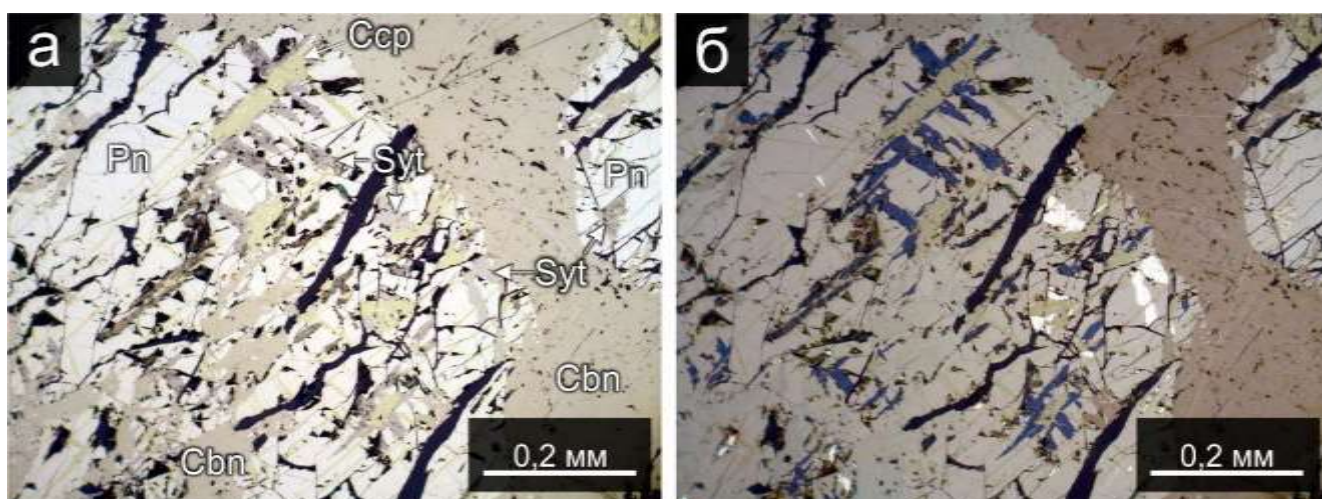


Рисунок 4.1.7. Смизит в линзе халькопиритовых руд по скважине ЕМ-7. а – кристалл пентландита с трещинами, заполненными смизитом; б – этот же участок, анизотропия смизита в скрещенных николях. Фото в отражённом свете.

Смизит отличается от окружающих минералов по сильной анизотропии с сине-жёлтыми интерференционными цветами (рис.4.2.126). В отражённом свете очень похож на пирротин. Представлен двумя разновидностями, отличающимися по характеру поверхности. Часть зёрен гладкая, а другая имеет неоднородную структуру и большое количество дефектов.

Состав обеих разновидностей одинаков и не меняется по разрезу; средний состав соответствует $(\text{Fe}_{3,511}\text{Ni}_{0,466})\text{S}_4$, иногда может содержаться незначительная примесь меди (до 0,4 мас.%). Анализы содержат несколько большее значение Fe и Ni, чем подразумевает формула минерала. Возможно, это обусловлено наличием тонких включений пентландита в смизите.

4.1.2. Акцессорные минералы и их распределение по разрезу

I. Нижний халькопиритовый слой (глубина 79-78,8 м)

Внутри слоя встречаются единичные кристаллы МПГ, представленные меньшиковитом $\text{Pd}_3\text{Ni}_2\text{As}_3$. Эти кристаллы расположены в матрице халькопирита (рис.4.1.8а,б). Их размер невелик, и обычно не превышает 5 мкм. На некоторых кристаллах видна частичная огранка (рис.4.1.8а). Иные минералы благородных металлов в этом слое не обнаружены.

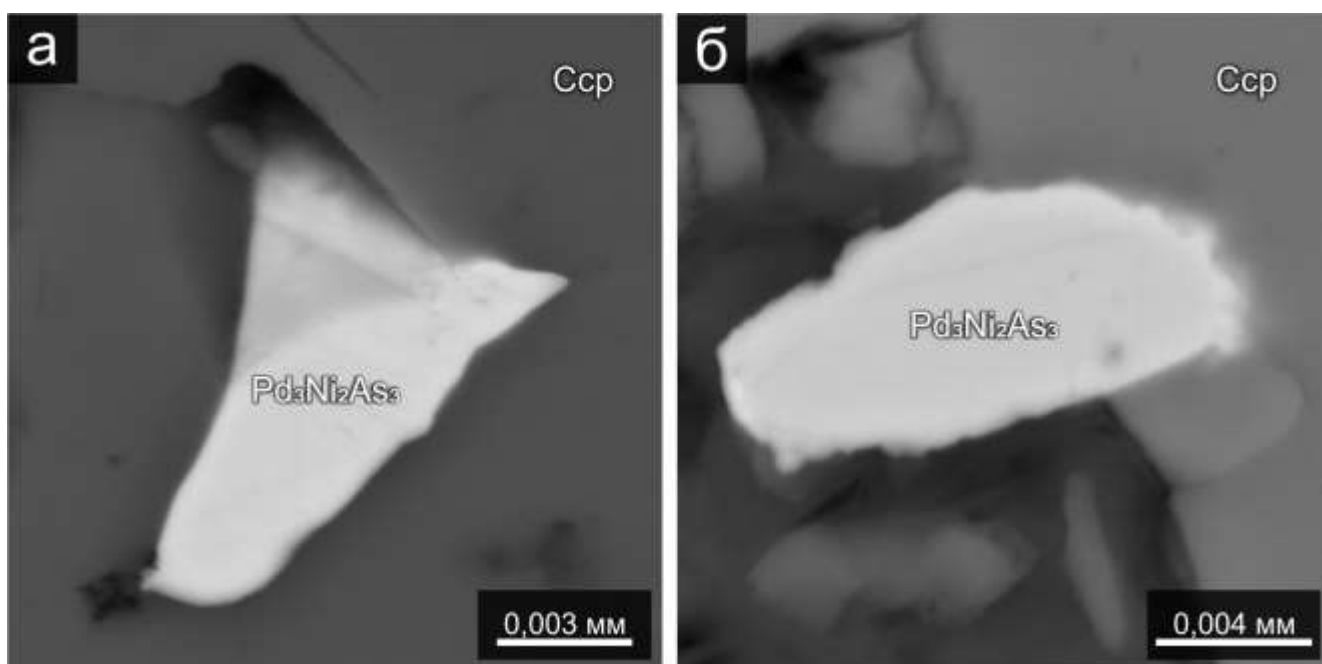


Рисунок 4.1.8. Акцессорные минералы зоны I. а – частично огранённый кристалл меньшиковита в халькопирите; б – зерно меньшиковита в халькопирите, без видимой огранки. Фото в BSE.

II. Пирротинный слой (глубина 78,8-76,95 м)

Внутри слоя встречаются единичные кристаллы МПГ, представленные меньшиковитом $\text{Pd}_3\text{Ni}_2\text{As}_3$. Некоторые из них образуют сростания с поляритом $\text{Pd}(\text{Bi},\text{Pb})$ и соболевскитом

$\text{Pd}(\text{Bi}, \text{Te})$ (рис.4.1.9а). Размер этих фаз невелик и составляет первые мкм. Полярит, помимо этого, обнаружен в виде несколько более крупных (30-40 мкм) самостоятельных фаз (рис.4.1.9б). Все найденные МПГ располагаются в матрице халькопирита.

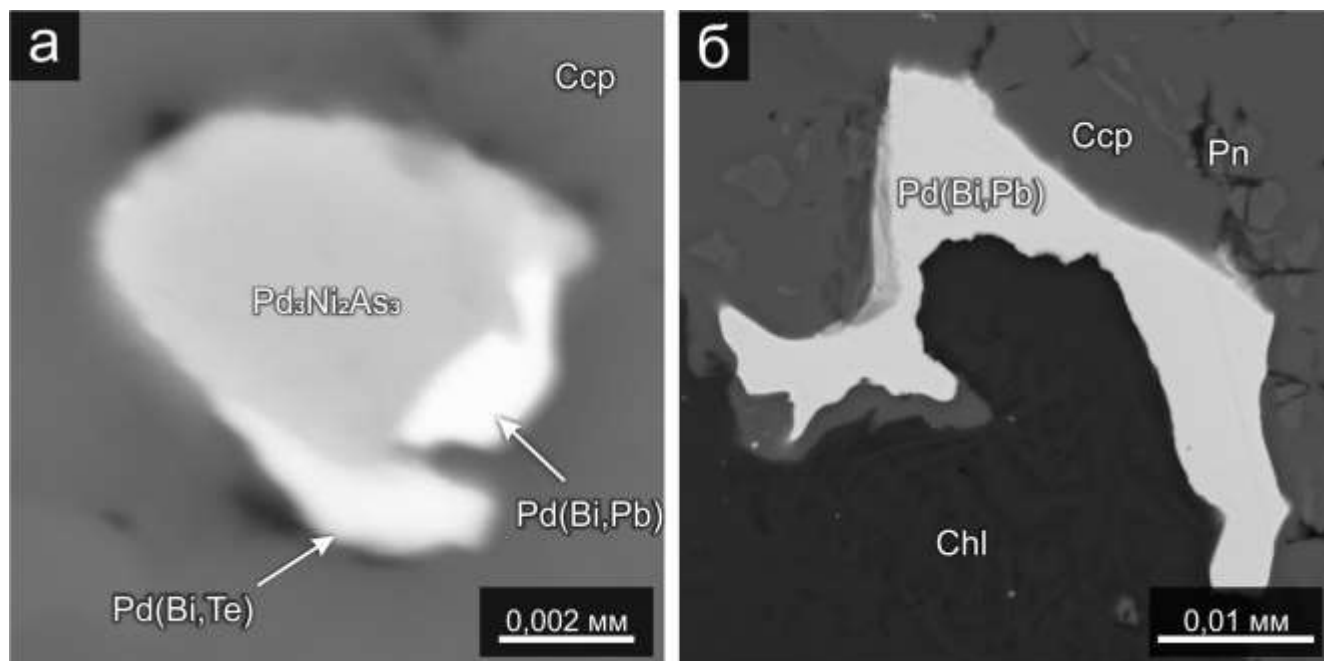


Рисунок 4.1.9. Акцессорные минералы зоны II. а – сростание меньшиковита с поляритом и соболевскитом; б – зерно полярита в халькопирите. Фото в BSE.

III. Кубанитовый слой (глубина 76,95-76,4 м)

IV. Верхний халькопиритовый слой (глубина 76,4-69,4 м)

Для этих слоёв приведена общая характеристика акцессорных минералов, ввиду их идентичности в обоих слоях.

Разнообразие арсенидных фаз увеличивается: меньшиковит $\text{Pd}_3\text{Ni}_2\text{As}_3$ образует сростания с палладоарсенидом Pd_2As (рис.4.1.10а,в); обнаружены одиночные кристаллы стиллуотерита Pd_8As_3 (рис.4.1.10б). Встречаются мелкие выделения полярита и соболевскита (рис.4.1.10г).

В обоих слоях присутствуют крупные (до 2 мм) многофазные агрегаты МПГ двух типов. Первый тип агрегатов представлен преимущественно станнидными фазами, такими как атоцит Pd_3Sn , рустенбургит Pt_3Sn , таймырит $(\text{Pd}, \text{Cu}, \text{Pt})_3\text{Sn}$. Станнидные фазы часто образуют сростания с тетраферроплатиной (PtFe) . Второй тип агрегатов представлен преимущественно плюмбидными МПГ: норильскитом $((\text{Pd}, \text{Ag})_7\text{Pb}_4)$, звягинцевитом (Pd_3Pb) , поляритом $(\text{Pd}(\text{Bi}, \text{Pb}))$, соболевскитом (PdBi) .

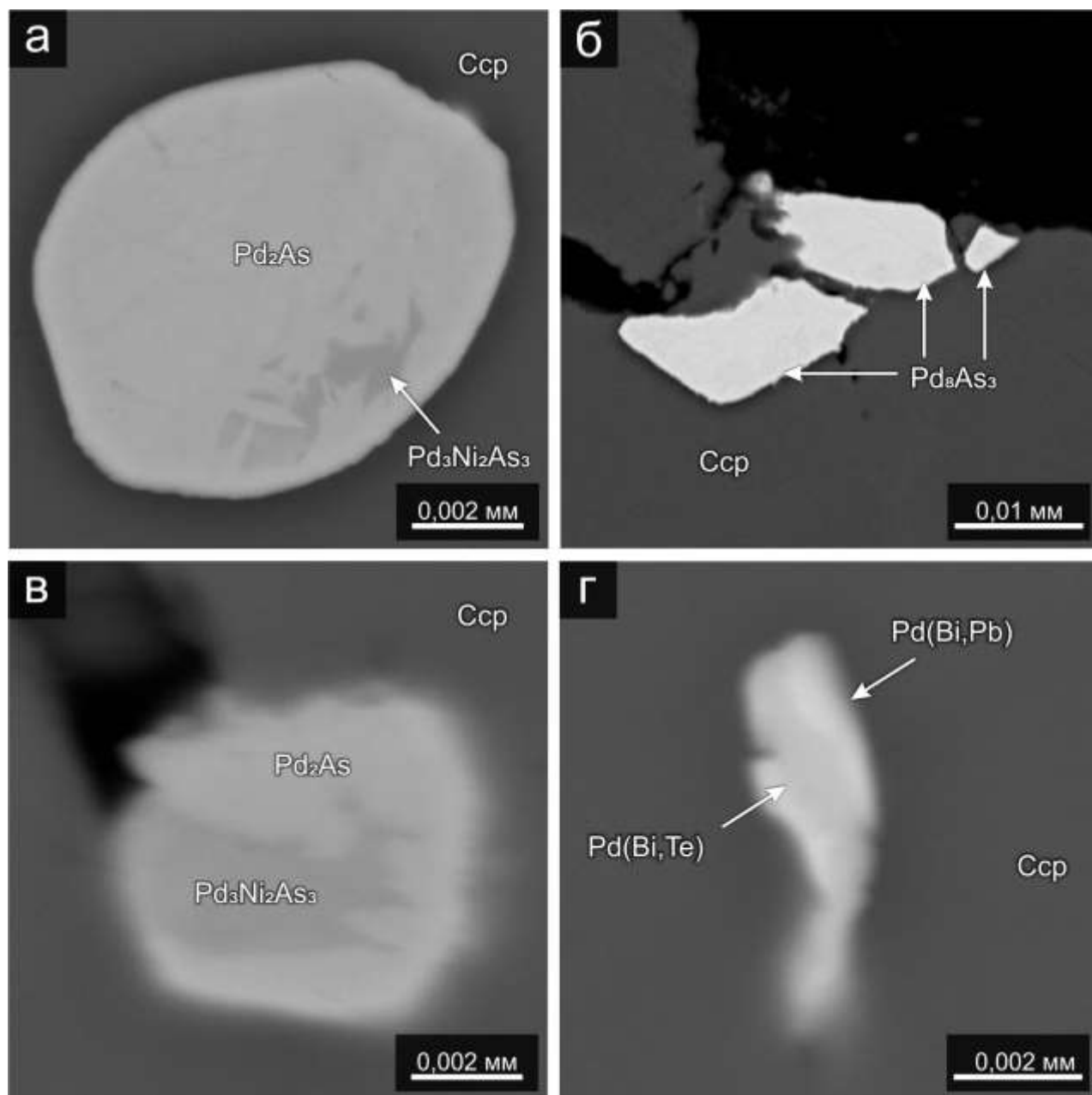


Рисунок 4.1.10. Акцессорные минералы зон III и IV. а – срастание меньшековита и палладоарсенида (распад?); б – кристаллы стиллуотерита в матрице халькопирита; в – срастание меньшековита и палладоарсенида; г – срастание полярита с соболевскитом. Фото в BSE.

Агрегаты станнидных МПГ в общем виде имеют следующее строение (рис.4.1.11а): ядро (атокит+рустенбургит), основное тело (таймырит с ладелями тетраферроплатины) и кайма (тетраферроплатина). В некоторых случаях может отсутствовать ядро или кайма.

Агрегаты плюмбидных МПГ в общем виде имеют следующее строение (рис.4.1.11б): ядро норильскита, и основное тело, сложенное звягинцевитом. В ядре и основном теле располагается сетка ориентированных ладелей полярита, общая для обеих фаз. Отмечаются срастания полярита с соболевскитом. Полярит может встречаться в виде кайм на других МПГ, часто с галенитом.

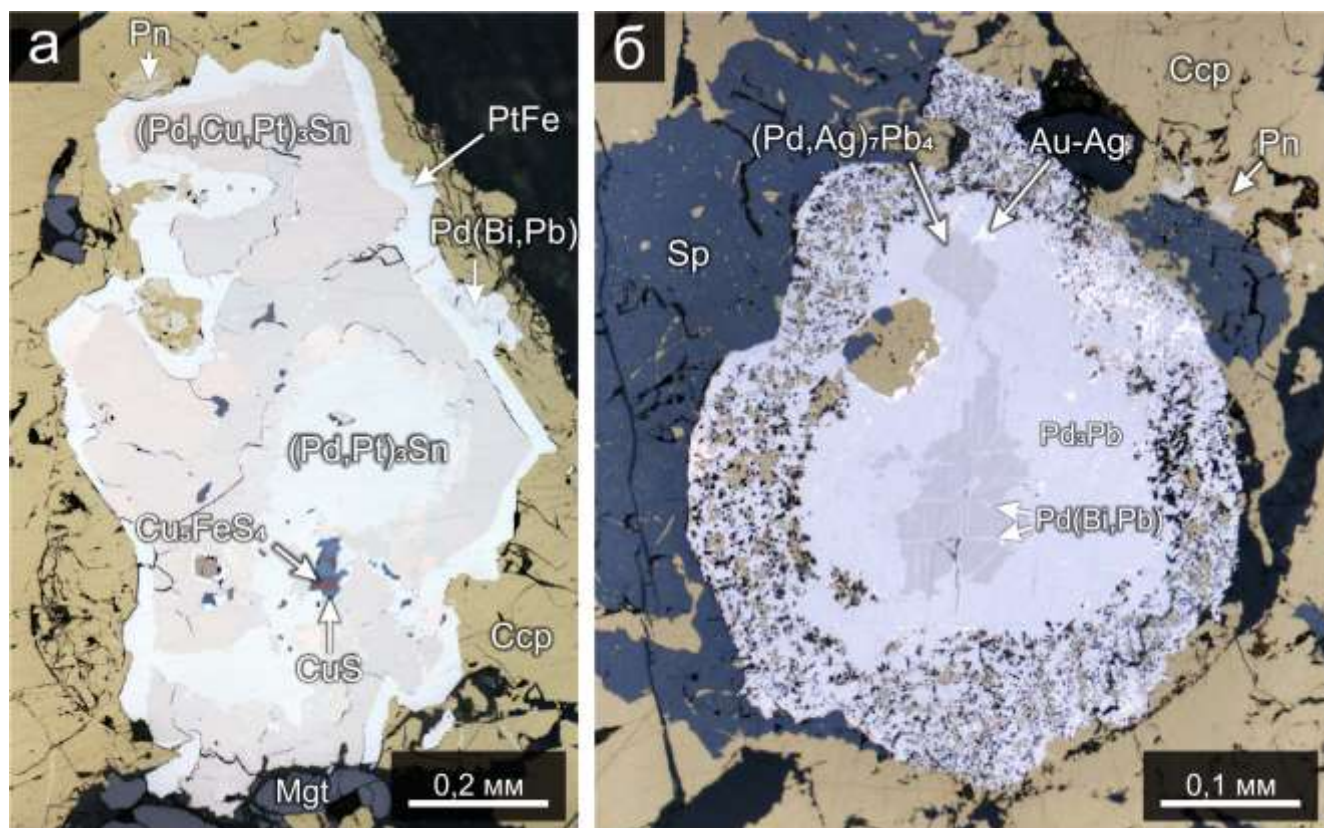


Рисунок 4.1.11. Строение крупных агрегатов МПГ в зонах III и IV: а – станидного, б – плюмбидного. Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.

К краевым частям агрегатов приурочены аурикуприд (Cu_3Au) и тетрааурикуприд (AuCu) образуя на них тонкие наросты, часто в ассоциации с Au-Ag сплавами (рис.4.1.12а,б,в). Au-Ag сплавы представлены наростами на МПГ (рис.4.1.12а) или включениями в них (рис.4.1.11б). В некоторых МПГ отмечены редкие включения, представленные стибиопалладинитом $\text{Pd}_{5+x}\text{Sb}_{2-x}$ (рис.4.1.11в), мертиитом-II $\text{Pd}_8(\text{Sb,As})_3$, маякитом PdNiAs (рис.4.1.11а). Нередко наблюдается нарастание плюмбидных агрегатов на станидные (рис.4.1.12а,г).

В плюмбидных агрегатах обнаружены сульфидные включения, представленные халькопиритом, иногда с небольшим количеством сфалерита (рис.4.1.13).

Сульфидные включения в станидных агрегатах (рис.4.1.14) представлены сростаниями пяти фаз: борнита, ковеллина, пентландита, Cu_2FeS_3 и Cu_3S_2 . Фазы состава Cu_2FeS_3 и Cu_3S_2 упоминаются в литературе (Добровольская, 2018; Савельев и др., 2018), однако не имеют названия. Cu_3S_2 в проходящем свете похожа на ковеллин, однако имеет более темный цвет в BSE. Cu_2FeS_3 имеет жёлтый цвет, близкий к халькопириту. Состав этих фаз стехиометричен. Состав пентландита внутри сульфидных включений (Ni 29,5; Fe 33,8; Co 1,15; Cu 0,9; S 33,2 мас.%) значительно отличается от состава рудообразующего пентландита.

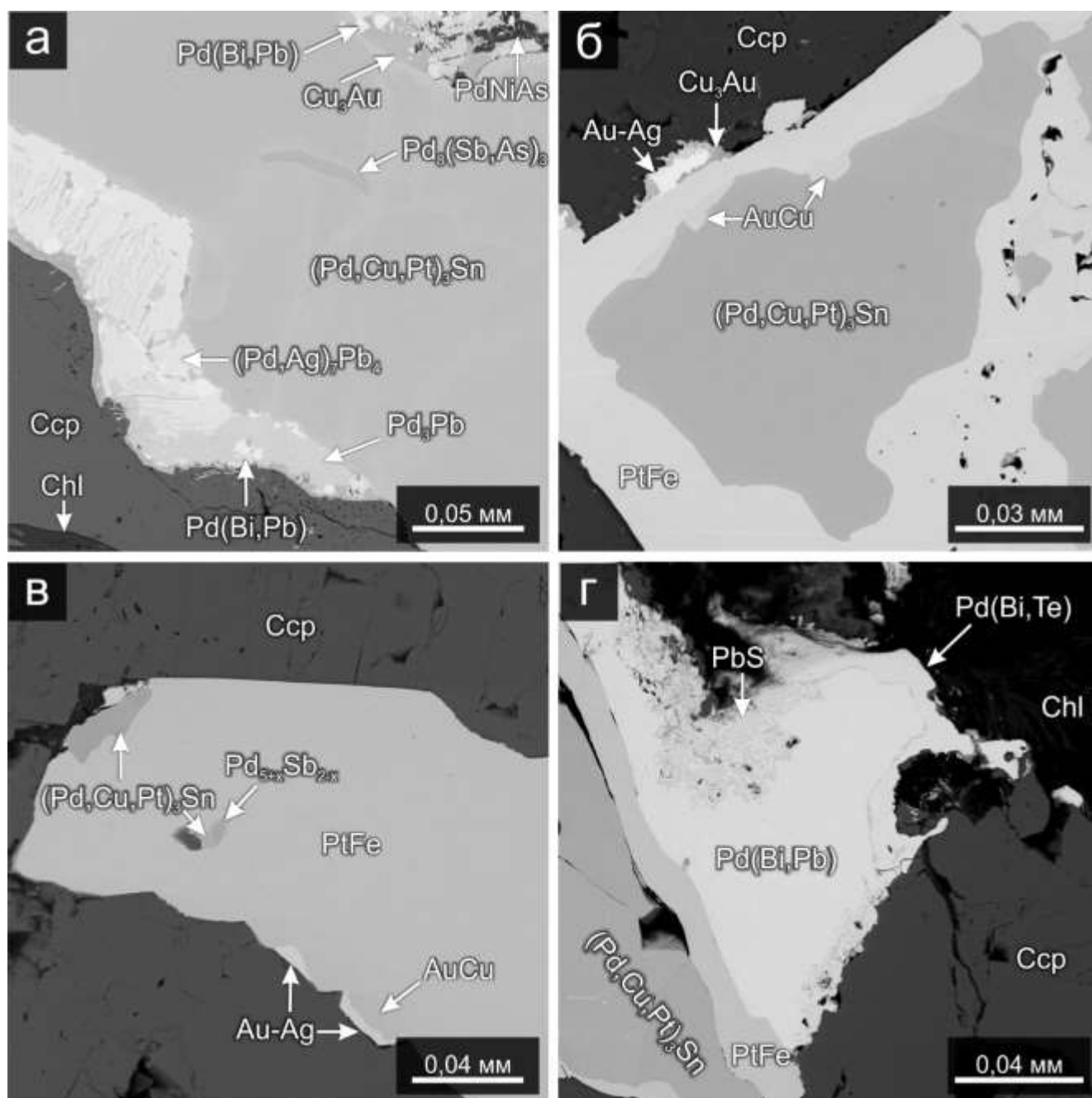


Рисунок 4.1.12. Взаимоотношения фаз в крупных агрегатах МПП: а – включение мертиита-II в таймырите. Кайму слагают норильскит, звягинцевит и полярит. В звягинцевите расположено включение маякита; б – кайма тетраферроплатины на таймырите. К краевой части агрегата приурочены аурикуприд, тетрааурикупри и Au-Ag сплав; в – включения стибиопалладинита и таймырита в тетраферроплатине. На краевой части агрегата наросты тетрааурикуприда и Au-Ag сплава; г – нарастание плюмбидного агрегата (полярит+соболевскит+галенит) на станидный (таймырит+тетраферроплатина). Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.

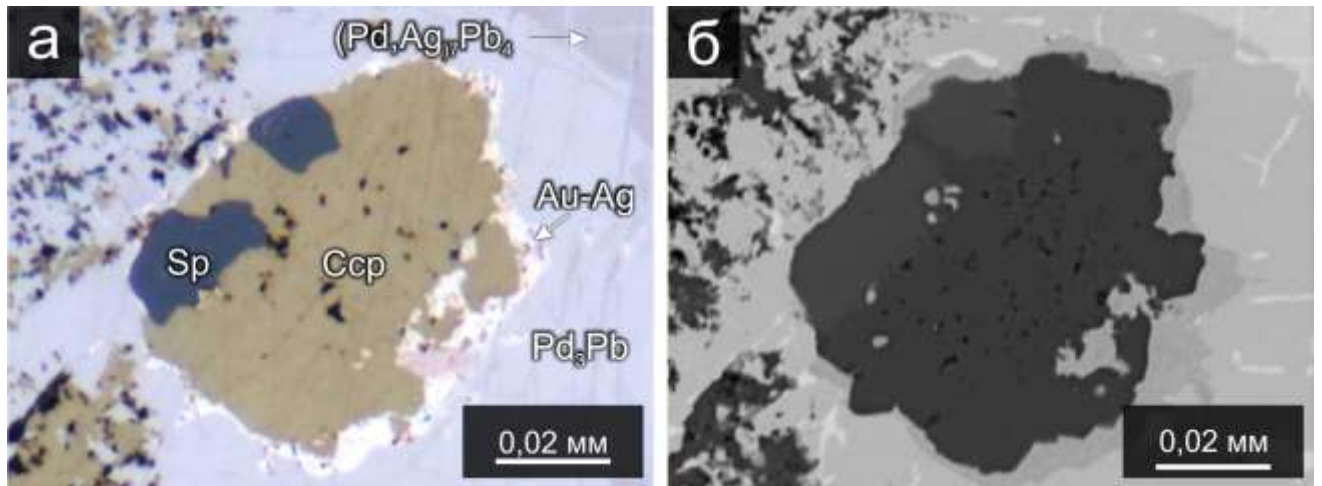


Рисунок 4.1.13. Сульфидные включения в агрегате плюмбидных МПГ. а – халькопирит со сфалеритом в звягинцевите Pd_3Pb , фото в отражённом свете; б – это же включение в BSE;

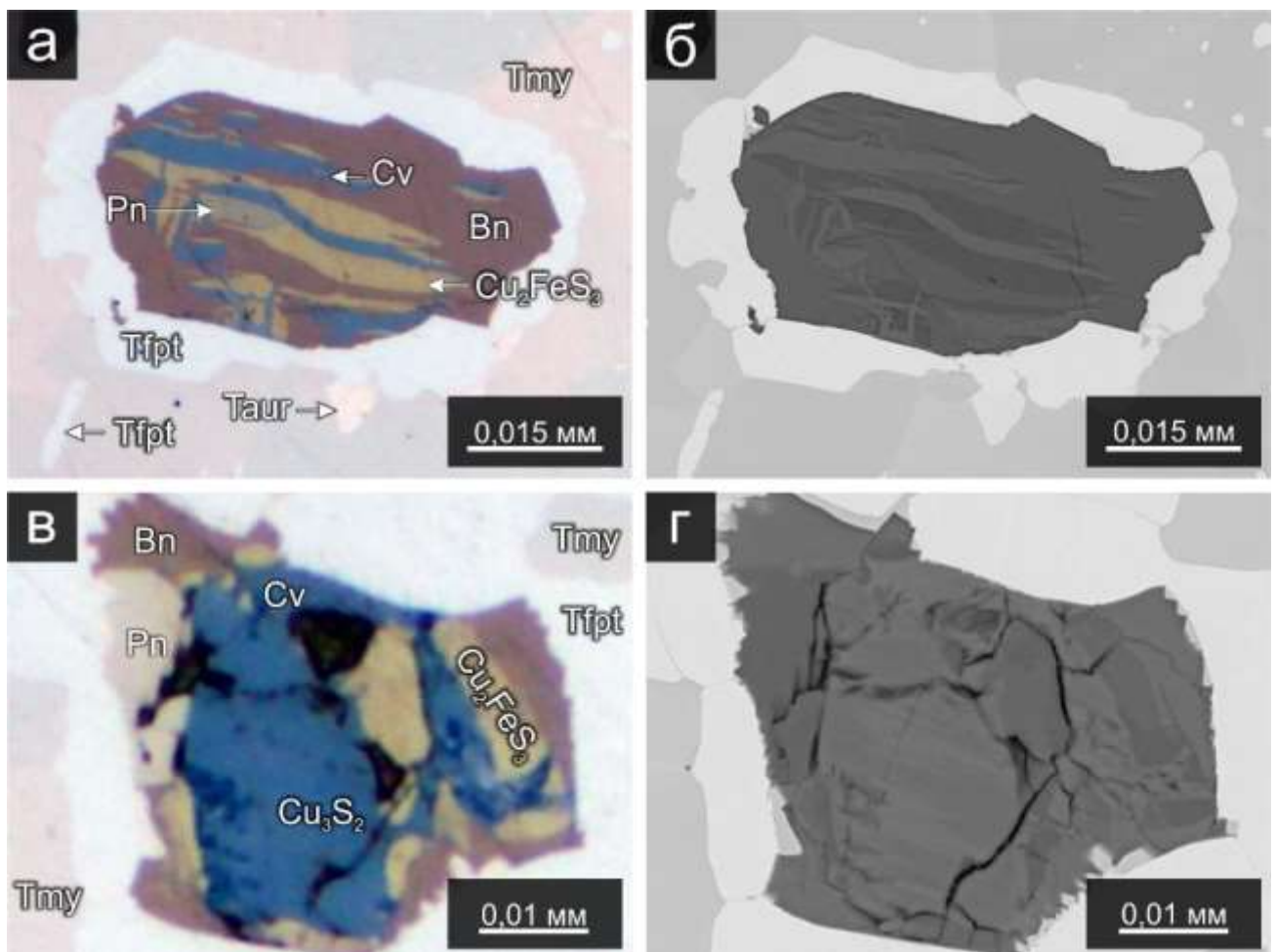


Рисунок 4.1.14. Сульфидные включения в агрегате станидных МПГ. а – включение борнита, пентландита, ковеллина и фазы Cu_2FeS_3 в агрегате МПГ. Кайма – тетраферроплатина, матрица – таймырит, фото в отражённом свете; б – это же включение в BSE; в – включение борнита, пентландита, ковеллина, фазы Cu_2FeS_3 и фазы Cu_3S_2 в агрегате МПГ. Кайма – тетраферроплатина, матрица – таймырит, фото в отражённом свете; г – это же включение в BSE.

4.1.3. Химическая зональность

Главные элементы

Вариации основных элементов в твёрдой фазе по разрезу приведены на рисунке 4.1.15. Поведение этих элементов согласуется с последовательностью фракционной кристаллизации сульфидного расплава. Происходит увеличение концентрации меди от нижнего пирротинового слоя к верхнему халькопиритовому слою, в котором она остается практически постоянной, уже не обнаруживая никакого фракционирования; при этом содержание железа обратно пропорционально меди, уменьшаясь при переходе от одного слоя к другому вверх по разрезу. Распределение главных элементов в нижнем халькопиритовом слое отклоняется от этой тенденции.

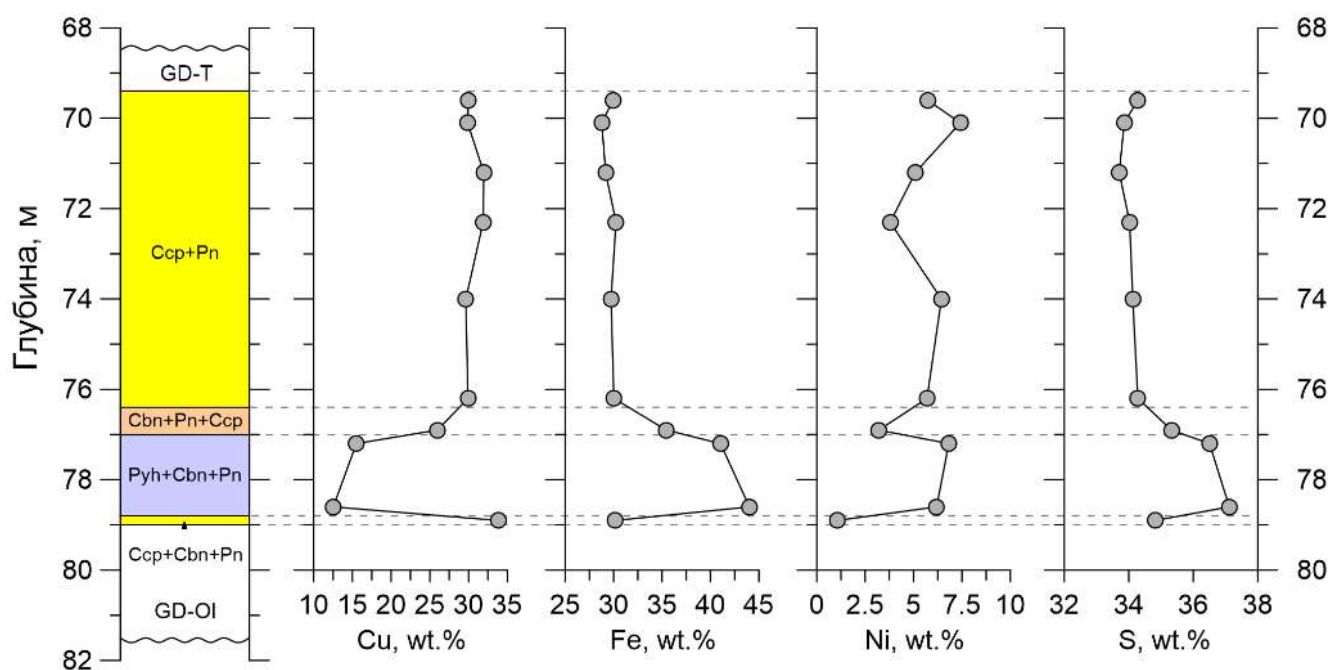


Рисунок 4.1.15. Вариации Cu, Fe, Ni и S по разрезу скважины по разрезу скважины EM-7 в пересчёте на 100% сульфид.

Примесные элементы

Валовые анализы руд показывают существенные вариации примесных элементов по разрезу рудного тела (рис. 4.1.15). На разных глубинах наблюдаются отчётливые общие пики для некоторых групп элементов, например, две группы совпадающих пиков для Pd-Sb-Sn. Концентрация большей части элементов закономерно увеличивается к центральной части разреза на глубине 74 м. Исключением выступают тугоплавкие ЭПГ, которые концентрируются преимущественно в нижней части разреза.

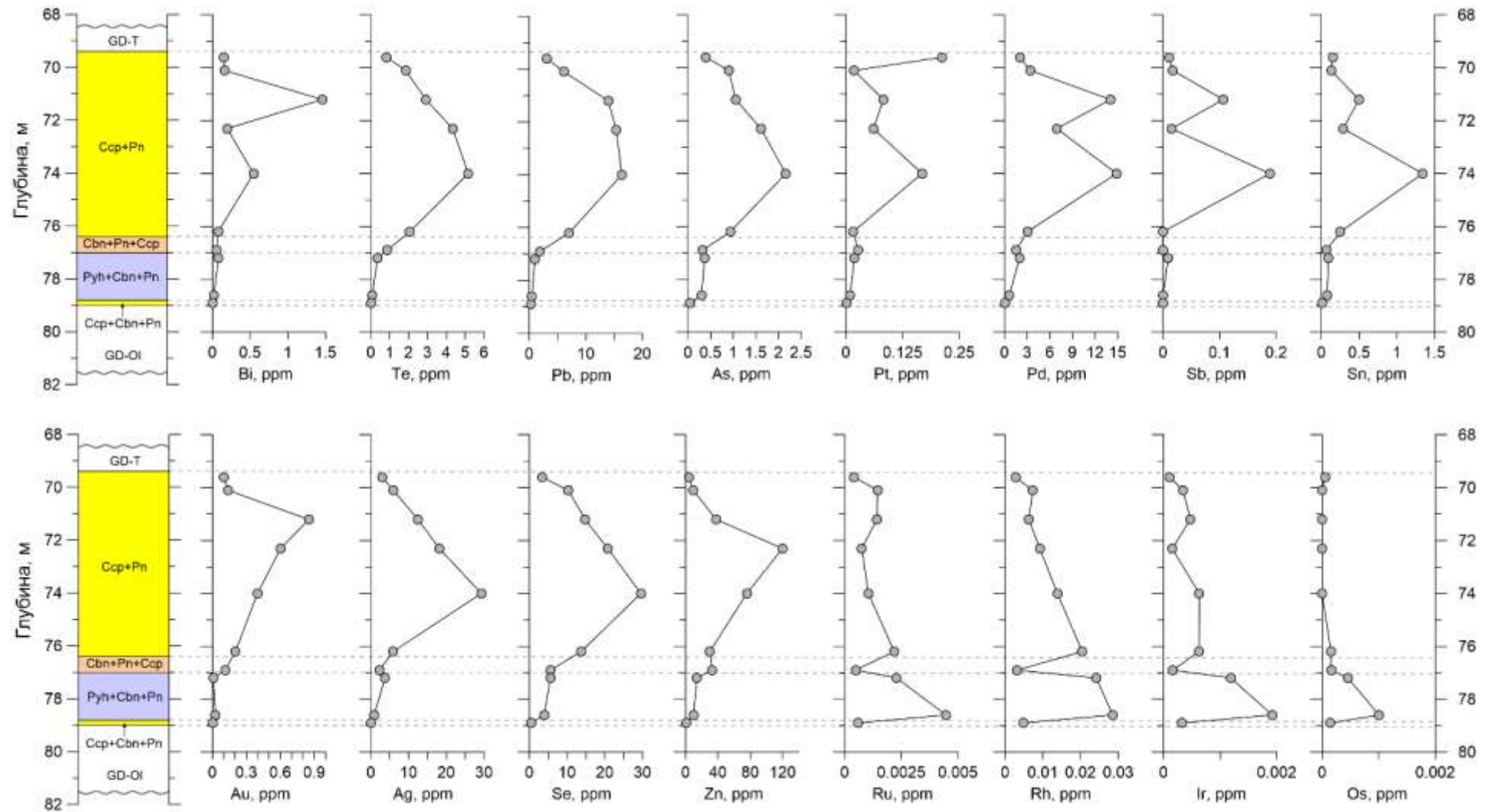


Рисунок 4.1.16. Вариации примесных элементов по разрезу скважины ЕМ-7, в пересчёте на 100% сульфид.

Скрытая зональность

Для обнаружения скрытой зональности изучаются минералы переменного состава. Наиболее важным из них является пентландит, ввиду широкой распространённости в рудах. Состав ламелей и кристаллов пентландита на одном уровне разреза не отличается, но значительно меняется по глубине. В пирротиновом и кубанитовом слоях никелистость пентландита постепенно повышается. При переходе к верхнему халькопиритовому слою концентрация Ni в пентландите (и, следовательно, Ni/(Ni+Fe) отношения) заметно увеличивается, оставаясь выше по разрезу примерно на одном уровне. Средние составы приведены в таблице 4.2.1 и показаны на рис.4.1.17.

Таблица. 4.1.1. Средние составы пентландита по разрезу скважины ЕМ-7

№.	Глубина, м	Количество анализов	Сумма	Ni	Fe	Co	S	Cu	Ni/(Ni+Fe)
			мас. %.						
1	69.6	18	99,97	38,75	27,32	0,65	33,04	0,23	0,59
2	70.1	13	99,90	40,58	25,46	0,60	32,86	0,40	0,61
3	71.2	7	100,44	39,06	26,91	0,53	33,47	0,46	0,59
4	72.3	5	98,56	38,48	27,09	0,49	32,10	0,40	0,59
5	73.3	9	100,10	38,36	27,82	0,59	33,10	0,23	0,58
6	73.8	18	99,54	38,71	27,26	0,48	32,73	0,37	0,59
7	75.0	8	100,13	37,98	27,90	0,56	33,32	0,37	0,58
8	75.6	4	100,69	37,07	28,98	0,75	33,57	0,32	0,56
9	76.5	18	100,55	34,30	31,41	0,68	33,72	0,44	0,52
10	76.7	11	100,30	34,51	31,71	0,40	33,53	0,15	0,52
11	76.9	6	100,60	34,15	31,76	0,68	33,58	0,42	0,52
12	77.2	8	100,27	34,21	32,07	0,45	33,45	0,08	0,52
13	77.9	13	100,46	33,24	32,10	1,24	33,47	0,41	0,51
14	78.6	11	100,46	33,23	31,85	1,19	33,69	0,51	0,51
15	78.9	13	101,01	33,20	29,57	4,46	33,66	0,12	0,53

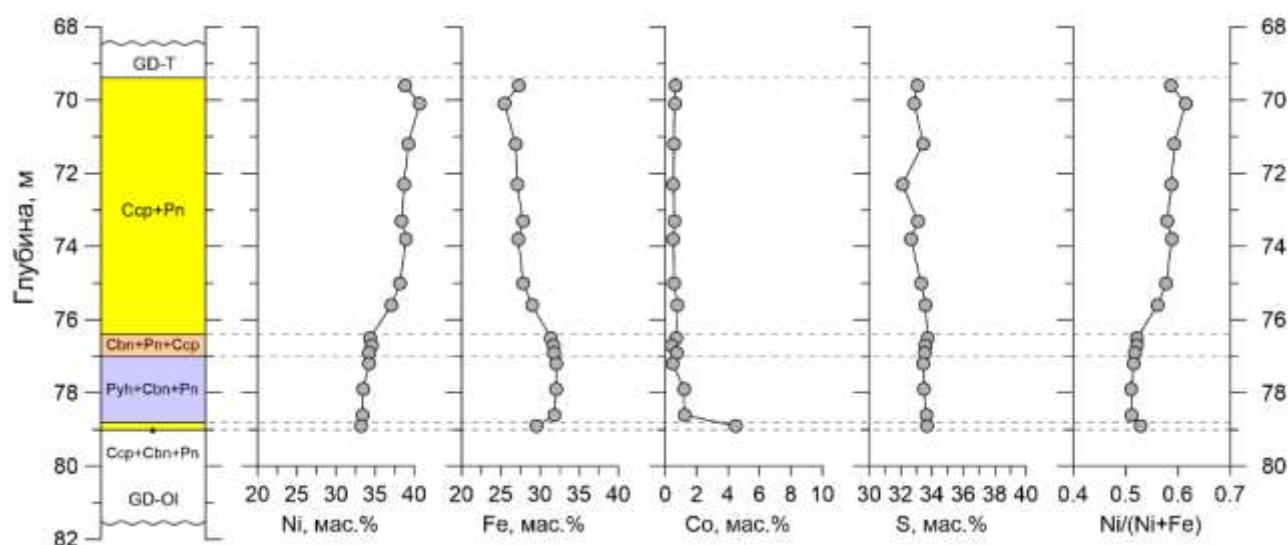


Рисунок 4.1.17. Изменения среднего состава пентландита по разрезу скважины ЕМ-7.

4.1.4. Условия кристаллизации

Степень фракционирования сульфидных расплавов можно оценить по соотношениям родия и меди в рудах. Такая оценка приведена в (Naldrett, 2007) для сплошных норильских руд. Данные, полученные нами (рис.4.1.18) свидетельствуют о значительном фракционировании исходного сульфидного расплава.

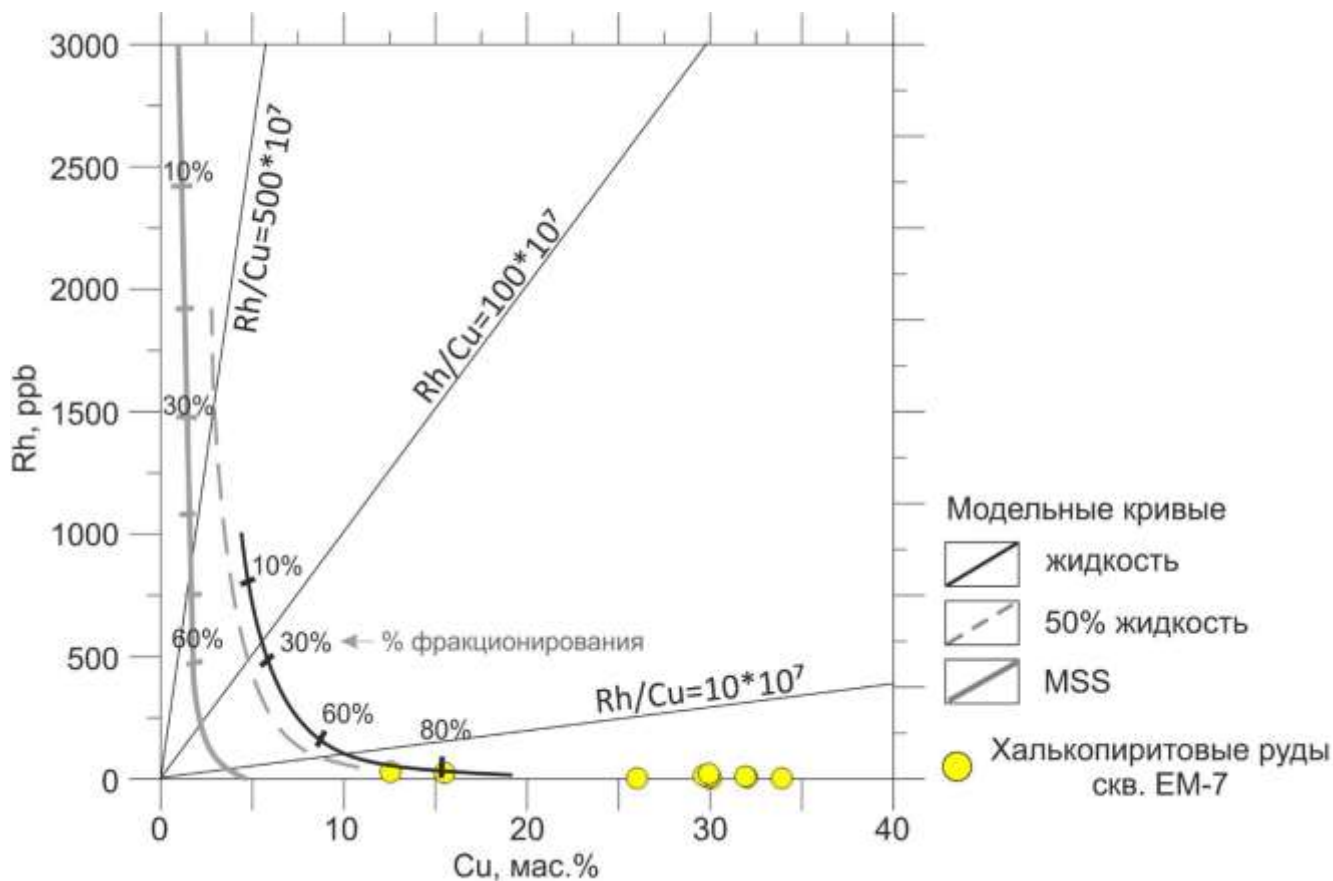


Рисунок. 4.1.18. График Rh/Cu в массивных халькопиритовых рудах. Модельные кривые фракционирования приведены по (Naldrett, 2007).

О характере фракционирования могут косвенно свидетельствовать изменения в составах пентландита. Пентландит линзы халькопиритовых руд характеризуется значительными вариациями состава (рис.4.1.17), что может свидетельствовать об увеличении степени фракционирования расплава во время его кристаллизации снизу-вверх по разрезу (прямая зональность в результате фракционной кристаллизации). Эти данные хорошо согласуются с диаграммой Cu/Rh (рис.4.1.18), которая показывает, что халькопиритовые руды являются предельно фракционированными (степень фракционирования близка к 100% для большинства образцов, и несколько ниже в рудах пирротинового слоя).

Помимо этого, согласно диаграмме зависимости состава пентландита $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ в поле его устойчивости от летучести серы (Воган и Крейг, 1981; Перегоедова, 1999; Колонин и др., 2000) можно дать оценку фугитивности сульфидных руд в пределах исследованных разрезов. (рис. 4.1.19).

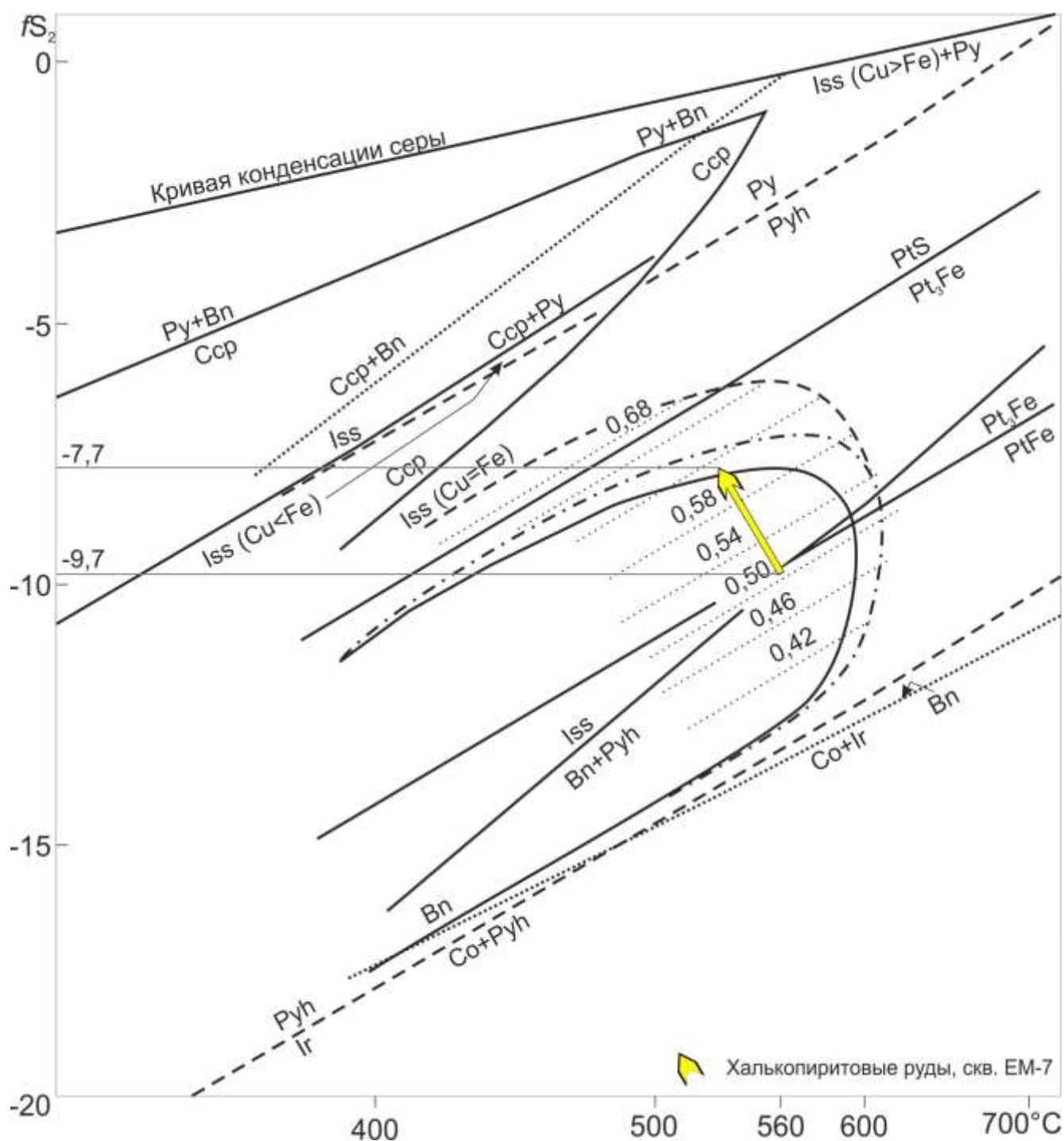


Рисунок. 4.1.19. Диаграммы зависимости состава пентландита $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ в поле его устойчивости от летучести серы. Цветной вектор показывает изменения фугитивности серы.

Согласно экспериментальным данным в области стабильности пентландита (Перегоедова, 1999; Колонин и др., 2000), богатый никелем пентландит мог образовываться при температурах не выше 500°C, тогда как пентландит с относительно невысокими содержаниями никеля кристаллизовался при температуре 560–570°C (Vaughan, Craig, 1978).

Отношение $Ni/(Ni+Fe)$ в пентландите халькопиритовых руд увеличивается снизу-вверх по разрезу от 0,51 в слое пирротина до 0,52 в кубанитовом слое, и до 0,61 в верхней части халькопиритового слоя, с некоторыми незначительными отклонениями от общей тенденции в верхнем и нижнем эндоконтакте (табл.4.1.1). Это свидетельствует о повышении летучести серы в процессе фракционной кристаллизации рудного тела снизу-вверх по разрезу, с повышением fS_2 от -9,7 до -7,7 при снижении температуры от 560 до 530°C.

Отношение $Ni/(Ni+Fe)$ в пентландите нижнего халькопиритового слоя составляет 0,53, что отвечает -9,5 fS_2 при температуре 560 °C.

Направление кристаллизации расплава может быть определено по распределению примесных элементов в рудах (рис.4.1.16). Эти данные необходимо интерпретировать с осторожностью, так как часть совпадающих пиков элементов-примесей может быть обусловлена попаданием крупных агрегатов МПГ в валовую пробу. Например, совпадение пиков Pd, Sb и Sn может говорить о попадании в пробу агрегата, сложенного преимущественно таймыритом, и т.д. Однако сложно объяснить неоднородностью пробы закономерное увеличение концентраций большинства примесей к глубине 74 м., что может свидетельствовать о «схлопывании» двух фронтов кристаллизации на этой глубине с образованием «сэндвич»-горизонта. Тем не менее, поведение тугоплавких ЭПГ (Ru, Rh, Ir, Os) однозначно свидетельствует о том, что кристаллизация шла снизу-вверх единым фронтом, т.к. эти элементы концентрируются преимущественно в MSS, а в ISS их содержание резко падает, в полном соответствии с процессом фракционной кристаллизации. Закономерное изменение состава пентландита снизу-вверх с повышением никелистости также косвенно свидетельствует о движении единого фронта кристаллизации снизу-вверх. Также не обнаружено никаких минералогических доказательств существования встречного фронта кристаллизации сверху-вниз. Таким образом, для линзы халькопиритовых руд предполагается классическая направленная кристаллизация снизу-вверх.

4.1.5. Кристаллизация сульфидного расплава, субсолидусные преобразования фаз

Рудное тело разделяется на четыре зоны-слоя. Пирротиновый слой соответствует первой стадии процесса кристаллизации – выделению MSS, кубанитовый слой соответствует второй стадии – кристаллизации ISS₁, верхний халькопиритовый слой соответствует третьей стадии –

кристаллизации ISS_2 . Т.е. последовательность формирования первичных фаз при фракционной кристаллизации исходного сульфидного расплава имеет вид $MSS / ISS_1 / ISS_2$. Нижний халькопиритовый слой, по-видимому, не связан с процессом фракционной кристаллизации исходного сульфидного расплава. Доводы в пользу этого предположения будут приведены в конце текущей подглавы.

На начальном этапе кристаллизации из сульфидной жидкости начинает кристаллизоваться MSS среднего состава Fe 42,59; Cu 14,03; Ni 6,51; S 36,87. Нижняя часть разреза, представленная слоем пентландит-кубанит-пирротиновой руды (пирротиновый слой), является продуктом распада этого MSS . При понижении температуры MSS сбрасывает избыток никеля и меди, в результате чего образуются кристаллы пирротина с пламенивидными ламелями пентландита, обычно в сростании и халькопиритом. Интерстиции и трещины в кристаллах пирротина также заполнены небольшим количеством кубанита и халькопирита, которые образовались при субсолидусных преобразованиях MSS . Избыток цинка сбрасывается из MSS в виде сфалерита.

По мере фракционирования расплава в нём увеличивается концентрация меди и уменьшается количество железа, что приводит к кристаллизации первичного, относительно железистого ISS_1 среднего состава Fe 35,45; Cu 26,00; Ni 3,20; S 35,35. Слой халькопирит-пентландит-кубанитовой руды (кубанитовый слой) является продуктом распада ISS_1 . Руда повсеместно содержит решётки распада этого твёрдого раствора в виде ламеллярных сростаний кубанита и халькопирита. По экспериментальным данным (Филимонова, 1952), такие структуры образуются при 450°C. Ламели халькопирита и кубанита утыкаются в ламели и кристаллы пентландита, что говорит о том, что пентландитовый твёрдый раствор кристаллизовался до момента распада промежуточного твёрдого раствора, что согласуется с предложенным выше интервалом температур роста пентландита в 530-560°C. Кристаллы и ламели пентландита, расположенные в кубанит-халькопиритовой матрице, содержат сетку ламелей халькопирита, что говорит о том, что эта пара минералов также образована из твёрдой фазы, а именно в результате сброса меди из пентландитового твёрдого раствора. Состав пентландита в ламелях и кристаллах одинаков. Более того, нередко встречается ситуация, когда ламели и кристаллы являются продолжениями друг друга. Эти факты свидетельствуют об одновременном росте кристаллов и ламелей пентландита из твёрдой фазы. Редкие ламели пирротина в кубаните образованы в результате сброса железа из ISS_1 при понижении температуры. Избыток цинка сбрасывается из ISS_1 в виде сфалерита.

Дальнейшее снижение количества железа в расплаве при его фракционировании приводит к кристаллизации ISS_2 среднего состава Fe 29,66; Cu 30,57; Ni 5,70; S 34,07. Слой пентландит-

халькопиритовой руды (верхний халькопиритовый слой) является продуктом распада ISS_2 на халькопирит и $PnSS$, с дальнейшим распадом пентландитового твёрдого раствора на пентландит и халькопирит. Избыток цинка сбрасывается из ISS_2 в виде сфалерита.

Происхождение слоя пентландит-кубанит-халькопиритовой руды (нижний халькопиритовый слой) носит дискуссионный характер. Состав всех первичных твёрдых фаз в пределах каждого слоя меняется незначительно и близок к среднему, и очевиден тренд на увеличение Cu , и уменьшение Fe и S в твёрдой фазе по слоям снизу-вверх (рис. 4.2.3). Средний состав твёрдой фазы нижнего халькопиритового слоя отвечает $Fe\ 30,19$; $Cu\ 33,89$; $Ni\ 1,05$; $S\ 34,87$ и выбивается из этого тренда, что может говорить о том, что образование указанного слоя не связано с процессом кристаллизационной дифференциации.

Можно предположить, что образование нижнего халькопиритового слоя связано с отжимом и дальнейшим проникновением в нижнюю часть разреза сильно фракционированного сульфидного расплава на последних этапах его кристаллизации. Однако это предположение опровергается следующими аргументами: 1) средний состав пентландита нижнего халькопиритового слоя существенно отличается от пентландита верхнего халькопиритового слоя (рис. 4.2.10), тогда как при вышеописанном процессе эти составы должны быть близки; 2) соответственно, для этих слоёв отличается и фугитивность серы, оцененная выше по составу пентландита; 3) в нижнем халькопиритовом слое нет крупных агрегатов МПГ, которые однозначно должны были бы в нём присутствовать, если бы он кристаллизовался из сильно фракционированного сульфидного расплава.

Одно из гипотетических предположений таково, что этот слой мог образоваться при твердофазных преобразованиях нижней части зоны MSS . При снижении температуры из MSS сбрасывается избыток меди и никеля, в результате чего из твёрдой фазы образуются кристаллы пирротина, окаймлённые небольшим количеством халькопирита и кубанита, внутри которых расположены ламели и кристаллы пентландита. Вероятно, ввиду значительной мощности слоя MSS этот процесс проявился в более широком масштабе, в результате чего в нижней части пирротинового слоя образовалась «кайма» в виде тонкого прослоя пентландит-кубанит-халькопиритовой руды.

Еще одним процессом, который мог бы привести к образованию нижнего халькопиритового слоя, является более позднее внедрение отдельной порции сульфидного расплава, не связанной с исходным расплавом.

Таким образом, предложенные механизмы образования нижнего халькопиритового слоя предполагают отсутствие связи с фракционной кристаллизацией исходного сульфидного расплава.

4.1.6. Кристаллизация ЭПГ-содержащего расплава, субсолидусные преобразования фаз

На протяжении всего разреза встречаются мелкие зёрна МПГ сравнительно простого состава, тогда как крупные каплевидные многофазные МПГ встречаются только в двух верхних слоях разреза, верхнем халькопиритовом и кубанитовом. В одних крупных каплевидных агрегатах преобладают станидные фазы: атокит-рустенбургит $(\text{Pd,Pt})_3\text{Sn}$ и таймырит $(\text{Pd,Cu,Pt})_3\text{Sn}$, в других плюмбидные: норильскит $(\text{Pd,Ag})_7\text{Pb}_4$, звягинцевит Pd_3Pb , полярит $\text{Pd}(\text{Bi,Pb})$ и соболевскит $\text{Pd}(\text{Bi,Te})$.

Основное количество палладия распределено между станидными МПГ: атокитом-рустенбургитом $(\text{Pd,Pt})_3\text{Sn}$ и таймыритом $(\text{Pd,Cu,Pt})_3\text{Sn}$, и плюмбидными: норильскитом $(\text{Pd,Ag})_7\text{Pb}_4$, звягинцевитом Pd_3Pb , поляритом $\text{Pd}(\text{Bi,Pb})$, соболевскитом $\text{Pd}(\text{Bi,Te})$. Незначительные количества палладия входят в минорные минералы: стибиопалладинит $\text{Pd}_{5+x}\text{Sb}_{2-x}$, мертиит-II $\text{Pd}_8(\text{Sb,As})_3$, маякит PdNiAs , меньшековит $\text{Pd}_3\text{Ni}_2\text{As}_3$, палладоарсенид Pd_2As , стиллуотерит Pd_8As_3 .

Платина входит преимущественно в состав атокита-рустенбургита $(\text{Pd,Pt})_3\text{Sn}$ и тетраферроплатины PtFe , и в качестве примеси в таймырит $(\text{Pd,Cu,Pt})_3\text{Sn}$.

Мышьяк входит преимущественно в состав мелких арсенидных МПГ, таких как маякит PdNiAs , меньшековит $\text{Pd}_3\text{Ni}_2\text{As}_3$, палладоарсенид Pd_2As и стиллуотерит Pd_8As_3 , которые обнаруживаются по всей длине разреза. В качестве примесей обнаружен в единичных зёрнах мертиита-II $\text{Pd}_8(\text{Sb,As})_3$, расположенных в матрице таймырита.

Предполагается, что крупные каплевидные агрегаты МПГ в линзе халькопиритовых руд сформированы при отделении станидной и плюмбидной жидкостей от сульфидной. Подобные ликвационные явления были подтверждены экспериментально (Helmy et al., 2007, 2021; Sinyakova et al., 2023). Станидная жидкость содержала примесные элементы (Au, Ag, Sb, As, Bi, Te, Pb, Ni, Cu, Fe), а также серу, которые впоследствии выпали из твёрдого раствора в виде минорных количеств самостоятельных фаз: аурикуприда, тетрааурикуприда, Au-Ag сплавов, пентландита, борнита, ковеллина, халькопирита, а также Cu_2FeS_3 и Cu_3S_2 , или же вошли в качестве примесей в другие МПГ. Особенности строения станидных агрегатов МПГ указывают на то, что первоначально происходил рост атокита-рустенбургита из твёрдой фазы. Далее происходил распад твёрдого раствора на таймырит и тетраферроплатину (так как эти минералы зачастую образуют ламели друг в друге), аксессуарные МПГ и сульфиды.

Плюмбидная ассоциация содержит распадные включения преимущественно Au-Ag сплавов и галенита, реже – халькопирита и сфалерита, что говорит о наличии в исходной плюмбидной жидкости примесей (Au, Ag, Bi, Te, Zn, Cu, Fe) и серы. Особенности строения плюмбидных агрегатов МПГ указывают на то, что первоначально происходило выпадение

ламель полирита из твёрдой фазы, которая впоследствии распалась на норильскит, звягинцевит и акцессорные минералы. Далее происходил распад твёрдого раствора на акцессорные МПГ.

Исходя из того, что интервалы распространения станидных и плюмбидных МПГ по разрезу совпадают, можно предположить, что отделение станидной и плюмбидной жидкостей от сульфидного расплава происходило одновременно или в очень близком временном интервале, однако кристаллизация и распад соответствующих твёрдых растворов происходили в разное время. Согласно фазовым диаграммам (Makovicky et al. 1990, 2002; Helmy et al. 2013; Tolstykh et al., 2020a), а также из характера сростаний агрегатов МПГ, можно сказать, что станидные фазы являются более высокотемпературными, и, следовательно, распад станидного твёрдого раствора происходил раньше, чем распад плюмбидного. Кристаллизация большинства арсенидных фаз происходила непосредственно из сульфидного расплава, и только маякит образовался в результате выпадения из твёрдой фазы.

4.2. Моихукитовые руды Октябрьского месторождения

4.2.1. Строение линзы моихукитовых руд: минеральная зональность

Линза моихукитовых руд была вскрыта скважиной 441 в её северо-западной части в интервале глубин 715-737,5 м. Здесь она имеет мощность 22,5 м и сложена одним слоем пентландит-кубанит-путоранитовой руды (рис.4.2.1; 4.2.2). Главные рудообразующие сульфиды: путоранит, кубанит и пентландит. Все образцы содержат до 10% магнетита. Представительные анализы рудообразующих минералов приведены в таблице 4.2.1 и приложении 2.

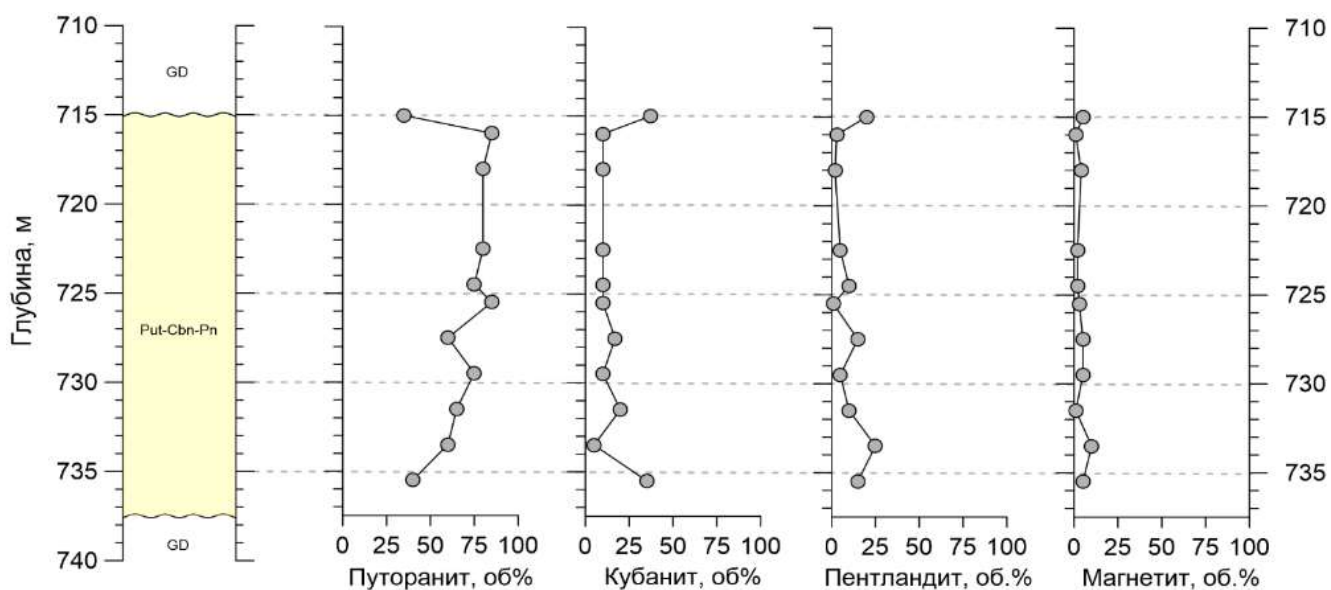


Рисунок 4.2.1. Разрез линзы моихукитовых руд по скважине 441 и соотношение рудообразующих минералов в аншлифах.

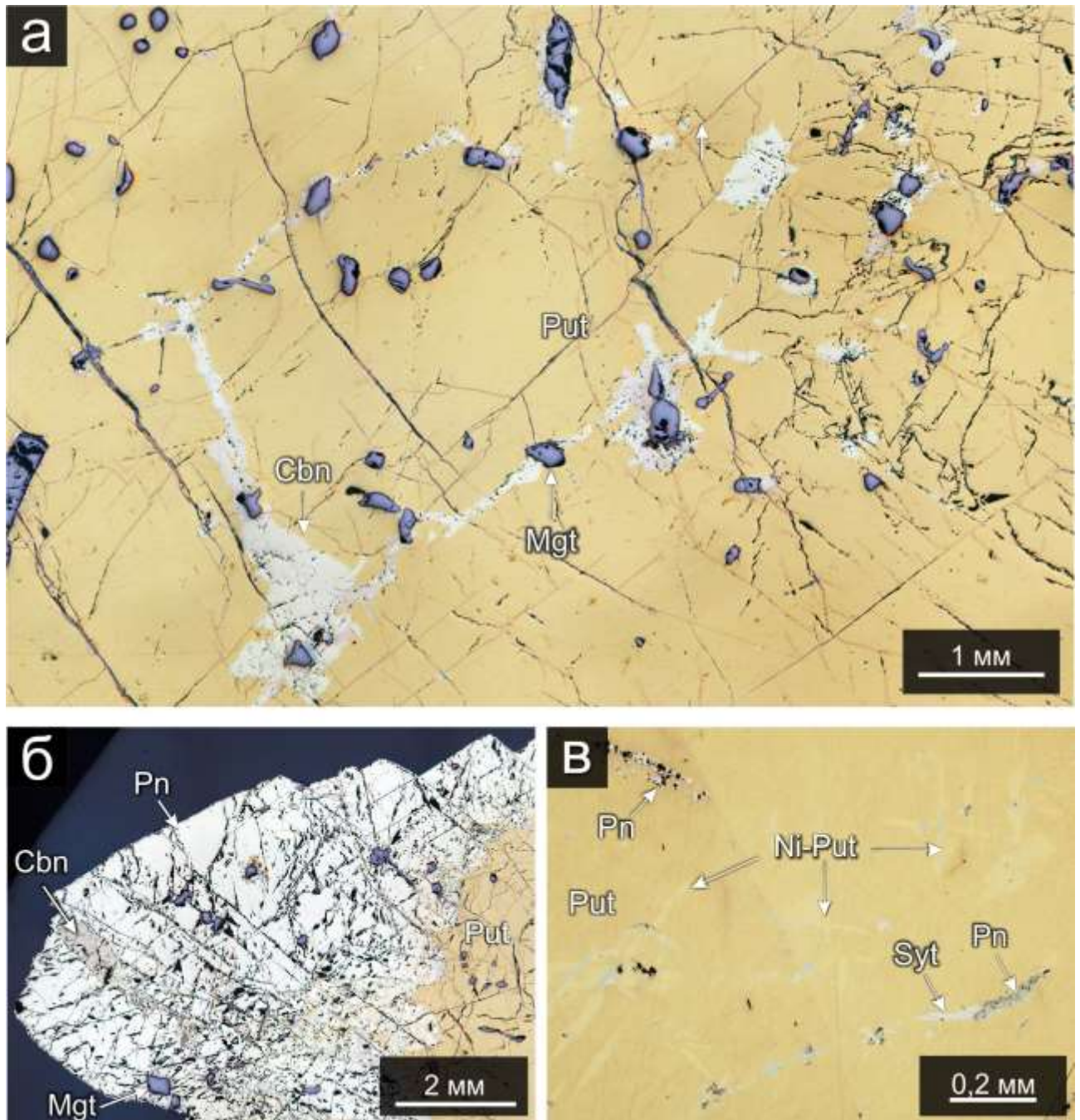


Рисунок 4.2.2. Пентландит-кубанит-путоранитовая руда. а – срастания путоранита с кубанитом и магнетитом; б – крупный кристалл пентландита в путораните; в – решетка распада путоранит-никелистый путоранит, в которой расположены ламели пентландита и смизит. Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.

Важно тот факт, что в разрезе «кубанит-моихукитовых» руд не был обнаружен моихукит. В любом случае, эти руды являются низкосернистыми, поскольку они сложены минералами группы халькопирита с недостатком серы по отношению к MSS.

Путоранит является главным минералом рудного тела, доля минерала в объёме руды достигает ~70%. Образует массивные сростания аллотриоморфных кристаллов, которые являются матрицей для всех прочих минералов (рис.4.2.1а). По всей длине разреза в рудах наблюдаются структуры распада путоранит-никелистый путоранит (рис.4.2.1в).

Путоранит заметной анизотропией, что также позволяет отличить его от слабо анизотропных моихукита и талнахита – близких по составу низкосернистых минералов, распространённых в рудах Октябрьского месторождения. Быстро окисляется на воздухе, окисленные образцы имеют насыщенный оранжево-жёлтый цвет, что также является его отличительной чертой (окисленный моихукит имеет сине-зеленые цвета, талнахит – розовато-фиолетовые).

Средний состав путоранита отвечает формуле $\text{Cu}_{1,045}(\text{Fe}+\text{Ni})_{1,124}\text{S}_2$, никелистого путоранита: $\text{Cu}_{0,994}(\text{Fe}+\text{Ni})_{1,182}\text{S}_2$. Формульные коэффициенты несколько отличаются от таковых в идеальной формуле путоранита $\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{1,2}\text{S}_2$, однако значительно сильнее они отличаются от моихукита $\text{Cu}_{1,125}\text{Fe}_{1,125}\text{S}_2$ и талнахита $\text{Cu}_{1,125}\text{Fe}_1\text{S}_2$.

Перечисленные факты позволяют говорить, что линза «моихукитовых руд» на самом деле сложена путоранитовыми рудами. Однако, во избежание путаницы, далее по тексту будет использоваться исходное название «моихукитовые руды».

Кубанит является вторым по распространённости минералом в моихукитовых рудах, его содержание составляет порядка 10-20 об.%. Обычно представлен зернистыми массами, срastaющимися с крупными кристаллами пентландита и магнетита (рис.4.2.3а), реже – ламелями в путораните (рис.4.1.6а). Состав минерала отвечает стехиометрическому кубаниту.

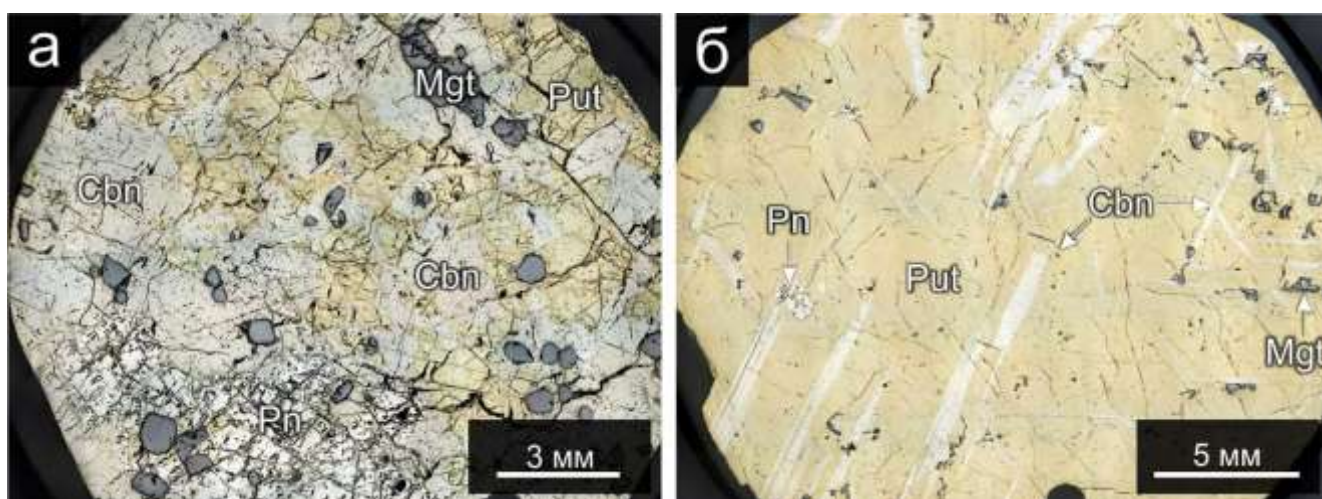


Рисунок 4.2.3. Морфология кубанита линзы моихукитовых руд по скважине 441. а – крупные зёрна кубанита в сростании с пентландитом, путоранитом и магнетитом; б – ориентированные ламели кубанита в путораните. Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.

Пентландит встречается в двух морфологических разновидностях, которые представляют собой кристаллы (рис.4.2.2б; 4.2.4а) и ламели (4.2.в; рис.4.2.4б). Кристаллы встречаются значительно чаще, чем ламели. Доля пентландита в руде находится в пределах 5-10 об.%. В некоторых случаях пентландит образует зернистые массы (рис.4.2.4в,г), межзерновое пространство в которых заполнено пугоранитом. Предположительно, эти зёрна являются реликтами частично растворённых более крупных кристаллов. В некоторых кристаллах отчётливо выделяются более тёмные участки (рис.4.2.4а), анализы которых свидетельствуют о незначительном повышении меди, в пределах 1-2 мас.%, относительно светлых участков.

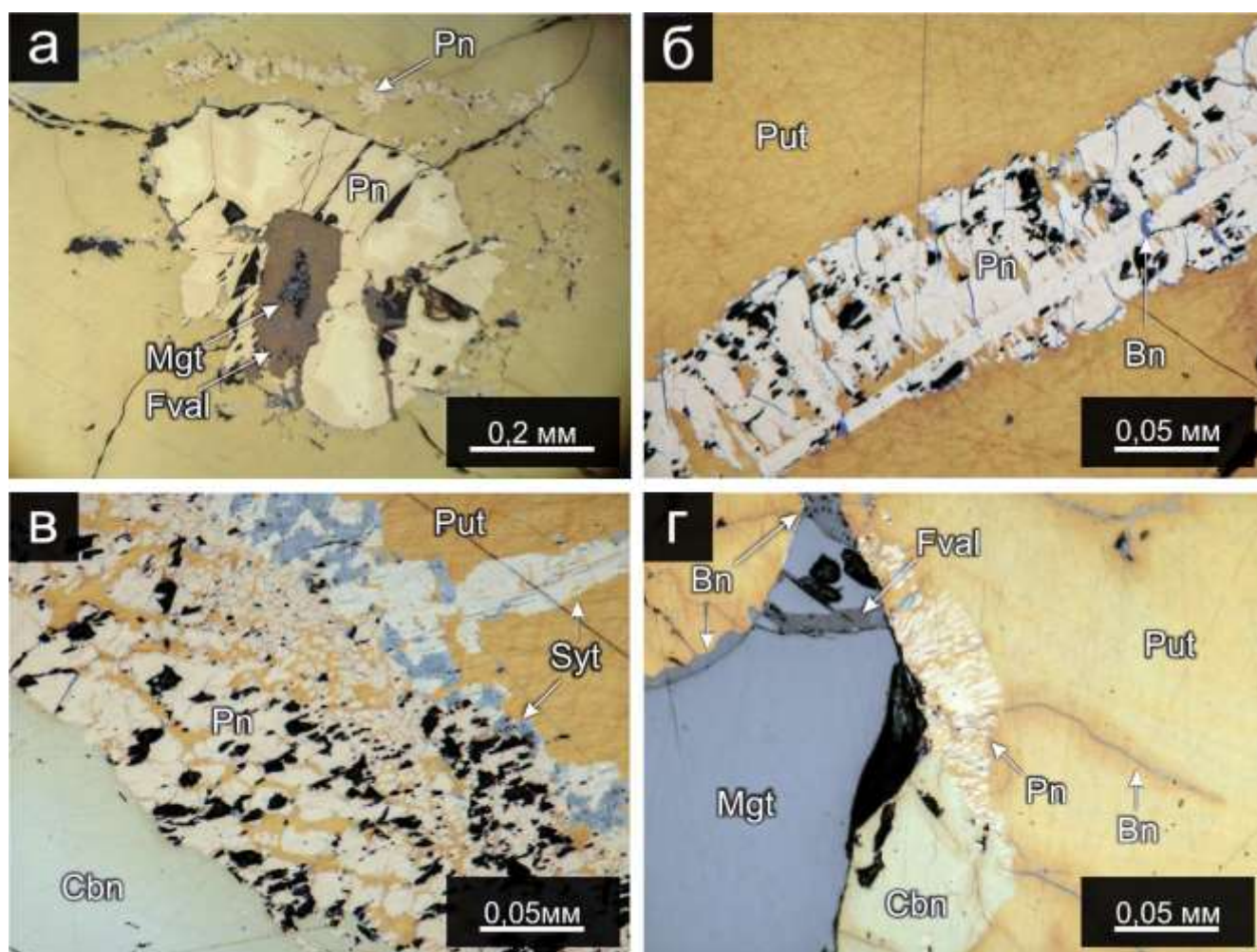


Рисунок 4.2.4. Морфология пентландита линзы молибденовых руд по скважине 441. а – кристалл и ламель пентландита в сростании с ферроваллеритом и магнетитом в матрице пугоранита; б – ламель пентландита с в пугораните; в, г – зернистые массы пентландита в пугоранитовой матрице. Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.

В подчиненных количествах по всей длине разреза обнаруживаются борнит, смизит, манганошадлуит, галенит, сфалерит и ферроваллерит.

Борнит образует тонкие плёнки и мелкие включения в сульфидах (рис.4.2.4.б,г).

Смизит развивается по кристаллам пентландита. Отличается от окружающих минералов по сильной анизотропии с сине-жёлтыми интерференционными цветами (рис.4.2.2.в; 4.2.4в). Средний состав соответствует формуле $(\text{Fe}_{3,71}\text{Ni}_{0,245})\text{S}_4$, иногда может содержаться примесь меди (до 1 мас.%). Анализы содержат несколько большее значение Fe и Ni, чем подразумевает формула минерала. Возможно, это обусловлено тонкими включениями пентландита в смизите.

Манганошадлунит $(\text{Mn,Pb,Cd})(\text{Cu,Fe})_8\text{S}_8$ является Mn-содержащей (до 5,75 мас.% Mn) разновидностью шадлунита $(\text{Pb,Cd})(\text{Cu,Fe})_8\text{S}_8$. Встречается в двух разновидностях. Первая представлена небольшими мелкозернистыми агрегатами, сложенными манганошадлунитом, ферроваллериитом и пугоранитом (рис.4.2.5а). Вторая обнаруживается только внутри крупных зёрен пентландита, образует структуры распада совместно с пугоранитом (рис.4.2.5б).

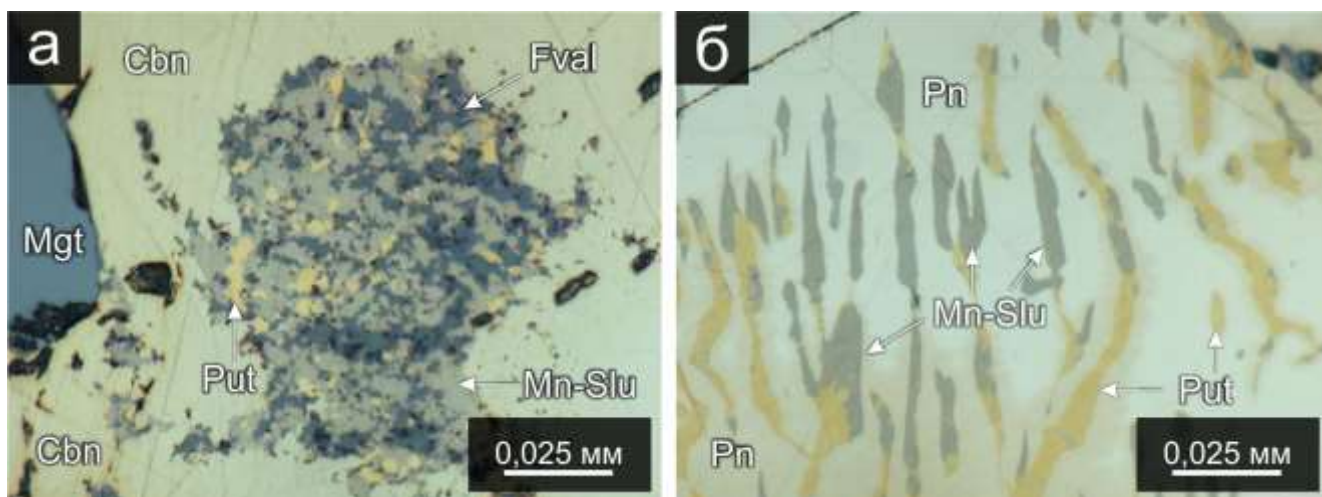


Рисунок 4.2.5. Манганошадлунит. а – сростание с пугоранитом и ферроваллериитом в кристалле кубанита; б – ламели пугоранита и манганошадлунита в пентландите. Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.

Галенит встречается в виде округлых, частично выкрошенных зёрен (рис.4.1.10а), либо в виде сплошных масс неправильной формы (рис.4.2.6а). Обычно располагается в матрице пугоранита или кубанита, часто в сростании с борнитом и манганошадлунитом (рис.4.2.6б). Состав минерала стехиометричен, однако ряд анализов показывает наличие примеси висмута (до 3,2 мас.%) или селена (до 0,65 мас.%).

Мелкие зёрна сфалерита неправильной формы встречаются по всему разрезу, обычно в матрице пугоранита (рис.4.2.7). Обычно образуют сростания с манганошадлунитом. Состав не меняется по разрезу и отвечает $\text{Zn}_{0,763}\text{Fe}_{0,172}\text{Cu}_{0,03}\text{S}$. Возможно, наличие меди и железа обусловлено не изоморфной примесью этих элементов, а захватом эмульсии халькопирита при анализе. Также сфалерит содержит постоянную примесь кадмия (~1-1,5 мас.%).

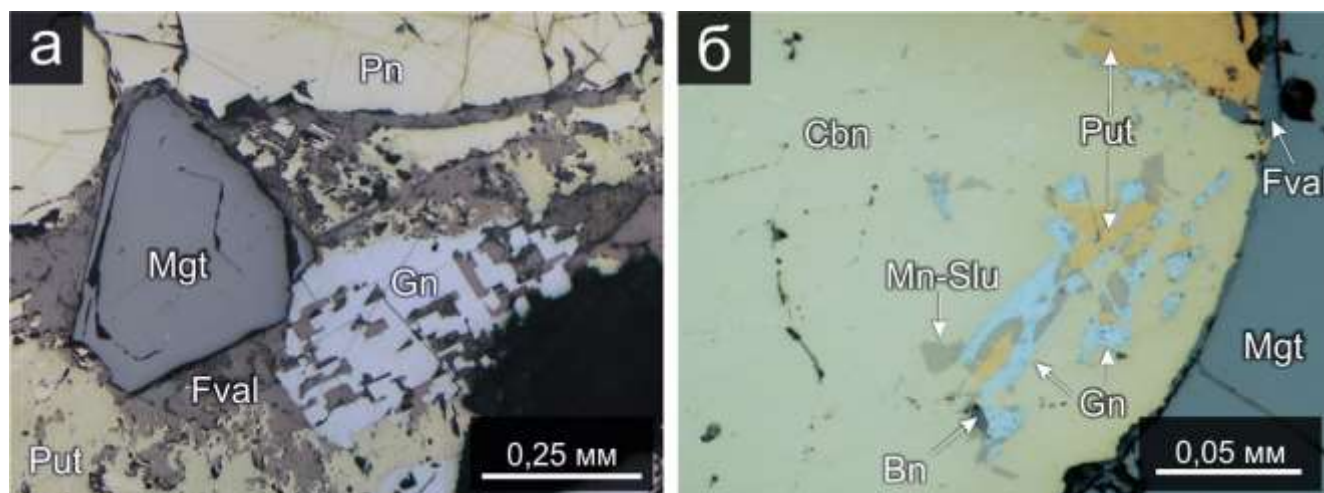


Рисунок 4.2.6. а – кристалл галенита с характерными выколками в сростании с ферроваллериитом, путоранитом и идиоморфным магнетитом; б – аллотриоморфные выделения галенита в кубаните, в сростании с путоранитом, борнитом и манганошадлунитом. Линза моихукитовых руд, скважина 441. Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.

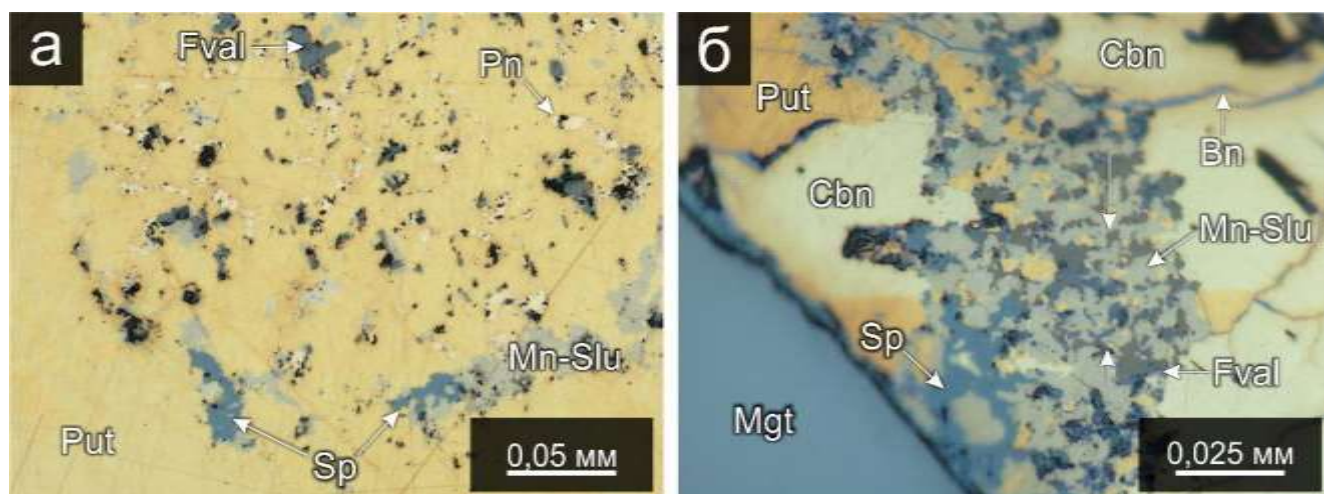


Рисунок 4.2.7. а – мелкие зёрна сфалерита в путораните; б – мелкозернистый агрегат, сложенный сфалеритом, ферроваллериитом и манганошадлунитом в матрице путоранита. Линза моихукитовых руд, скважина 441. Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.

Ферроваллериит $2(\text{Fe,Cu})\text{S} \cdot 1,5\text{Fe}(\text{OH})_2$ встречается по всему разрезу и представлен тремя разновидностями. Первая, и наиболее типичная, представлена каймами вокруг кристаллов магнетита (рис.4.2.8а). Вторая – заполнение трещин в сульфидах (рис.4.2.8б). Третья – мелкие зерна неправильной формы, в сростании с манганошадлунитом (рис.4.2.5а; 4.2.7а). Состав ферроваллериита по разрезу меняется значительно, но закономерно. Средний состав минерала (мас.%): Fe $40,908 \pm 3,617$; Mn $6,731 \pm 3,244$; Cu $17,67 \pm 1,166$; S $20,537 \pm 0,456$; O $14,851 \pm 0,524$.

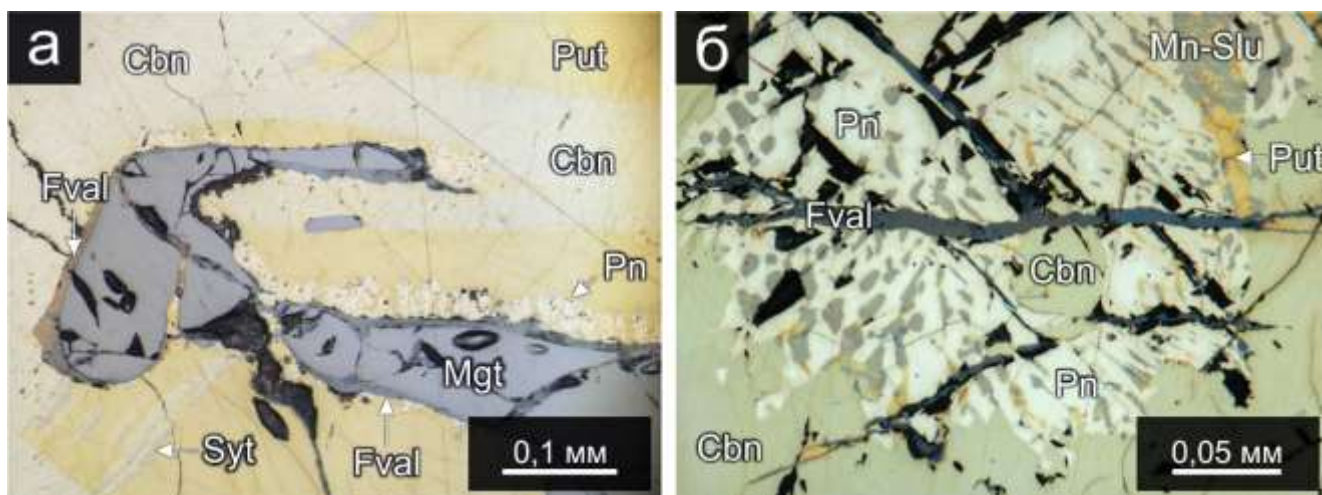


Рисунок 4.2.8. а – кристаллы магнетита, окаймлённые ферроваллериитом; б – трещина в кристалле пентландита, заполненная ферроваллериитом. Линза моихукитовых руд, скважина 441. Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.

4.2.2. Акцессорные минералы и их распределение по разрезу

По всей длине разреза встречаются крупные (до 2 мм) многофазные агрегаты МПГ (рис.4.2.9а,б), сложенные рустенбургитом Pt_3Sn , таймыритом $(Pd,Cu,Pt)_3Sn$, тетраферроплатиной $PtFe$, поляритом $Pd(Bi,Pb)$, соболевскитом $Pd(Bi,Te)$ и сперрилитом $PtAs_2$.

В общем виде агрегаты МПГ имеют следующее строение: ядро (рустенбургит), основное тело (таймырит) и кайма (полярит+соболевскит), однако эта последовательность может прослеживаться не на всех плоских срезах. Так, на рисунке 4.2.9в в срез попал только таймырит и серебро, а на рисунке 4.2.9б видны все части последовательности.

Внутри некоторых агрегатов МПГ содержатся кристаллы сперрилита (рис.4.2.9б). Вокруг агрегатов и трещинах внутри них развивается самородное серебро и Au-Ag сплавы (рис.4.2.9а,б,в). Также самородное серебро обнаружено внутри слоистого ферроваллериита (рис.4.2.9г).

В одном из кристаллов таймырита обнаружена неназванная фаза состава $(Pd,Ni)_2(As,Sb)$ в виде дактилоскопических структур (рис.4.2.10а). Возможные варианты описания: Ni-содержащий палладоарсенид или Sb-содержащий маякит. Также в таймыритах встречаются мелкие кристаллы мертиита-II $Pd_8(Sb,As)_3$ (рис.4.2.10а). На протяжении всего разреза встречаются сперрилит, а также срастания полярита с соболевскитом, которые могут находиться как внутри крупных агрегатов МПГ (рис.4.2.9б), так и в матрице пугоранита (рис.4.2.10б,в). Помимо этого, в сульфидной матрице обнаружены мелкие кристаллы брэггита (рис.4.2.10г).

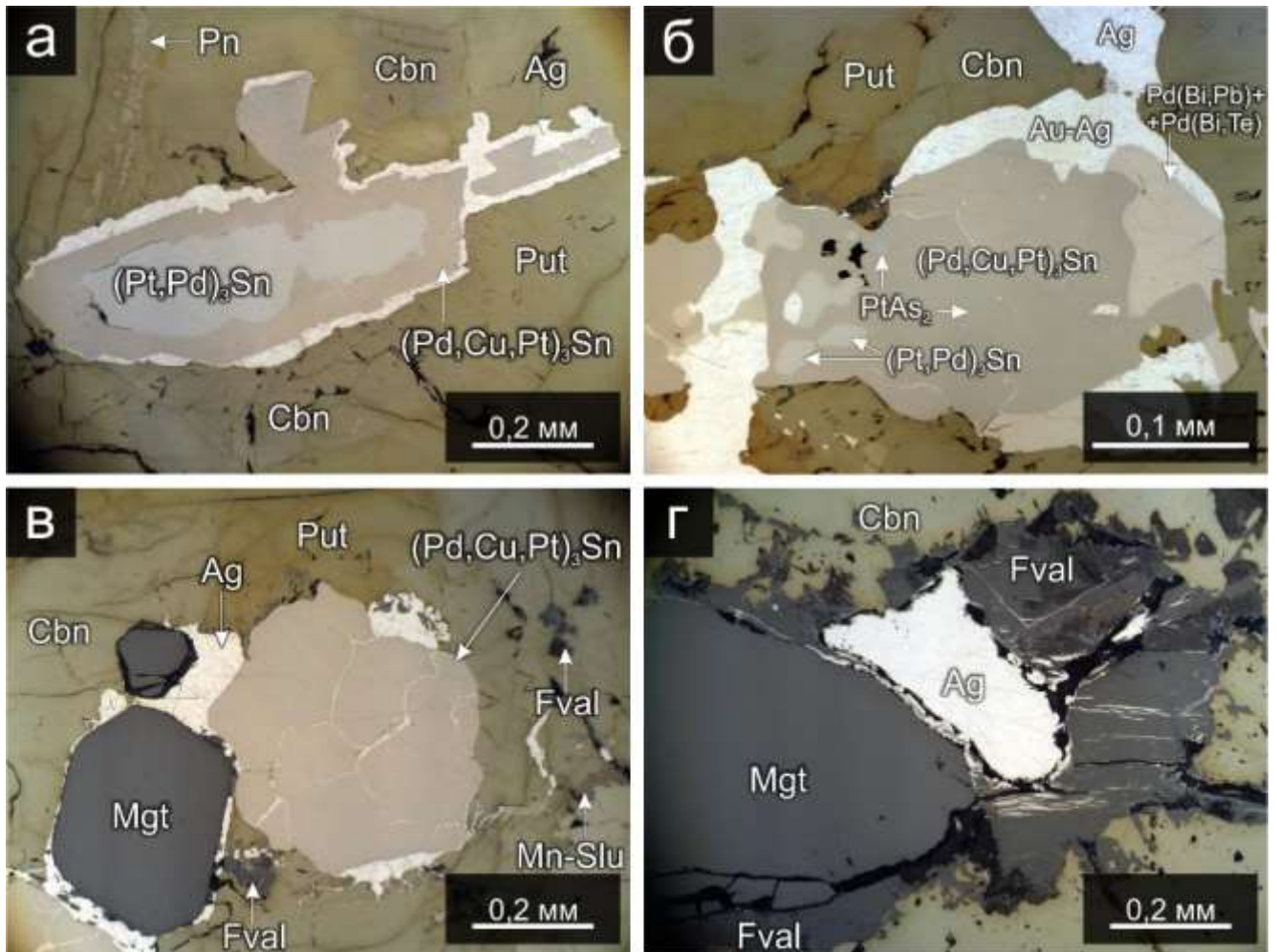


Рисунок 4.2.9. а – зональный агрегат МПГ. Ядро – рустенбургит, кайма – таймырит, белая кайма – серебро; б – сперрилита, рустенбургита и таймырита с поляритом, соболевскитом, серебром и Au-Ag сплавом; в – таймырит в сростании с серебром; г – заполнение серебром трещин и прослоек в ферроваллериите. Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.

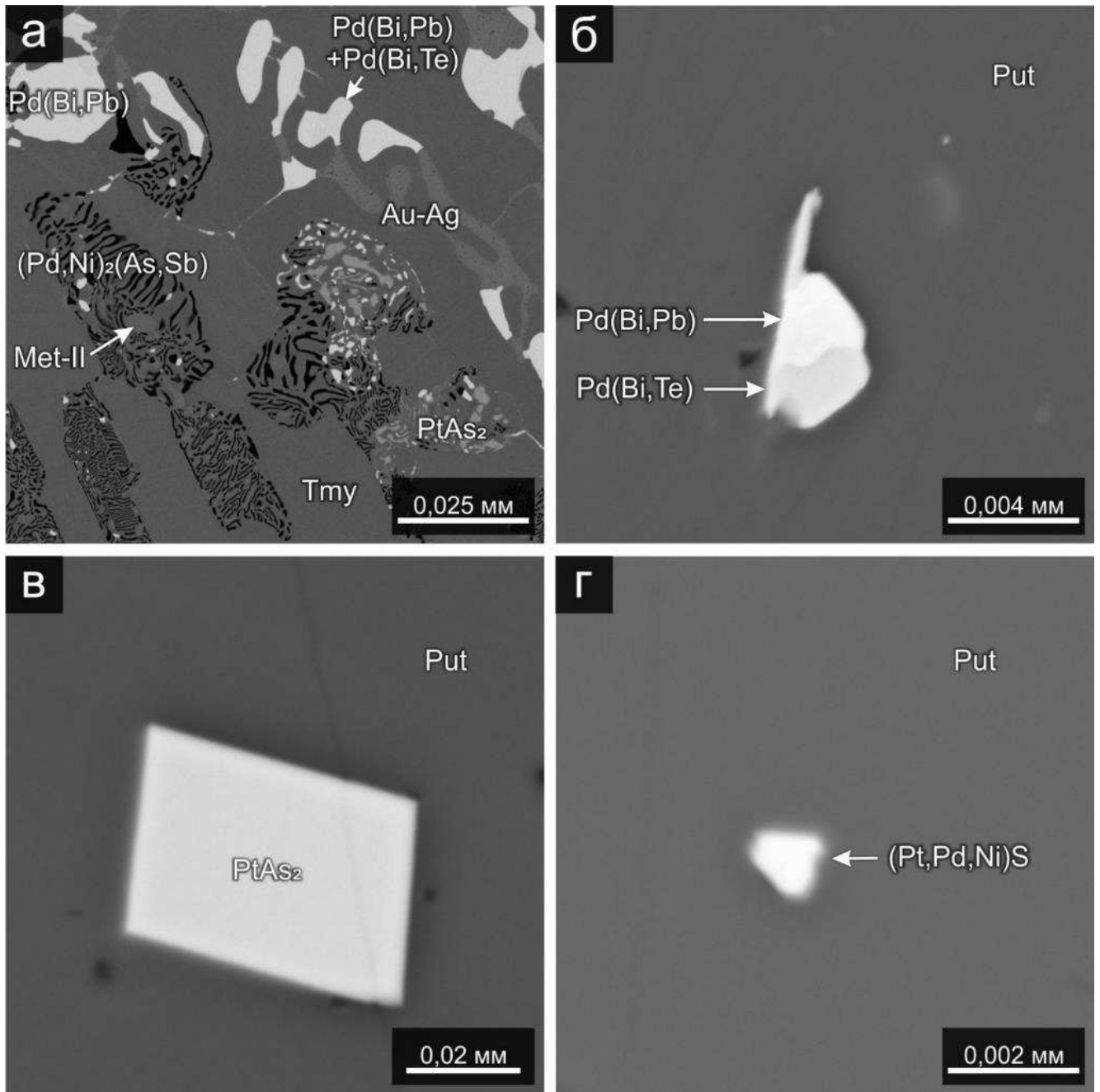


Рисунок 4.2.10. а – включения неназванной фазы $(\text{Pd,Ni})_2(\text{As,Sb})$, полярита, соболевскита, сперрилита и Au-Ag сплавов в таймырите; б – срастание полярита с соболевскитом в пугораните; в – кристалл сперрилита в пугораните; г – кристалл брэггита в пугораните. Фото в BSE.

4.2.3. Химическая зональность

Основные элементы

Вариации основных элементов в твёрдой фазе по разрезу приведены на рисунке 4.2.11. Cu и Fe связаны обратной зависимостью. Ni в верхней части разреза коррелирует с Fe, а ниже глубины 730м ведет себя независимо. В целом, содержания всех элементов относительно постоянны. Значительные отклонения наблюдаются только на верхнем и нижнем контактах.

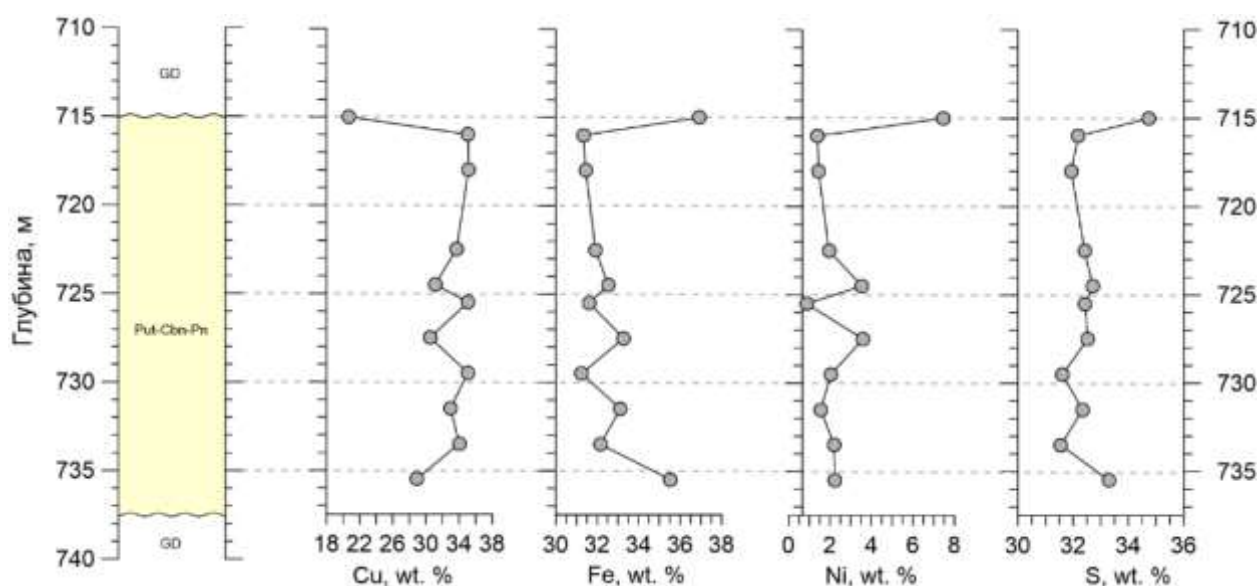


Рисунок 4.2.11. Вариации Cu, Fe, Ni и S по разрезу скважины 441 в пересчёте на 100% сульфид.

Примесные элементы

Валовые анализы руд показывают незакономерные вариации примесных элементов по разрезу рудного тела (рис.4.2.12). На разных глубинах наблюдаются отчётливые общие пики для некоторых групп элементов, таких как Bi-Te, As-Pt, Pd-Sb-Sn, Se-Zn. Концентрации тугоплавких Ru, Rh, Ir, Os также не демонстрируют закономерностей в распределении по разрезу. Слабый пик можно выделить на глубине ~730м, однако его наличие может быть обусловлено случайной флуктуацией или погрешностью анализа, так как концентрации данных элементов в рудах составляют всего лишь сотые и тысячные доли ppm.

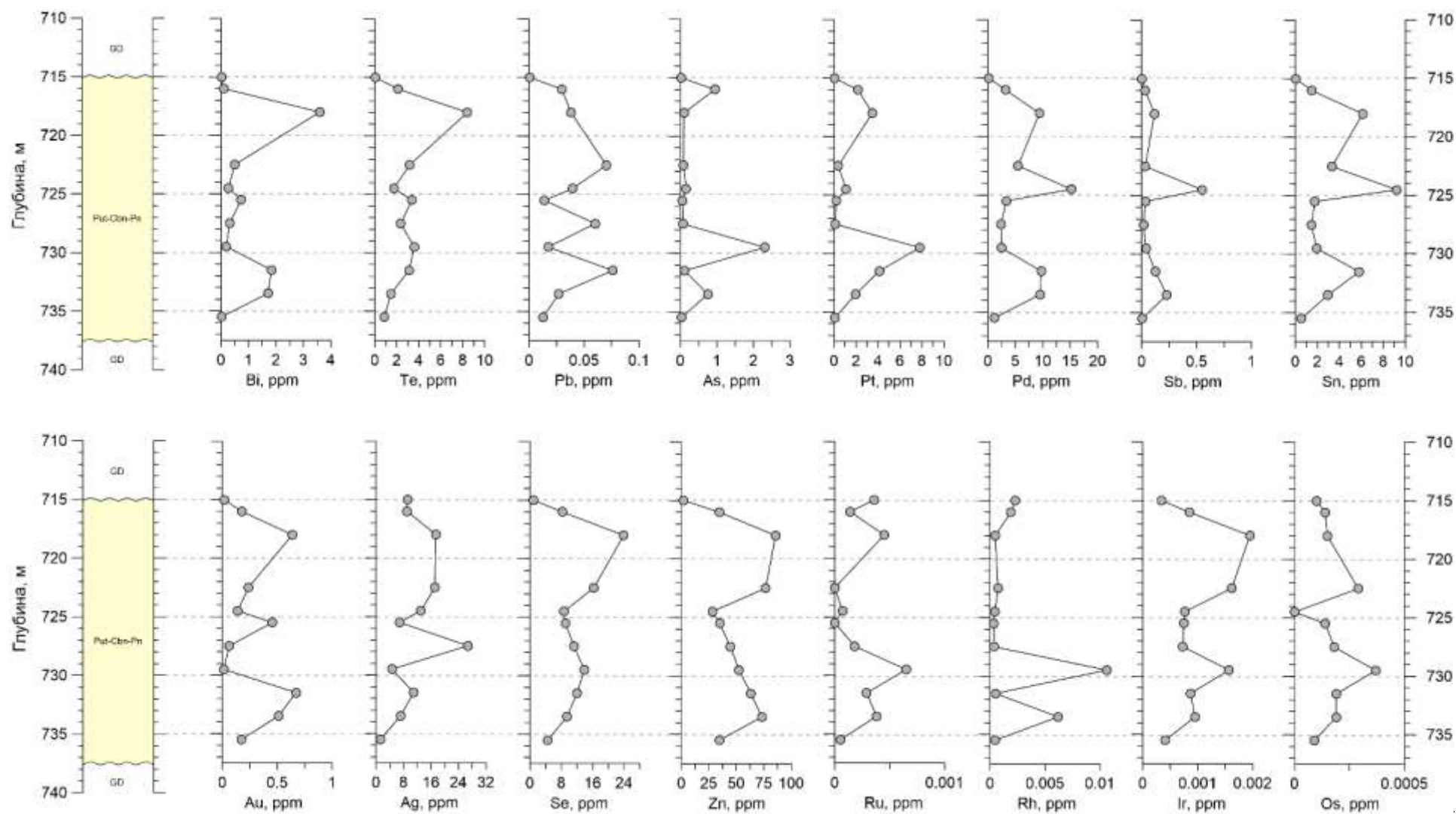


Рисунок 4.2.12. Вариации примесных элементов по разрезу скважины 441, в пересчёте на 100% сульфид.

Скрытая зональность

Изучены составы пентландита по всей длине разреза. Состав ламелей и кристаллов пентландита на одном уровне разреза не отличается, и в целом по разрезу изменяется незначительно. Практически неизменным является и соотношение $Ni/(Ni+Fe)$. Таким образом, скрытая зональность линзы моихукитовых руд по пентландиту не выявлена. Вариации среднего состава пентландита по разрезу рудного тела приведены в таблице 4.2.1. и показаны на рис.4.2.13.

Таблица. 4.2.1. Средние составы пентландита по разрезу скважины 441

No.	Глубина, м	Количество анализов	Сумма	Ni	Fe	Co	S	Cu	Ni/(Ni+Fe)
			мас. %.						
1	715.00	18	100,73	27,49	38,21	0,97	33,4	0,66	0,42
2	716.00	9	101,18	26,22	39,27	1,56	33,78	0,35	0,40
3	718.00	5	101,01	26,63	38,4	0,21	33,5	2,27	0,41
4	722.50	12	100,92	27,04	38,45	1,18	33,45	0,8	0,41
5	724.50	9	100,12	27,46	37,47	1,34	33,24	0,61	0,42
6	725.50	6	101,86	26,96	38,42	2,12	33,71	0,65	0,41
7	727.50	7	101,29	27,74	38,34	1,32	33,53	0,36	0,42
8	729.50	9	100,01	26,39	39,15	0,46	33,31	0,7	0,40
9	731.50	11	100,71	26,33	39,52	0,98	33,33	0,55	0,40
10	733.50	6	100,44	27,53	37,56	1,32	33,18	0,85	0,42
11	735.50	2	100,28	27,17	38,02	1,14	33,22	0,73	0,42

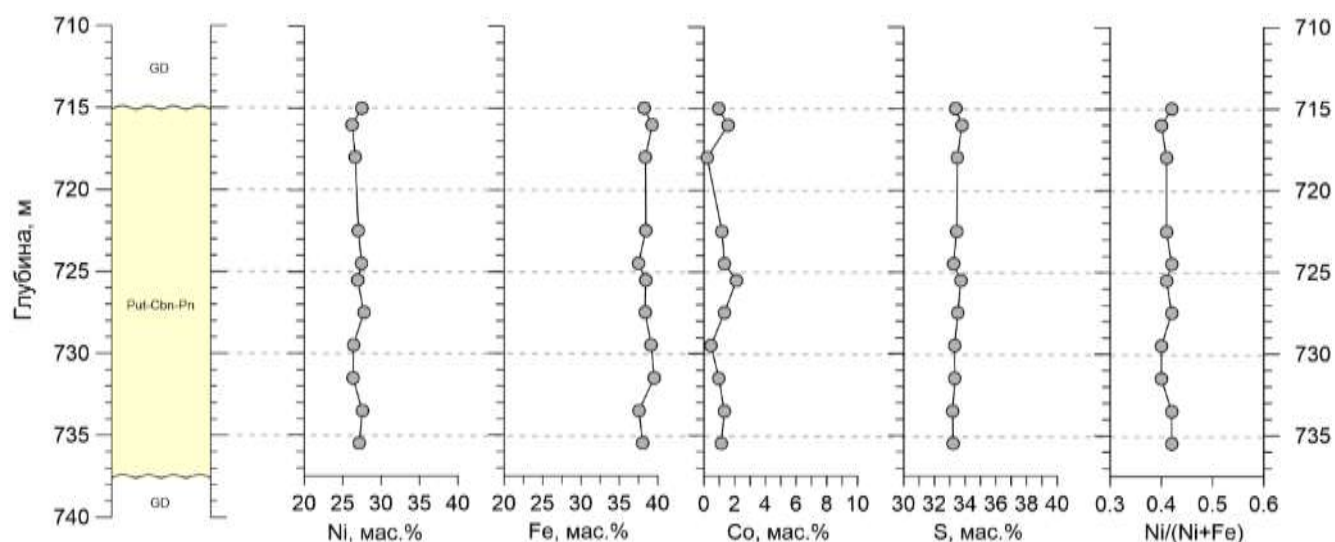


Рисунок 4.2.13. Изменения среднего состава пентландита по разрезу скважины 441.

4.2.4. Условия кристаллизации

Отношения Cu/Rh указывают на высокую степень фракционирования исходного сульфидного расплава (рис.4.2.14), близкую к 100%.

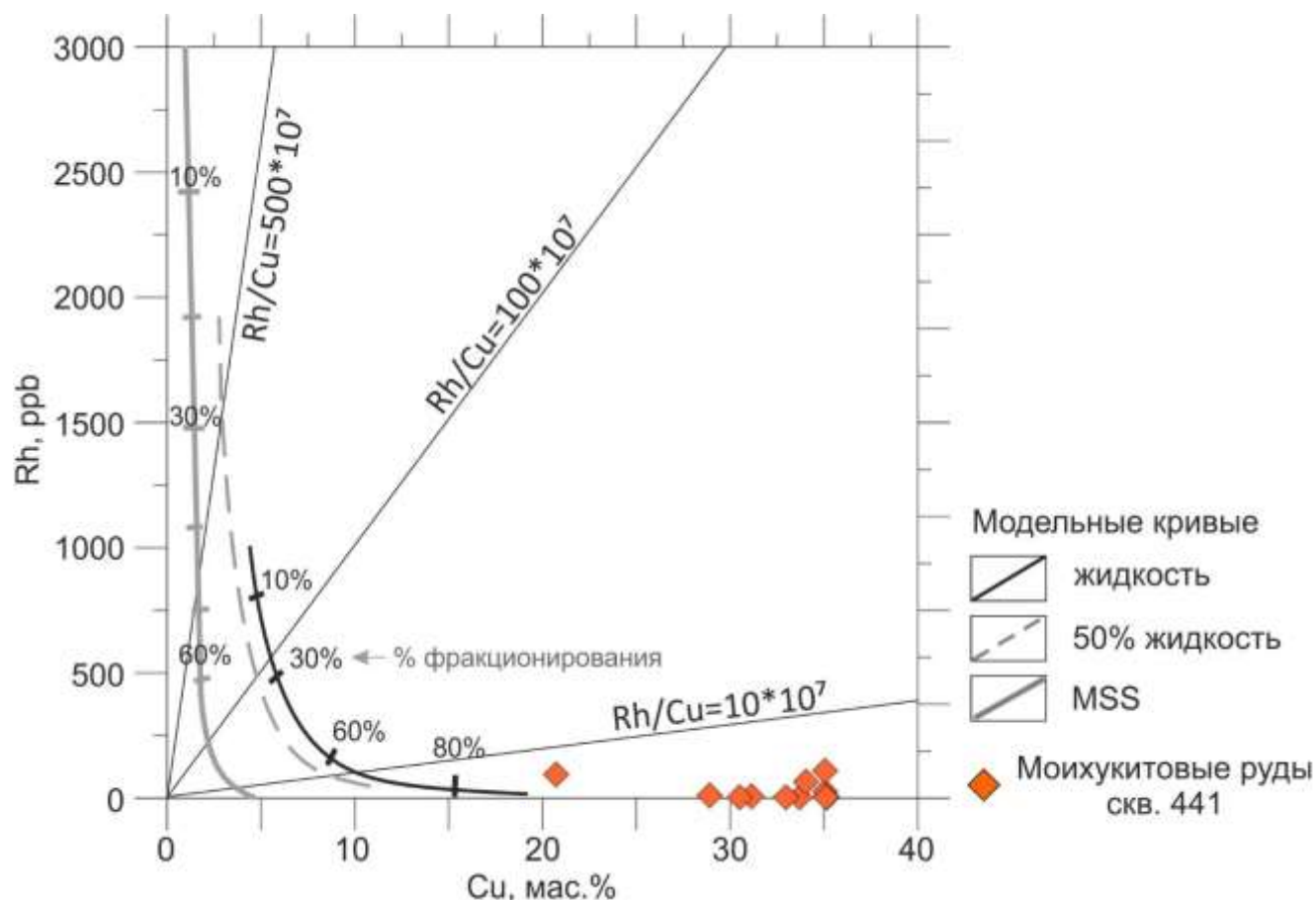


Рисунок. 4.2.14. График Rh/Cu в массивных моихукитовых рудах. Модельные кривые фракционирования приведены по (Naldrett, 2007).

Пентландит из моихукитовых руд практически не меняет свой состав (рис.4.2.13), что говорит о стабильной степени фракционирования сульфидного расплава во время его кристаллизации в разрезе всего рудного тела.

Отношение Ni/(Ni+Fe) в пентландите варьирует крайне незначительно (0,40-0,42, табл.4.2.1), что свидетельствует об очень узком интервале и относительном постоянстве летучести серы в рудоформирующей системе, и отвечает $-12 fS_2$ при температуре 560 °C.

Большое количество крупных агрегатов МПГ в рудах существенно усложняет анализ поведения примесных элементов. Совпадающие пики некоторых элементов на диаграммах (рис.4.2.12) могут указывать на присутствие в пробах агрегатов МПГ. Совпадение аномалий Pd, Sb и Sn на глубине ~725,5 м. может свидетельствовать о захвате агрегата, сложенного преимущественно таймыритом, так как все три элемента входят в его состав; совпадение аномалий As и Pt на глубине ~729,5 м. может свидетельствовать о попадании в пробу крупного

кристалла сперрилита, и т.д. Два совпадающих по Zn и Se пика, по-видимому, обусловлены бóльшим количеством сфалерита в пробах. Концентрации тугоплавких ЭПГ не дают чётких совпадающих пиков, варьируя немногим выше предела обнаружения. Таким образом, вариации элементов-примесей по данному разрезу не дают информации о направлении фронта кристаллизации. Предполагается, что фронт кристаллизации двигался снизу-вверх, ввиду отсутствия доказательств обратного.

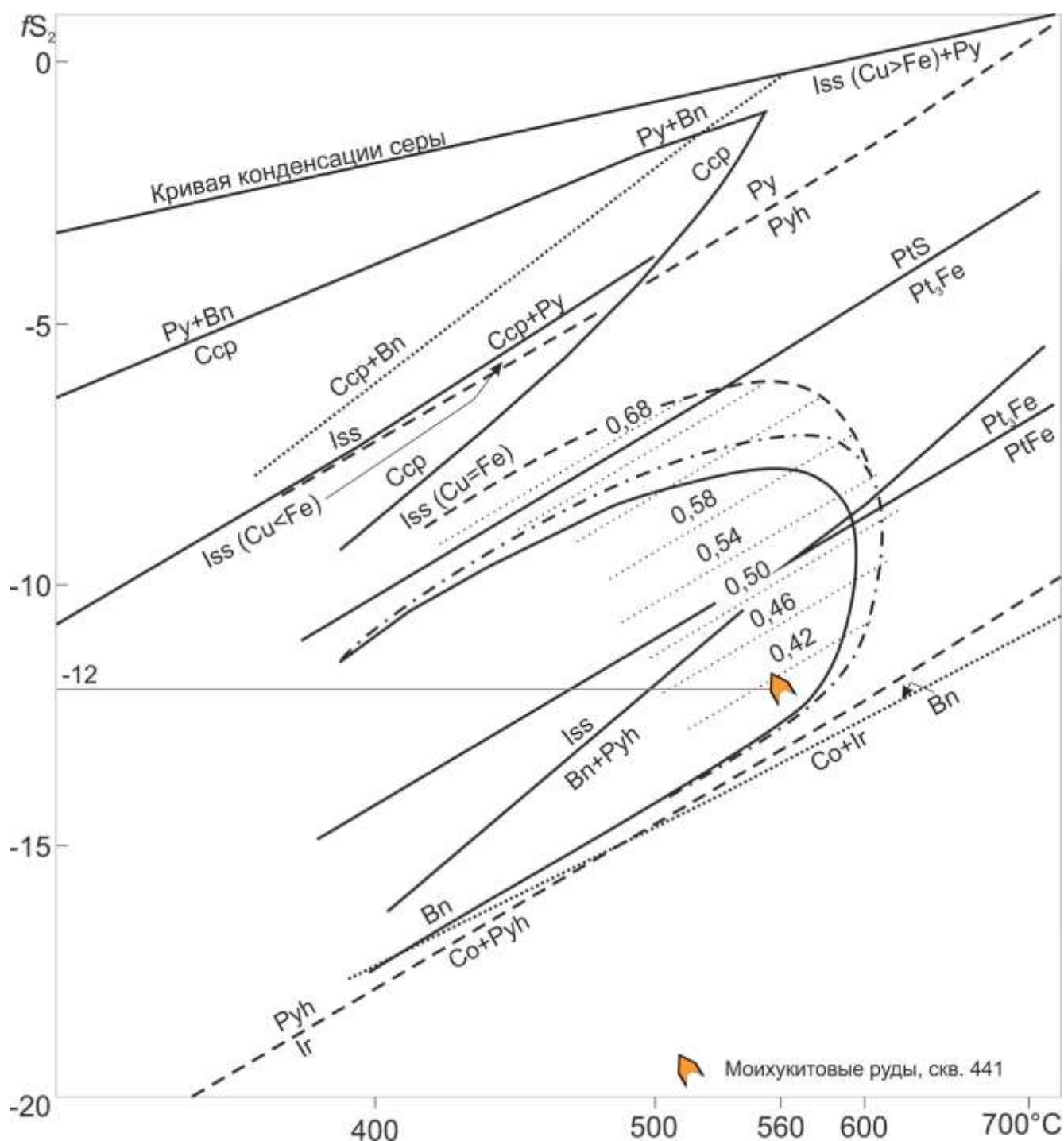


Рисунок. 4.2.15. Диаграммы зависимости состава пентландита $Ni/(Ni+Fe)$ в поле его устойчивости от летучести серы. Цветной вектор показывает изменения фугитивности серы.

4.2.5. Кристаллизация сульфидного расплава, субсолидусные преобразования фаз

Линза моихукитовых руд монотонна и сложена одним слоем пентландит-кубанит-путоранитовой руды. В совокупности с очень узким интервалом изменения фугитивности серы это предполагает образование линзы в результате единой стадии кристаллизации сильно фракционированного сульфидного расплава. Из этого расплава кристаллизуется первичный ISS среднего состава Fe 32,11; Cu 33,63; Ni 2,07; S 32,19 (состав твёрдой фазы верхнего и нижнего образцов разреза отличается от всего слоя (рис. 4.2.11), что может быть обусловлено краевыми эффектами кристаллизации, поэтому эти составы не учитывались при расчёте общего среднего). При понижении температуры первичный ISS распадался на вторичные фазы: кубанит, путоранит и пентландитовый твёрдый раствор. Избыток Mn, Pb, Cd, Zn, Cu и Ni в ISS сбрасывался в виде манганошадлунита, галенита, сфалерита и никелистого путоранита. По-видимому, PnSS также содержал некоторое количество Mn, Pb, Cd и Cu, которые при распаде твёрдого раствора выпали в виде ламелей манганошадлунита в кристаллах пентландита. Часть меди также выпала из PnSS в виде ламелей путоранита.

4.2.6. Кристаллизация ЭПГ-содержащего расплава, субсолидусные преобразования фаз

На протяжении всего разреза в сульфидной матрице присутствует большое количество крупных каплевидных агрегатов, представленных срастаниями фаз благородных металлов, а также обособленных мелких кристаллов. В каплевидных агрегатах преобладают станидные фазы: рустенбургит Pt_3Sn и таймырит $(Pd,Cu,Pt)_3Sn$.

Основным носителем палладия является таймырит $(Pd,Cu,Pt)_3Sn$. Значительно менее распространены полярит $Pd(Bi,Pb)$ и соболевскит $Pd(Bi,Te)$. Мертиит-II $Pd_8(Sb,As)$, брэггит $(Pt,Pd,Ni)S$ и фаза состава $(Pd,Ni)_2(As,Sb)$ встречаются редко и в малых количествах.

Платина главным образом входит в состав рустенбургита Pt_3Sn и сперрилита $PtAs_2$. Незначительное количество платины входит в виде примесей в таймырит $(Pd,Cu,Pt)_3Sn$, или образует единичные мелкие зёрна тетраферроплатины $PtFe$ и брэггита $(Pt,Pd,Ni)S$.

Мышьяк встречается преимущественно в сперрилите $PtAs_2$, кристаллы которого широко распространены по всему разрезу. Малое количество мышьяка в виде примесей уходит в мертиит-II $Pd_8(Sb,As)_3$ и $(Pd,Ni)_2(As,Sb)$.

Предполагается, что крупные каплевидные агрегаты МПГ в линзе моихукитовых руд сформированы при отделении станидной жидкости от сульфидной, аналогично процессу в линзе халькопиритовых руд. В дальнейшем станидная жидкость кристаллизовалась в виде твёрдого раствора, при распаде которого были образованы наиболее распространенные в рудном теле

МПП: рустенбургит и таймырит. В качестве доказательства этого предположения выступает наличие структур распада на подавляющем большинстве плоских срезов агрегатов МПП. Каплевидная форма зёрен, образованных срастаниями полярита и соболевскита, может свидетельствовать о их образовании из жидкости другого состава, предположительно на основе свинца. Сперрилит и брэггит, по-видимому, являются сквозными минералами, и их происхождение не связано с кристаллизацией и распадом твёрдых растворов. Идиоморфизм кристаллов сперрилита и брэггита, а также их обособленность от прочих МПП или характер срастаний с ними, говорят о кристаллизации этих минералов непосредственно из сульфидного расплава. Серебро преимущественно не связано с кристаллизацией станидной жидкости и находится в самородном виде как в срастаниях с МПП, так и в отрыве от них, заполняя трещины в рудах. Тем не менее, наличие некоторого количества ламелей Au-Ag в агрегатах МПП говорит о том, что эти элементы входили в состав станидной жидкости. Станидная жидкость содержала примесные элементы (Au, Ag, Sb, As, Bi, Te, Pb, Ni, Cu, Fe), которые впоследствии выпали из твёрдого раствора в виде минорных количеств самостоятельных фаз: тетраферроплатины, мертиита-II, полярита, соболевскита, Au-Ag сплавов и $(\text{Pd,Ni})_2(\text{As,Sb})$ или же вошли в виде примесей в другие МПП.

4.3. Выводы

1) В разрезе линзы халькопиритовых руд Талнахского месторождения, вскрытых скважиной ЕМ-7, имеется ярко выраженная минеральная и химическая зональность. Разрез состоит из четырёх слоёв: нижнего халькопиритового, пирротинового, кубанитового и верхнего халькопиритового. Три верхних слоя сформировались в результате фракционной кристаллизации высокосернистого сульфидного расплава с увеличением фугитивности серы снизу-вверх от -9,7 до -7,7 fS_2 . Нижний халькопиритовый слой образовался в результате субсолидусных преобразований MSS либо в результате внедрения независимой порции сульфидного расплава.

2) В разрезе линзы моихукитовых руд Октябрьского месторождения, вскрытых скважиной 441, минеральная и химическая зональность отсутствует, что свидетельствует о стабильности физико-химических условий формирования (фугитивность серы) руд в этом участке месторождения, которые, вероятно, претерпели фракционирование в объеме всего месторождения или в промежуточной камере. Для этих руд характерна низкосернистая минеральная ассоциация ($\sim -12 fS_2$), включающая путоранит, кубанит и пентландит.

3) Наличие высокосернистой и низкосернистой минеральных ассоциаций в телах сплошных сульфидных руд Талнахского и Октябрьского месторождений свидетельствует о

разном составе исходного сульфидного расплава и разных физико-химических условиях кристаллизации.

4) Крупные округлые агрегаты МПГ, находящиеся в кубанитовом и верхнем халькопиритовом слое скважины ЕМ-7, а также по всему разрезу скважины 441, были образованы в результате ликвации обогащенных ЭПГ станнидной (Pd-Pt-Sn) и плюмбидной (Pd-Pb) жидкостей, отделившихся от сульфидного расплава в процессе его кристаллизации. Их формирование отличается от более ранних (Pd-Ni-As) МПГ, кристаллизовавшихся непосредственно из сульфидного расплава.

На основании полученной информации выдвигается **первое защищаемое положение:**

Халькопиритовые руды Талнахского месторождения имеют ярко выраженную минералого-геохимическую зональность, обусловленную фракционированием обогащенного медью сульфидного расплава с образованием высокосернистой минеральной ассоциации (фугитивность серы fS_2 увеличивается снизу-вверх от -9,7 до -7,7), тогда как в разрезе моихукитовых руд Октябрьского месторождения, сложенных низкосернистой ассоциацией (-12 fS_2), фракционная зональность отсутствует. Различия минеральных ассоциаций обусловлены разными исходными составами сульфидных расплавов и физико-химическими условиями их кристаллизации.

ГЛАВА 5. КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ В ЭКСПЕРИМЕНТЕ

5.1. Направленно закристаллизованный слиток

5.1.1. Строение слитка: минеральная зональность

Общий вид, схематичное строение направленно закристаллизованного образца и микроstructures его поперечных сечений показаны на (рис.5.1.1).

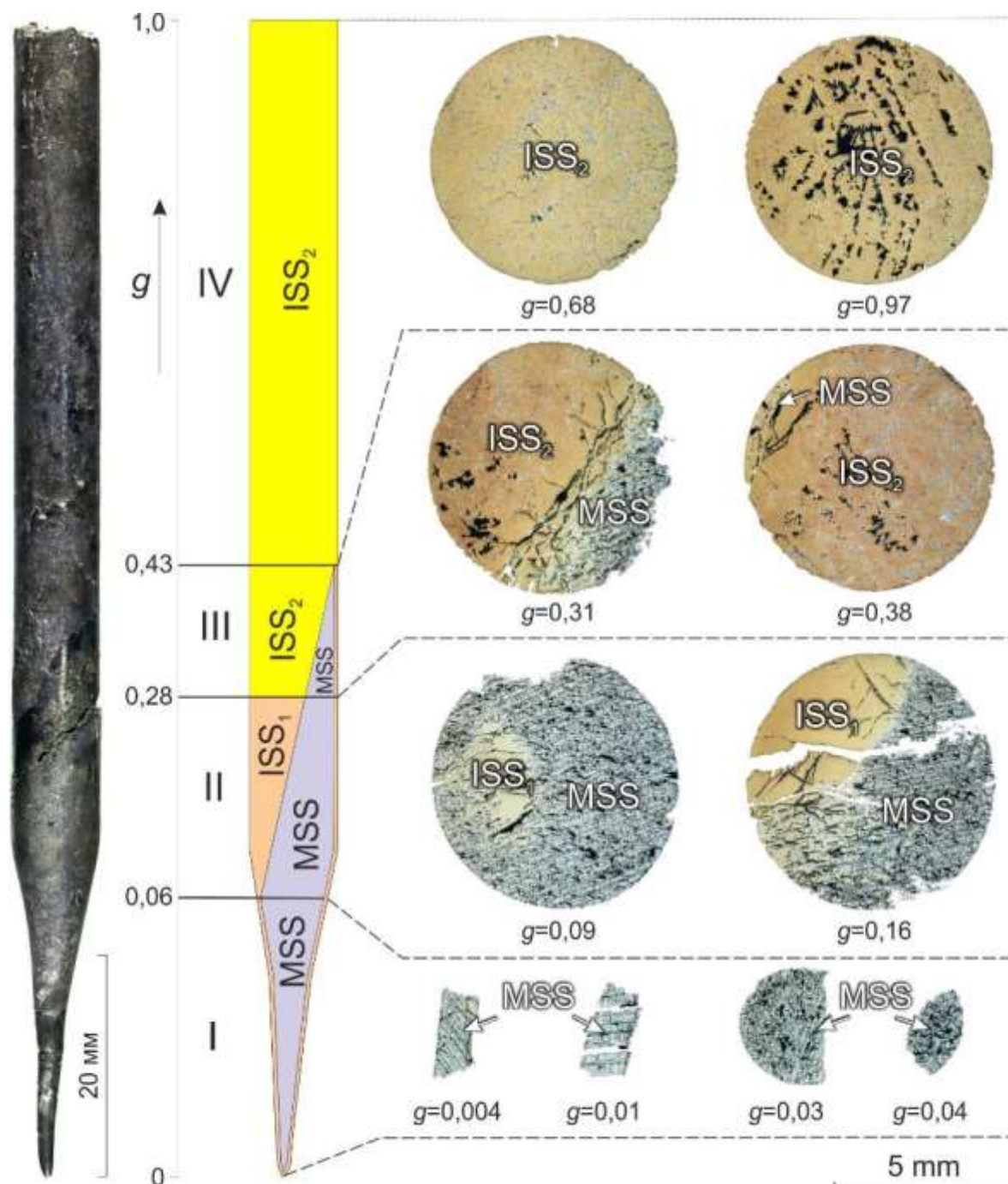


Рисунок 5.1.1. Направленно закристаллизованный образец, схема первичной зональности и характерная микроstructure зон I-IV. MSS – моносulfидный твердый раствор, ISS₁ и ISS₂ – промежуточный твердый раствор разного состава. g – доля закристаллизовавшегося расплава. Фото в отраженном свете.

Слиток состоит из четырех зон с характерными микроструктурами. Исследования аншлифов показали, что при переходе от одной зоны к другой резко изменяется микроструктура образца. На фотографиях образцов можно выделить крупные структурные элементы, состоящие из одной или нескольких фаз. В них находятся мелкие включения в виде зерен и ламелей. Можно предположить, что эти многофазные образования возникли в результате распада зерен фаз, образовавшихся из расплава. Определение их среднего состава с учетом известных данных о высокотемпературных фазах в системе позволило идентифицировать эти первичные фазы и реконструировать первичную фазовую зональность образца.

Зона I ($0 \leq g \leq 0,06$)

Представлена продуктами распада моносльфидного твёрдого раствора MSS (рис.5.1.2).

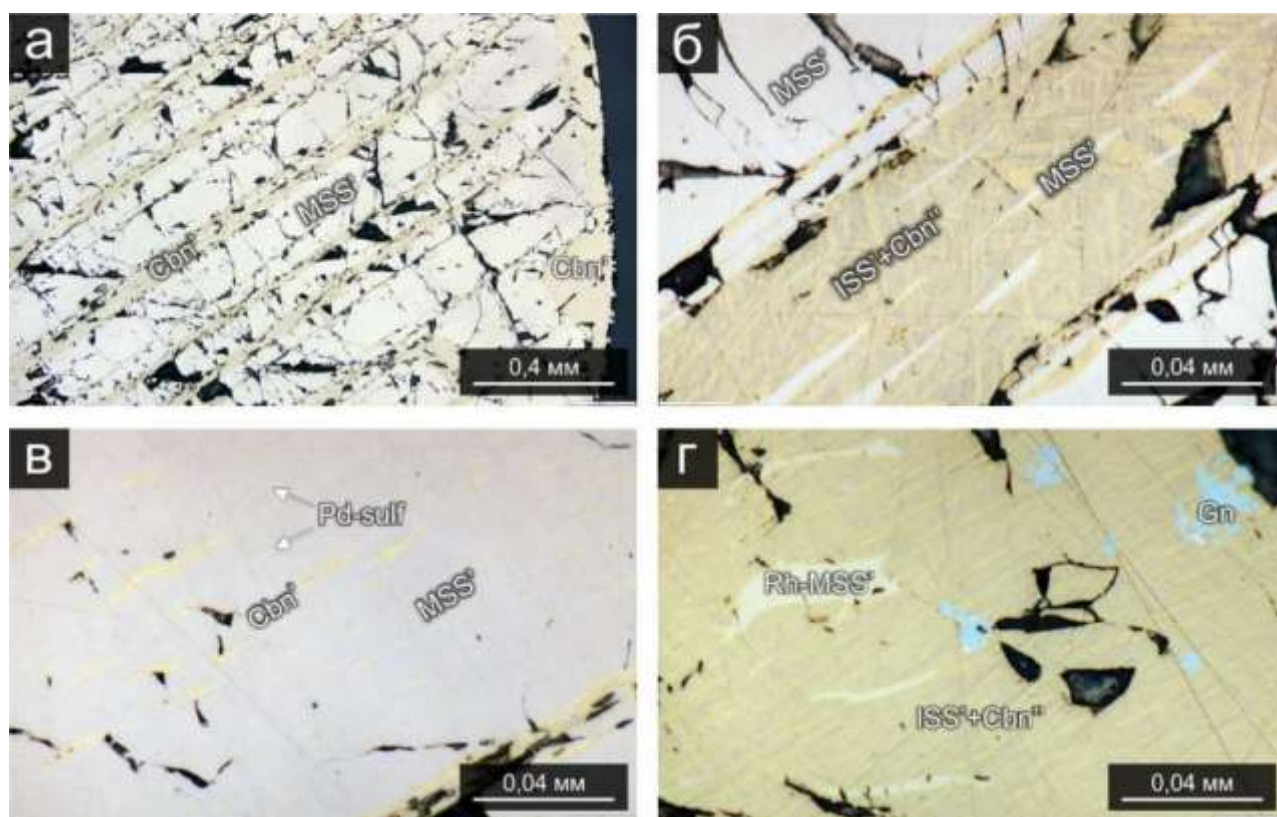


Рисунок 5.1.2. Главные фазы зоны I и их взаимоотношения. а – MSS' с ламелями и каймой Cbn'; б – решетка распада Cbn' на ISS + Cbn''; в – флеймоподобные структуры в MSS' с Cbn' и Pd-содержащими фазами; г – реликты Rh-содержащего MSS' и галенит в кайме из ISS + Cbn''. Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.

MSS распадается на две крупные фазы: MSS' с крупными ламелями кубанитового состава - Cbn'. Эти ламели, в свою очередь, распадаются на две фазы: более железистую Cbn'' и более медистую ISS' (рис.5.1.2б). Ламели кубанитового состава Cbn' содержат в себе мелкие фазы Pd-sulf (рис.5.1.2в). По-видимому, описанная структура аналогична ламелям-«флеймам»

пентландита в сростании с халькопиритом в пирротине. Краевые части слитка окружены тонкой каймой кубанитового состава Cbn' (с аналогичным распадом на Cbn'' и ISS'), в которой находятся редкие мелкие реликты Rh-содержащего MSS' и галенит (рис.5.1.2г).

Составы главных вторичных сульфидных фаз зоны I приведены в таблице 5.1.1. Позиция, морфология и составы акцессорных минералов и минералов благородных металлов будут подробно охарактеризованы в разделе 5.1.2.

Зона II ($0,06 \leq g \leq 0,28$)

Представлена продуктами распада моносульфидного MSS и промежуточного ISS_1 твёрдых растворов (рис.5.1.3).

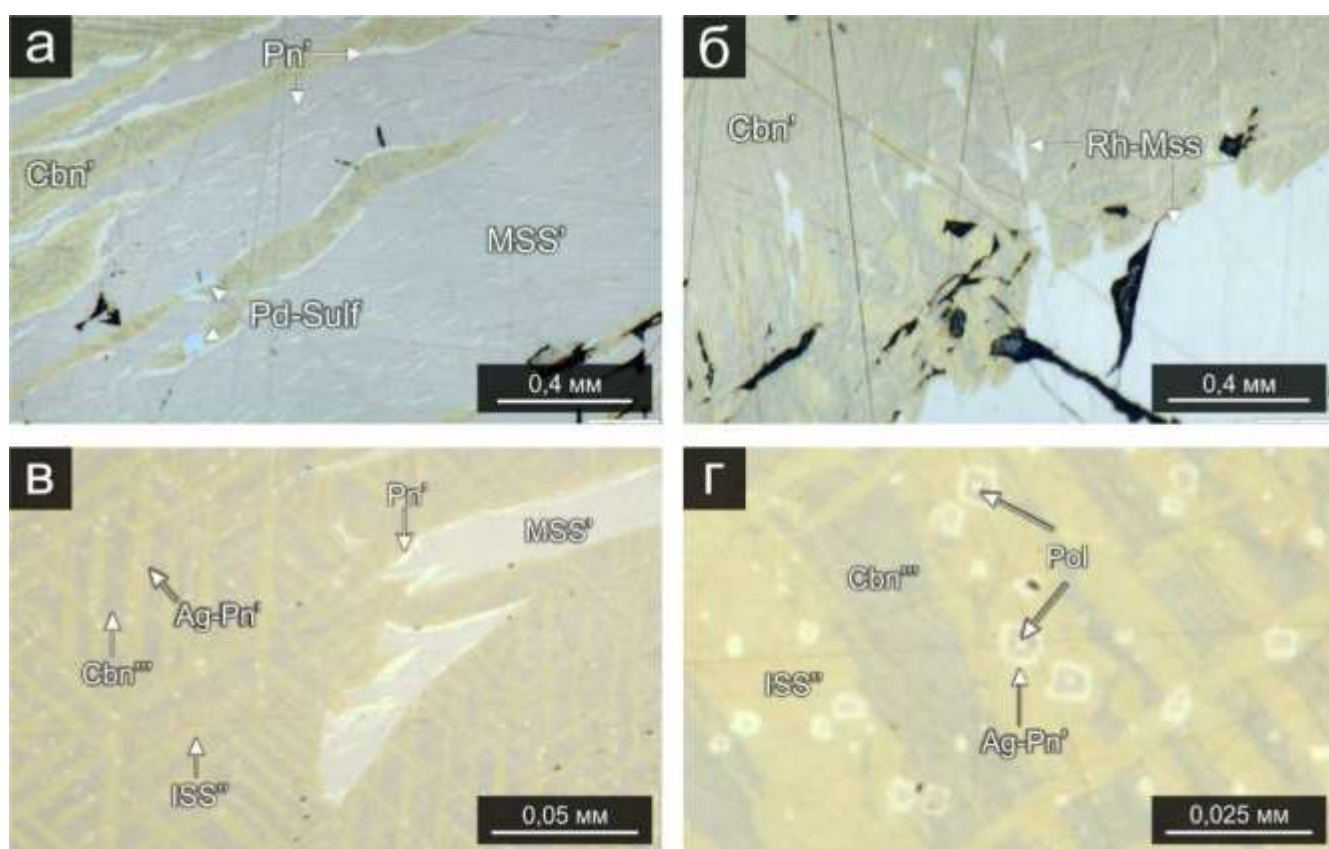


Рисунок 5.1.3. Главные фазы зоны II и их взаимоотношения. а – флеймы и каймы Pn' в кристалле MSS' , сростание с Cbn' и $Pd-sulf$; б – реликты Rh-содержащего MSS' в Cbn'' ; в – частично растворённые зёрна MSS , окаймленные пентландитом Pn' , в матрице ISS_1 , распавшейся на Cbn''' и ISS'' ; г – кристаллы $Ag-Pn'$ (иногда содержащие включения полярита) в матрице ISS_1 , распавшейся на Cbn''' и ISS'' . Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.

Продукты распада первичного MSS аналогичны таковым в зоне I, однако краевые части зёрен MSS' частично растворены, в результате чего по краям таких зёрен выпадает никель в виде Pn' (рис.5.1.3а). MSS' содержит большое число флеймоподобных структур (рис.5.1.3а), в

которых находятся ламели Pd-sulf. В Cbn' содержатся редкие мелкие реликты Rh-содержащего MSS'. Крупные ламели Cbn' распадаются на две фазы: более железистую Cbn'' и более медистую ISS'.

Первичная фаза ISS₁ распадается на более железистую Cbn''' и более медистую ISS'', внутри которых содержатся мелкие кристаллы Ag-Pn' (рис.5.1.3в,г). Внутри таких кристаллов иногда содержатся мелкие включения полярита (рис.5.1.3г). Несмотря на видимую в оптике неоднородность кристаллов Ag-Pn', краевая и внутренняя их части имеют одинаковый состав.

Составы главных вторичных сульфидных фаз зоны II приведены в таблицах 5.1.2 и 5.1.3. Позиция, морфология и составы акцессорных минералов и минералов благородных металлов будут подробно охарактеризованы в разделе 5.1.2.

Зона III ($0,28 \leq g \leq 0,43$)

Представлена продуктами распада моносulfидного MSS и промежуточного ISS₂ твёрдых растворов (рис.5.1.4). Помимо этого, в матрице, представленной продуктами распада ISS₂, равномерно расположены каплевидные анклавы, представленные срастаниями фаз, заметно отличающихся от вмещающих сульфидов (рис.5.1.5). Очевидно, что эти анклавы являются продуктами кристаллизации и субсолидусных преобразований твёрдого раствора, кристаллизовавшегося из расплава другого состава. Далее он будет фигурировать как L_{SM} (сульфидно-металлоидная жидкость).

Продукты распада первичного MSS аналогичны таковым в зоне II (рис. 5.1.4а), однако кристаллы MSS' растворены намного сильнее (рис.5.1.4б), что хорошо видно по заметно большему количеству Pn', растущему в зонах растворения. В значительно растворённых кристаллах MSS' могут располагаться пластинчатые выделения борнита (рис. 5.1.4в).

Первичная фаза ISS₂ распадается на ISS''' и ISS'''' (рис. 5.1.4г). ISS''' более железистая, никелистая и менее сернистая, по сравнению с ISS'''''. Подобно зоне II, внутри этих фаз содержатся мелкие округлые и треугольные кристаллы Ag-Pn''. Внутри таких кристаллов иногда содержатся мелкие включения полярита (рис.5.1.4г). Также Ag-Pn'' встречается в виде ламелей (рис.5.1.4д) и скелетных кристаллов (рис.5.1.4г). Несмотря на видимую в оптике неоднородность кристаллов Ag-Pn'', краевая и внутренняя их части имеют одинаковый состав в пределах ошибки измерения. Иногда в матрице ISS''' и ISS'''' встречаются ламели борнита (рис.5.1.5).

Составы главных вторичных сульфидных фаз зоны III приведены в таблицах 5.1.4 и 5.1.5.

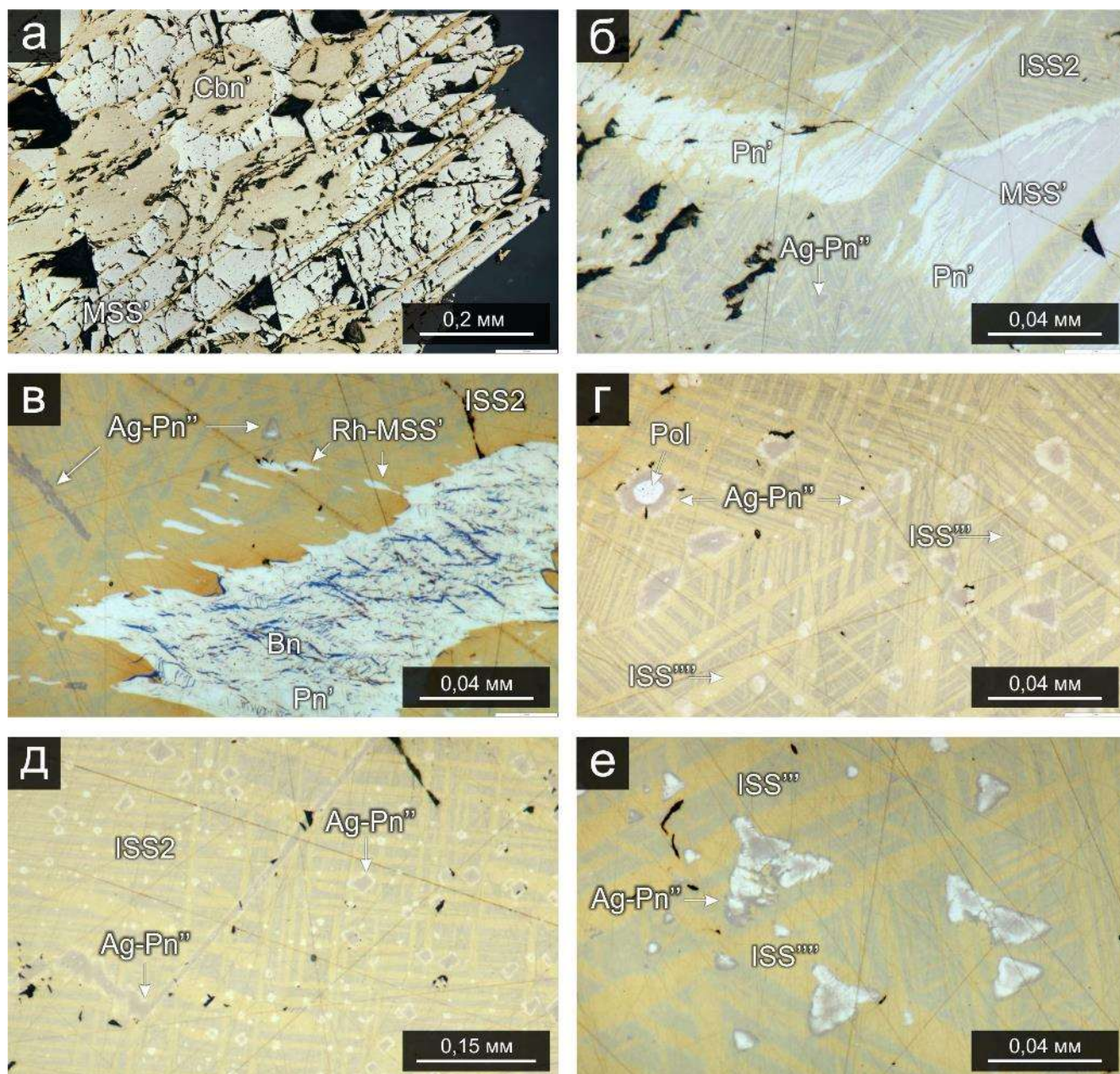


Рисунок 5.1.4. Главные фазы зоны III и их взаимоотношения. а – ламели и округлые скопления Cbn' в матрице MSS'; б – зерна MSS', в различной степени растворённые; в – зерно MSS', значительно растворённое и представленное в основном смесью Pn' и Bn, а также реликтами Rh-MSS'; г – зерна Ag-Pn'' с включениями полярита в матрице, представленной решеткой распада ISS''' и ISS''''; д – округлые зерна и вытянутые ламели Ag-Pn''; е – скелетные кристаллы Ag-Pn''. Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.

Фазы L_{SM} представлены каплевидными анклавами, состоящими из эвтектоидных сростаний борнита и галенита, внутри которых расположены округлые кристаллы никелистого Pn'', а также МПГ, Au-Ag сплавы и сульфосоли палладия, висмута и свинца (рис.4.3.8а,б). Эти анклавы будут подробно охарактеризованы в разделе 5.1.2.

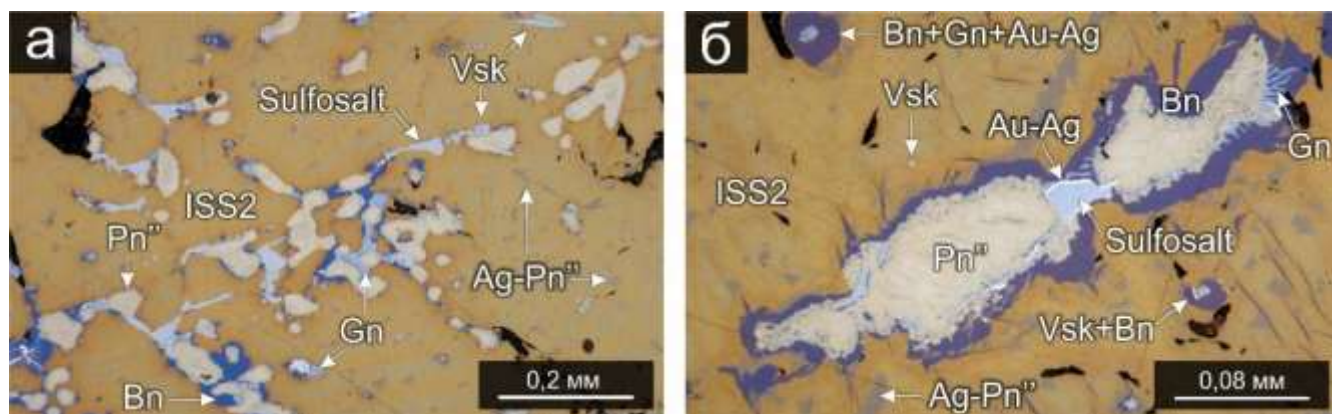


Рисунок 5.1.5. Морфология главных и L_{SM} фаз зоны III и их взаимоотношения. а – общий вид анклавов, сложенных фазами L_{SM} ; б – эвтектоидное срастания борнита с галенитом, внутри которого расположены Pn'' и минералы благородных металлов. Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.

Зона IV ($0,43 \leq g \leq 1,00$)

Представлена продуктами распада промежуточного твёрдого раствора ISS_2 и L_{SM} (рис.5.1.6). Продукты распада MSS отсутствуют, прочая минералогия зоны IV идентична минералогии зоны III. Отличается лишь состав пентландитоподобной фазы, обозначенной в этой зоне как $Ag-Pn'''$. Составы главных вторичных сульфидных фаз зоны IV приведены в таблице 5.1.6.

Можно отметить некоторые особенности зоны. Так, ламели борнита и кристаллы $Ag-Pn'''$ гораздо чаще располагаются внутри матрицы ISS''' , нежели внутри ISS'' (рис.5.1.6а). В некоторых случаях наблюдается ориентировка анклавов L_{SM} , частично совпадающая с ориентировкой решетки распада первичного ISS_2 на ISS'' и ISS''' (рис.5.1.6б).

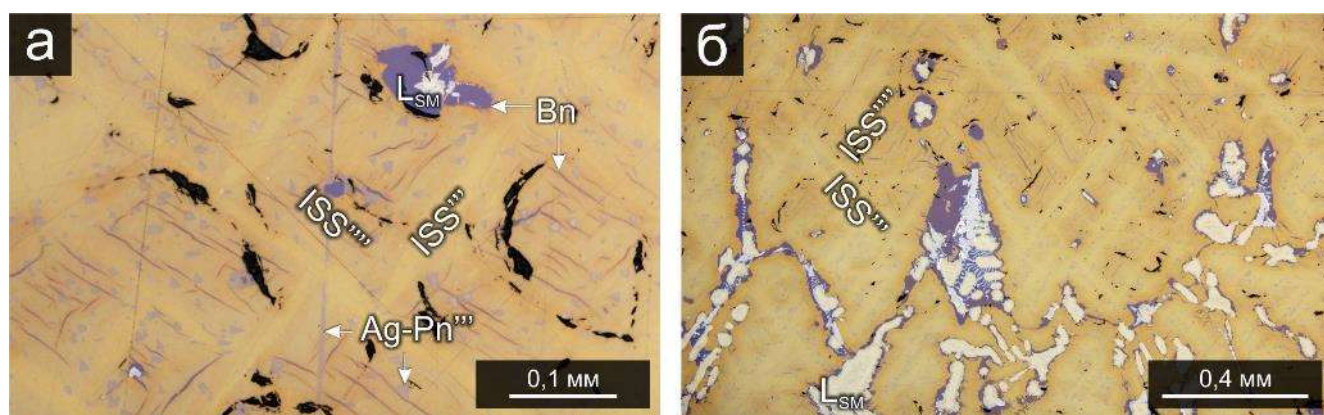


Рисунок 5.1.6. Морфология главных и L_{SM} фазы зоны III и их взаимоотношения. а – решетка распада первичного ISS_2 на ISS'' и ISS''' ; б – анклавы L_{SM} , и решетка распада, имеющие схожую ориентировку. Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.

Таблица 5.1.1. Состав главных вторичных сульфидных фаз зоны I.

g	Фаза	Сумма	Fe	Ni	Cu	Rh	S	Fe	Ni	Cu	Rh	S
		мас. %						ат. %				
0,004	MSS'	98,35 ± 0,69	46,77 ± 0,44	13,29 ± 0,9			38,28 ± 0,16	37,1 ± 0,52	10,03 ± 0,62			52,88 ± 0,19
	Rh-MSS'	99,05 ± 0,76	40,69 ± 0,66	18,03 ± 0,52	1,25 ± 0,34	1,69 ± 0,17	37,4 ± 0,09	32,56 ± 0,29	13,72 ± 0,29	0,88 ± 0,25	0,73 ± 0,08	52,11 ± 0,26
	Cbn'	100,01	38,54	1,46	24,9		35,11	31,34	1,13	17,80		49,73
	Cbn''	98,09 ± 0,42	39,49 ± 0,79	2,24 ± 0,72	21,47 ± 1,45		34,88 ± 0,31	32,57 ± 0,58	1,75 ± 0,56	15,57 ± 1,1		50,11 ± 0,19
	ISS'	98,25 ± 0,3	35,22 ± 1,64	1,13 ± 0,22	27,19 ± 1,6		34,71 ± 0,07	29,19 ± 1,27	0,89 ± 0,17	19,81 ± 1,22		50,11 ± 0,1
0,01	MSS'	98,47 ± 0,24	48,72 ± 0,07	10,68 ± 0,25	0,41 ± 0,28		38,66 ± 0,1	38,49 ± 0,1	8,03 ± 0,18	0,28 ± 0,2		53,2 ± 0,19
	Rh-MSS'	98,5 ± 0,23	46,9 ± 0,76	10,42 ± 0,6	1,64 ± 0,16	1,4 ± 0,4	38,16 ± 0,16	37,38 ± 0,62	7,9 ± 0,45	1,15 ± 0,11	0,61 ± 0,17	52,97 ± 0,13
	Cbn'	99,22 ± 0,22	39,01 ± 0,17	1,41 ± 0,07	24,19 ± 0,25		34,6 ± 0,07	32,01 ± 0,2	1,1 ± 0,05	17,44 ± 0,15		49,45 ± 0
	Cbn''	97,24	39,93	1,85	21,17		34,3	33,26	1,47	15,50		49,77
	ISS'	97,17	35,87	1,19	25,83		34,28	30,04	0,95	19,01		50,00
0,03	MSS'	98,34 ± 0,44	49,13 ± 0,48	10,24 ± 0,37	0,48 ± 0,22		38,48 ± 0,13	38,89 ± 0,25	7,71 ± 0,3	0,34 ± 0,15		53,06 ± 0,12
	Rh-MSS'	97,2 ± 0,02	40,54 ± 1,9	3,1 ± 1,65	15,83 ± 5,52	2,01 ± 0,74	35,74 ± 1,25	33,57 ± 1,24	2,43 ± 1,27	11,54 ± 4,14	0,9 ± 0,32	51,55 ± 1,29
	Cbn'	99,64 ± 0,28	38,31 ± 0,46	1,28 ± 0,07	24,92 ± 0,46		35,12 ± 0,23	31,25 ± 0,33	0,99 ± 0,05	17,87 ± 0,37		49,89 ± 0,16
	Cbn''	No data										
	ISS'	No data										
0,04	MSS'	97,31 ± 0,21	48,33 ± 0,29	10,32 ± 0,31	0,39 ± 0,05		38,28 ± 0,22	38,61 ± 0,26	7,84 ± 0,23	0,27 ± 0,03		53,27 ± 0,21
	Rh-MSS'	No data										
	Cbn'	100,27 ± 0,17	38,7 ± 0,13	1,32 ± 0,03	24,88 ± 0,11		35,37 ± 0,09	31,36 ± 0,06	1,02 ± 0,02	17,72 ± 0,09		49,91 ± 0,05
	Cbn''	97,78 ± 0,19	38,7 ± 0,85	1,49 ± 0,08	22,64 ± 1,18		34,95 ± 0,11	32,01 ± 0,7	1,17 ± 0,07	16,46 ± 0,86		50,36 ± 0,16
	ISS'	97,37 ± 0,08	35,22 ± 0,92	1 ± 0,18	26,37 ± 1,23		34,77 ± 0,15	29,37 ± 0,7	0,79 ± 0,14	19,33 ± 0,94		50,5 ± 0,11

Примечание: Cbn'', ISS' – продукты распада Cbn'

Таблица 5.1.2. Состав вторичных сульфидных фаз зоны II (фазы первичного MSS).

g	Фаза	Сумма	Fe	Ni	Cu	Ag	Rh	S	Fe	Ni	Cu	Ag	Rh	S
		мас. %							ат. %					
0,09	Mss'	97,46 ± 0,33	45,24 ± 0,65	13,95 ± 0,8	0,42 ± 0,15			37,85 ± 0,16	36,25 ± 0,5	10,63 ± 0,61	0,29 ± 0,11			52,83 ± 0,24
	Rh-Mss	98,14 ± 0	45,3 ± 0	11,9 ± 0	2,71 ± 0		0,83 ± 0	37,4 ± 0	36,36 ± 0	9,09 ± 0	1,91 ± 0		0,36 ± 0	52,28 ± 0
	Cbn'	100,22 ± 0,3	38,8 ± 0,14	1,91 ± 0,06	24,08 ± 0,05			35,43 ± 0,16	31,42 ± 0,01	1,47 ± 0,04	17,13 ± 0,09			49,97 ± 0,05
	Cbn''	No data												
	ISS'	No data												
	Pn'	No data												
0,16	Mss'	97,66 ± 0,33	47,04 ± 0,49	12,31 ± 0,18				38,31 ± 0,01	37,49 ± 0,29	9,33 ± 0,17				53,18 ± 0,13
	Rh-Mss	99,33 ± 0,62	38,36 ± 5,59	21,23 ± 7,88	1,5 ± 0,42		1,85 ± 0,74	36,4 ± 1,98	30,83 ± 4,2	16,3 ± 6,2	1,06 ± 0,3		0,81 ± 0,33	51 ± 2,26
	Cbn'	100,23 ± 0,39	38,61 ± 0,23	1,7 ± 0,21	24,03 ± 0,49	0,69 ± 0,1		35,21 ± 0,09	31,38 ± 0,15	1,32 ± 0,16	17,17 ± 0,33	0,29 ± 0,04		49,85 ± 0,12
	Cbn''	No data												
	ISS'	No data												
	Pn'	99,38 ± 0,45	29,69 ± 0,89	35,02 ± 1,48	1,17 ± 0,39			33,5 ± 0,34	24,26 ± 0,65	27,22 ± 1,2	0,84 ± 0,28			47,68 ± 0,36
0,24	Mss'	99,47 ± 0,36	41,85 ± 1,46	19,36 ± 1,77	0,39 ± 0,02			37,88 ± 0,07	33,06 ± 1,22	14,55 ± 1,3	0,27 ± 0,01			52,12 ± 0,15
	Rh-Mss	No data												
	Cbn'	No data												
	Cbn''	No data												
	ISS'	No data												
	Pn'	99,85 ± 0,3	30,28 ± 0,87	34,87 ± 0,74	1,32 ± 0,42			33,4 ± 0,01	24,66 ± 0,75	27,02 ± 0,52	0,94 ± 0,3			47,38 ± 0,07

Таблица 5.1.3. Состав вторичных сульфидных фаз зоны II (фазы первичного ISS₁).

g	Фаза	Сумма	Fe	Ni	Cu	Ag	S	Fe	Ni	Cu	Ag	S
		мас.%						ат.%				
0,09	Cbn'''	98,35 ± 0,21	39,61 ± 0,27	3,07 ± 0,09	20,35 ± 0,4		35,32 ± 0,16	32,48 ± 0,2	2,4 ± 0,07	14,67 ± 0,29		50,45 ± 0,18
	Iss''	98,21 ± 0,3	32,91 ± 0,29	1,14 ± 0,04	29,38 ± 0,52		34,77 ± 0,11	27,34 ± 0,29	0,9 ± 0,03	21,45 ± 0,33		50,31 ± 0,15
	Ag-Pn'	97,81 ± 0	34,47 ± 0	15,63 ± 0	9,22 ± 0	4,44 ± 0	33,37 ± 0	29,2 ± 0	12,59 ± 0	6,86 ± 0	1,95 ± 0	49,24 ± 0
0,16	Cbn'''	98,92 ± 0,37	40,79 ± 0,61	2,19 ± 0,3	20,87 ± 0,71		35,07 ± 0,03	33,35 ± 0,57	1,7 ± 0,23	14,99 ± 0,48		49,95 ± 0,14
	Iss''	99,89 ± 0,07	33,38 ± 0,47	0,98 ± 0,27	30,52 ± 0,25		35,02 ± 0,12	27,33 ± 0,34	0,76 ± 0,21	21,96 ± 0,22		49,94 ± 0,09
	Ag-Pn'	99,56 ± 0,17	33,24 ± 0,37	23,88 ± 1,89	3,02 ± 0,45	7,13 ± 1,32	32,29 ± 0,29	28,04 ± 0,49	19,15 ± 1,36	2,24 ± 0,35	3,12 ± 0,6	47,44 ± 0,11
0,24	Cbn'''	99,05 ± 0,32	41,19 ± 0,46	0,95 ± 0,05	21,94 ± 0,24		34,97 ± 0,16	33,68 ± 0,29	0,74 ± 0,04	15,77 ± 0,21		49,81 ± 0,1
	Iss''	100,08 ± 0,17	33,63 ± 0,45	1 ± 0,84	30,41 ± 0,64		35,02 ± 0,16	27,5 ± 0,33	0,78 ± 0,65	21,85 ± 0,49		49,87 ± 0,23
	Ag-Pn'	100,14 ± 0,46	32,47 ± 0,09	23,21 ± 0,26	2,66 ± 0,38	10,35 ± 0,31	31,47 ± 0,09	27,74 ± 0,04	18,86 ± 0,23	2 ± 0,28	4,58 ± 0,13	46,82 ± 0,16

Таблица 5.1.4. Состав вторичных сульфидных фаз зоны III (фазы первичного MSS).

g	Фаза	Сумма	Fe	Ni	Cu	Ag	Rh	S	Fe	Ni	Cu	Ag	Rh	S
		мас.%							ат.%					
0,31	Mss'	98,04 ± 0,19	45,87 ± 0,08	14 ± 0,1	0,55 ± 0			37,62 ± 0,01	36,64 ± 0,02	10,64 ± 0,06	0,39 ± 0			52,33 ± 0,08
	Rh-Mss'	97,59 ± 0,71	41,5 ± 1,68	9,85 ± 0,54	6,09 ± 0,33	1,24 ± 0,03	2,6 ± 0,26	36,33 ± 0,2	34,14 ± 1,08	7,71 ± 0,49	4,4 ± 0,28	0,53 ± 0,02	1,16 ± 0,13	52,06 ± 0,17
	Cbn'	100,14 ± 0,13	39,08 ± 0,06	1,77 ± 0,05	24 ± 0,06			35,31 ± 0,09	31,69 ± 0,01	1,36 ± 0,04	17,1 ± 0,07			49,86 ± 0,05
	Cbn''	No data												
	ISS'	No data												
	Pn'	99,34 ± 0,47	26,24 ± 0,14	38,91 ± 0,35	0,93 ± 0,03			33,26 ± 0,01	21,51 ± 0,03	30,34 ± 0,16	0,67 ± 0,02			47,48 ± 0,17
0,38	MSS'	No data												
	Rh-Mss'	98,71 ± 0	41,37 ± 0	17,9 ± 0	3,25 ± 0		0,7 ± 0	35,5 ± 0	33,51 ± 0	13,79 ± 0	2,31 ± 0		0,31 ± 0	50,08 ± 0
	Cbn'	99,52 ± 0,57	36,66 ± 0,5	0,72 ± 0,1	27,4 ± 0,24			34,74 ± 0,13	30,07 ± 0,26	0,56 ± 0,08	19,75 ± 0,18			49,63 ± 0,1
	Cbn''	No data												
	ISS'	No data												
	Pn'	97,84 ± 0,35	27,97 ± 0,23	36,37 ± 0,18	0,8 ± 0,16			32,71 ± 0,24	23,26 ± 0,29	28,77 ± 0,02	0,58 ± 0,12			47,38 ± 0,15

Таблица 5.1.5. Состав вторичных сульфидных фаз зоны III (фазы первичного ISS₂).

g	Фаза	Сумма	Fe	Ni	Cu	Ag	S	Fe	Ni	Cu	Ag	S
		мас.%						ат.%				
0,31	Iss'''	97,48 ± 0,16	29,4 ± 0,35	1,58 ± 0,69	34,05 ± 1		32,46 ± 0,11	25,05 ± 0,23	1,28 ± 0,55	25,5 ± 0,82		48,18 ± 0,03
	Iss''''	97,83 ± 0,34	29,48 ± 0,18	0,8 ± 0,13	34,01 ± 0,57		33,55 ± 0,07	24,86 ± 0,22	0,64 ± 0,1	25,21 ± 0,35		49,29 ± 0,03
	Ag-Pn''	99,95 ± 0,46	31,98 ± 0,31	22,82 ± 0,36	3,46 ± 0,42	10,26 ± 0,93	31,42 ± 0,1	27,39 ± 0,14	18,59 ± 0,2	2,61 ± 0,31	4,55 ± 0,43	46,86 ± 0,11
0,38	Iss'''	No data										
	Iss''''	No data										
	Ag-Pn''	98,22 ± 0	30,69 ± 0	23,75 ± 0	3,15 ± 0	9,58 ± 0	31,05 ± 0	26,67 ± 0	19,63 ± 0	2,41 ± 0	4,31 ± 0	46,99 ± 0

Таблица 5.1.6. Состав вторичных сульфидных фаз зоны IV (фазы первичного ISS_2).

g	Фаза	Сумма	Fe	Ni	Cu	Ag	S	Fe	Ni	Cu	Ag	S
		мас. %						ат. %				
0,46	Iss'''	99,12 ± 0,08	30,73 ± 0,32	1,01 ± 0,21	34,38 ± 0,32		33 ± 0,12	25,74 ± 0,29	0,8 ± 0,16	25,31 ± 0,24		48,14 ± 0,14
	Iss''''	99,14 ± 0,23	30,49 ± 0,22	0,75 ± 0,07	33,71 ± 0,11		34,2 ± 0,13	25,33 ± 0,16	0,59 ± 0,05	24,61 ± 0,09		49,48 ± 0,09
	Ag-Pn'''	99,31 ± 0,53	31,5 ± 0,28	12,96 ± 1,08	13,94 ± 0,37	10,01 ± 0,08	30,89 ± 0,09	27,38 ± 0,32	10,71 ± 0,86	10,65 ± 0,31	4,5 ± 0,02	46,76 ± 0,25
0,54	Iss'''	100,57 ± 0,3	30,61 ± 0,64	2,11 ± 0,6	34,43 ± 1,1		33,43 ± 0,07	25,28 ± 0,5	1,66 ± 0,47	24,99 ± 0,8		48,08 ± 0,08
	Iss''''	100,12 ± 0,36	30,52 ± 0,35	1,09 ± 0,36	33,97 ± 0,22		34,55 ± 0,09	25,1 ± 0,25	0,85 ± 0,28	24,55 ± 0,14		49,49 ± 0,13
	Ag-Pn'''	101,09 ± 0,09	32,32 ± 0,43	13,22 ± 1,15	14,2 ± 0,34	9,64 ± 0,53	31,7 ± 0,21	27,49 ± 0,47	10,69 ± 0,89	10,62 ± 0,29	4,25 ± 0,25	46,96 ± 0,12
0,61	Iss'''	100,29 ± 0,3	30,68 ± 1,03	1,52 ± 0,33	34,78 ± 1,33		33,32 ± 0,11	25,42 ± 0,85	1,2 ± 0,26	25,32 ± 0,96		48,07 ± 0,15
	Iss''''	100,05 ± 0,41	30,75 ± 0,08	0,78 ± 0,21	34,03 ± 0,17		34,49 ± 0,16	25,31 ± 0,09	0,61 ± 0,16	24,62 ± 0,08		49,46 ± 0,17
	Ag-Pn'''	100,05 ± 0,02	30,86 ± 0,32	14,67 ± 0,64	13,1 ± 0,88	10,25 ± 0,25	31,17 ± 0,16	26,62 ± 0,21	12,03 ± 0,5	9,93 ± 0,7	4,58 ± 0,13	46,84 ± 0,12
0,68	Iss'''	100,2 ± 0,35	32,66 ± 0,68	1,52 ± 0,36	32,63 ± 0,92		33,4 ± 0,13	27 ± 0,56	1,19 ± 0,29	23,71 ± 0,64		48,1 ± 0,07
	Iss''''	99,96 ± 0,27	30,67 ± 0,2	0,88 ± 0,16	33,9 ± 0,16		34,51 ± 0,08	25,26 ± 0,15	0,69 ± 0,13	24,54 ± 0,1		49,51 ± 0,11
	Ag-Pn'''	100,08 ± 0,19	32,29 ± 0,93	13,3 ± 2,19	13,97 ± 1,29	8,8 ± 0,18	31,73 ± 0,01	27,59 ± 0,79	10,81 ± 1,79	10,49 ± 0,97	3,89 ± 0,08	47,22 ± 0,04
0,76	Iss'''	100,26 ± 0,19	31,37 ± 1,19	1,58 ± 0,32	33,99 ± 1,4		33,33 ± 0,13	25,97 ± 0,94	1,24 ± 0,25	24,74 ± 1,06		48,06 ± 0,13
	Iss''''	100,56 ± 0,43	30,83 ± 0,3	0,89 ± 0,16	34,24 ± 0,2		34,61 ± 0,09	25,26 ± 0,17	0,69 ± 0,13	24,66 ± 0,07		49,39 ± 0,11
	Ag-Pn'''	100,89 ± 0,23	31,76 ± 0,51	15,48 ± 2,68	12,49 ± 1,48	9,74 ± 0,63	31,43 ± 0,16	27,09 ± 0,6	12,55 ± 2,1	9,36 ± 1,16	4,3 ± 0,3	46,69 ± 0,04
0,83	Iss'''	99,6 ± 0,1	30,39 ± 0,36	1,16 ± 0,17	34,84 ± 0,36		33,22 ± 0,1	25,34 ± 0,32	0,92 ± 0,13	25,52 ± 0,24		48,23 ± 0,11
	Iss''''	99,85 ± 0,48	30,56 ± 0,22	0,69 ± 0,14	34,09 ± 0,26		34,52 ± 0,17	25,19 ± 0,1	0,54 ± 0,11	24,7 ± 0,12		49,57 ± 0,07
	Ag-Pn'''	100,47 ± 0	32,54 ± 0	15,6 ± 0	11,47 ± 0	9,19 ± 0	31,67 ± 0	27,72 ± 0	12,64 ± 0	8,59 ± 0	4,05 ± 0	46,99 ± 0
0,9	Iss'''	99,87 ± 0,28	31,4 ± 0,79	1,33 ± 0,35	33,85 ± 1,05		33,28 ± 0,17	26,08 ± 0,63	1,05 ± 0,28	24,71 ± 0,78		48,15 ± 0,17
	Iss''''	100 ± 31	30,74 ± 0,08	0,84 ± 0,1	33,97 ± 0,13		34,46 ± 0,09	25,32 ± 0,04	0,66 ± 0,08	24,59 ± 0,08		49,44 ± 0,08
	Ag-Pn'''	100,67 ± 0,01	31,3 ± 0,72	16,82 ± 1,35	11,36 ± 0,53	9,73 ± 0,16	31,47 ± 0,25	26,72 ± 0,56	13,66 ± 1,13	8,52 ± 0,38	4,3 ± 0,08	46,8 ± 0,27
0,97	Iss'''	99,43 ± 0,47	31,62 ± 0,51	1,15 ± 0,16	33,46 ± 0,82		33,21 ± 0,17	26,36 ± 0,51	0,91 ± 0,13	24,51 ± 0,51		48,22 ± 0,11
	Iss''''	99,41 ± 0,21	30,53 ± 0,11	0,88 ± 0,17	33,69 ± 0,2		34,31 ± 0,05	25,29 ± 0,11	0,69 ± 0,13	24,52 ± 0,13		49,5 ± 0,06
	Ag-Pn'''	100,14 ± 0,57	31,29 ± 0,31	14,96 ± 2,49	13,11 ± 1,12	9,7 ± 1,09	31,09 ± 0,3	26,93 ± 0,48	12,23 ± 1,9	9,92 ± 0,93	4,32 ± 0,52	46,6 ± 0,15
1	Iss'''	99,24 ± 0,4	30,82 ± 1,18	1,12 ± 0,19	34,23 ± 1,34		33,07 ± 0,14	25,77 ± 0,93	0,89 ± 0,15	25,16 ± 1,03		48,17 ± 0,09
	Iss''''	98,95 ± 0,62	30,36 ± 0,32	0,81 ± 0,09	33,56 ± 0,25		34,23 ± 0,24	25,25 ± 0,14	0,64 ± 0,07	24,53 ± 0,17		49,58 ± 0,1
	Ag-Pn'''	100,43 ± 0,42	31,07 ± 0,77	16,31 ± 1,3	12,68 ± 1,02	9,2 ± 0,69	31,17 ± 0,15	26,6 ± 0,68	13,29 ± 1,04	9,55 ± 0,76	4,08 ± 0,31	46,48 ± 0,26

5.1.2. Акцессорные минералы и их распределение по слитку

Зона I ($0 \leq g \leq 0,06$)

Внутри кристаллов MSS' расположены пламенивидные структуры, в которых расположены Cbn' и палладиевые фазы $Pd-sulf$ (рис.5.1.7а). Количественный анализ этих фаз затруднен ввиду их малого размера, однако по составу они близки к висоцкиту $(Pd,Ni)S$. Схожие по составу Pd -содержащие фазы также обнаруживаются на контакте MSS'/Cbn' (рис.5.1.7б). Краевые части слитка окружены тонкой каймой Cbn' , в которой находятся включения Bi -содержащего галенита (рис.5.1.7б).

Составы акцессорных фаз зоны I приведены в табл. 5.1.7.

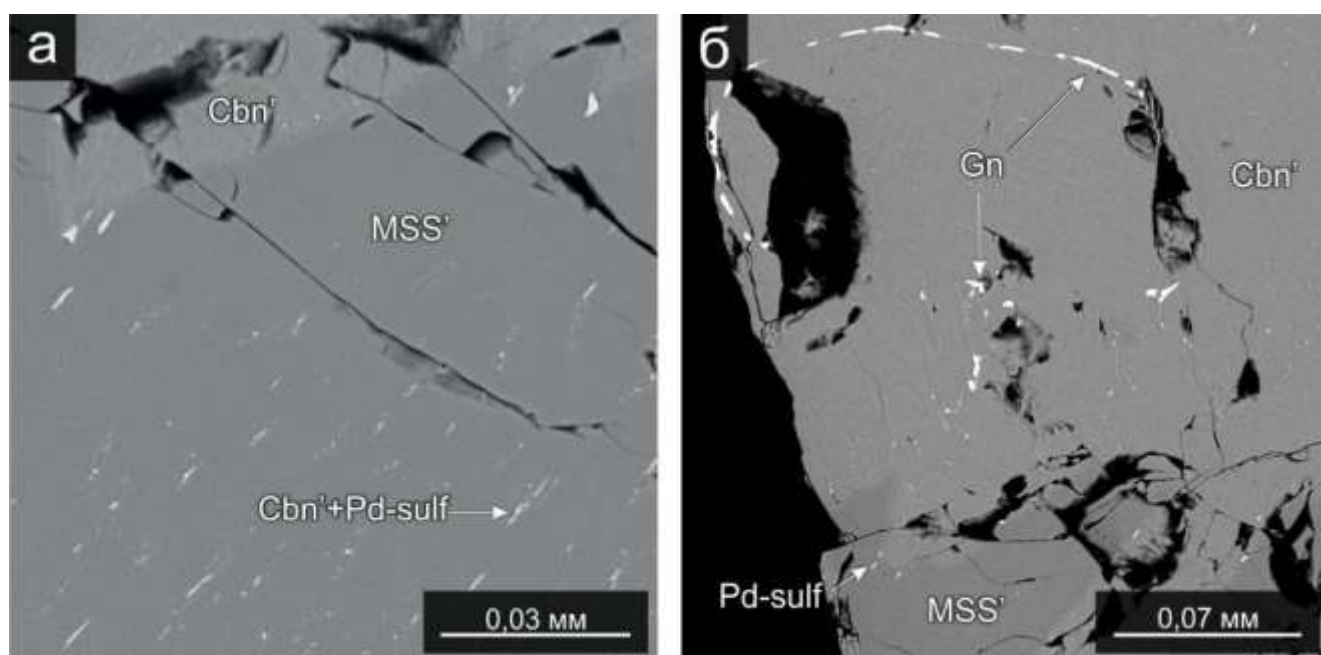


Рисунок 5.1.7. Акцессорные минералы зоны I. а – $Pd-sulf$ в пламенивидных структурах внутри MSS' ; б – зёрна галенита в кайме Cbn' и $Pd-sulf$ на контакте MSS'/Cbn' .

Зона II ($0,06 \leq g \leq 0,28$)

Аналогично зоне I внутри кристаллов MSS' расположены пламенивидные структуры, которые содержат в себе палладиевые фазы $Pd-sulf$, по составу близкие к висоцкиту $(Pd,Ni)S$ (рис.5.1.8а). Bi -содержащий галенит встречается как в кайме Cbn' (рис.5.1.8б), так и в $ISS'''+Cbn'''$ - продуктах распада первичного ISS_1 (рис.5.1.8а). Помимо галенита в кайме обнаружены вытянутые кристаллы стибиопалладинита $Pd_{5+x}Sb_{2-x}$ в сростании с $Au-Ag$ сплавом. Матрица $ISS'''+Cbn'''$ вмещает субидиоморфные мелкие кристаллы $Pd-sulf$. Внутри кристаллов $Ag-Pn'$ встречаются мелкие включения полярита $Pd(Bi,Pb)$ (рис.5.1.8в), иногда в сростании с Bi -содержащим галенитом (рис.5.1.8г).

Составы акцессорных фаз зоны II приведены в табл. 5.1.8.

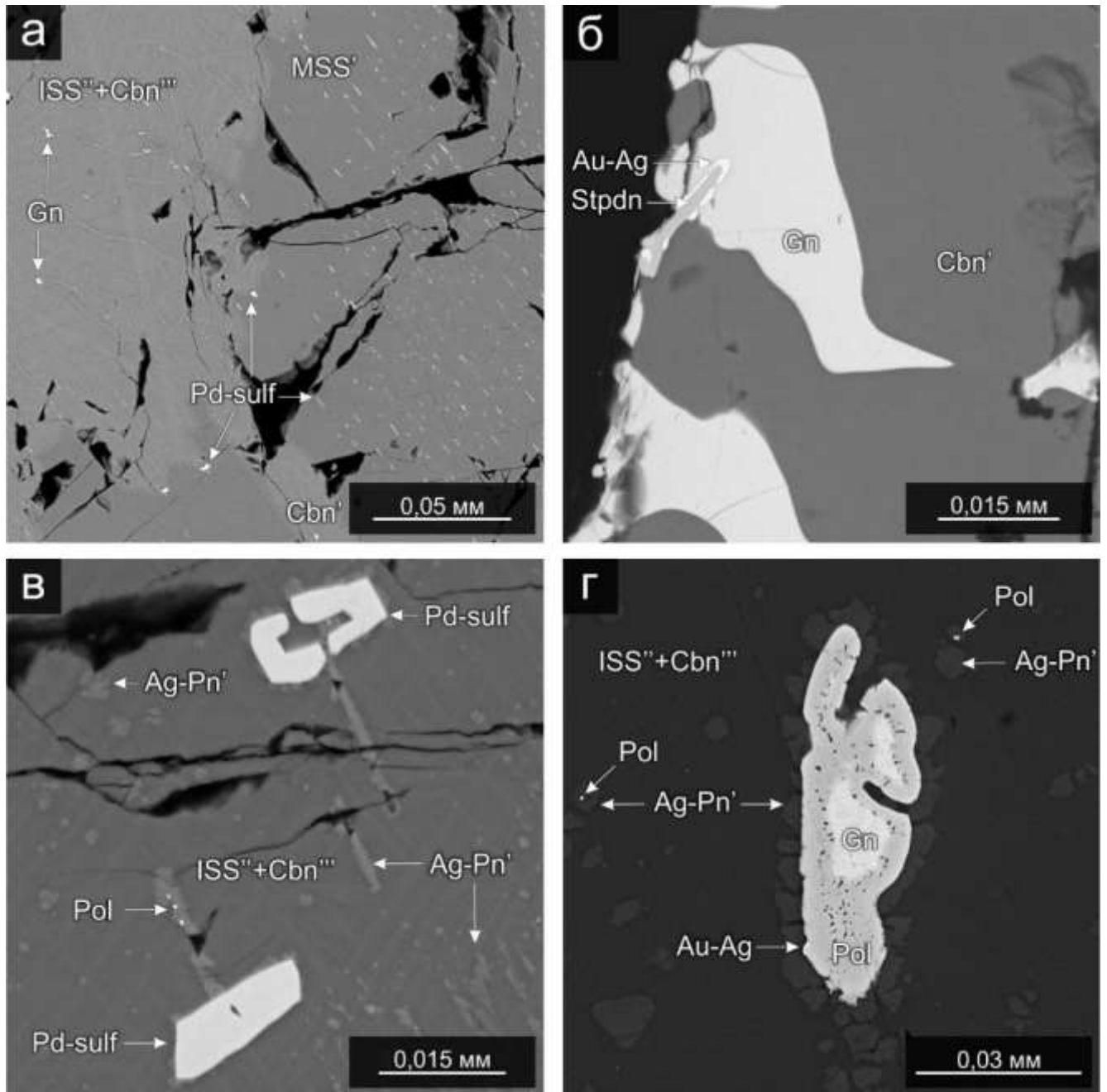


Рисунок 5.1.8. Акцессорные минералы зоны II. а – Pd-sulf в пламенивидных структурах внутри MSS'; б – выделения галенита, стибиопалладинита и Au-Ag сплава в кайме Cbn'; в – кристаллы Pd-sulf в матрице матрице ISS''+ Cbn''' и мелкие включения полярита в Ag-Pn'; г – срастание галенита, полярита и Ag-Pn'.

Зона III ($0,28 \leq g \leq 0,43$)

В зоне III акцессорные минералы сульфидной матрицы аналогичны описанным выше. Это Pd-sulf в пламенивидных структурах внутри MSS' (рис.5.1.9а) и мелкие включения полярита в Ag-Pn'' (рис.5.1.9б). Составы приведены в таблице 5.1.9.

Анклав L_{SM} представлен эвтектоидными сростаниями борнита и галенита (рис.5.1.9в,г), внутри которых расположены округлые кристаллы никелистого Pn'' (рис.5.1.9г), а также МПГ, Au-Ag сплавы и сульфосоль палладия, висмута и свинца (рис.5.1.9в,г). МПГ представлены стибиопалладинитом $Pd_{5+x}Sb_{2-x}$, колдвеллитом Pd_3Ag_2S и висоцкитом $(Pd,Ni)_S$. Составы этих фаз приведены в таблице 5.1.10.

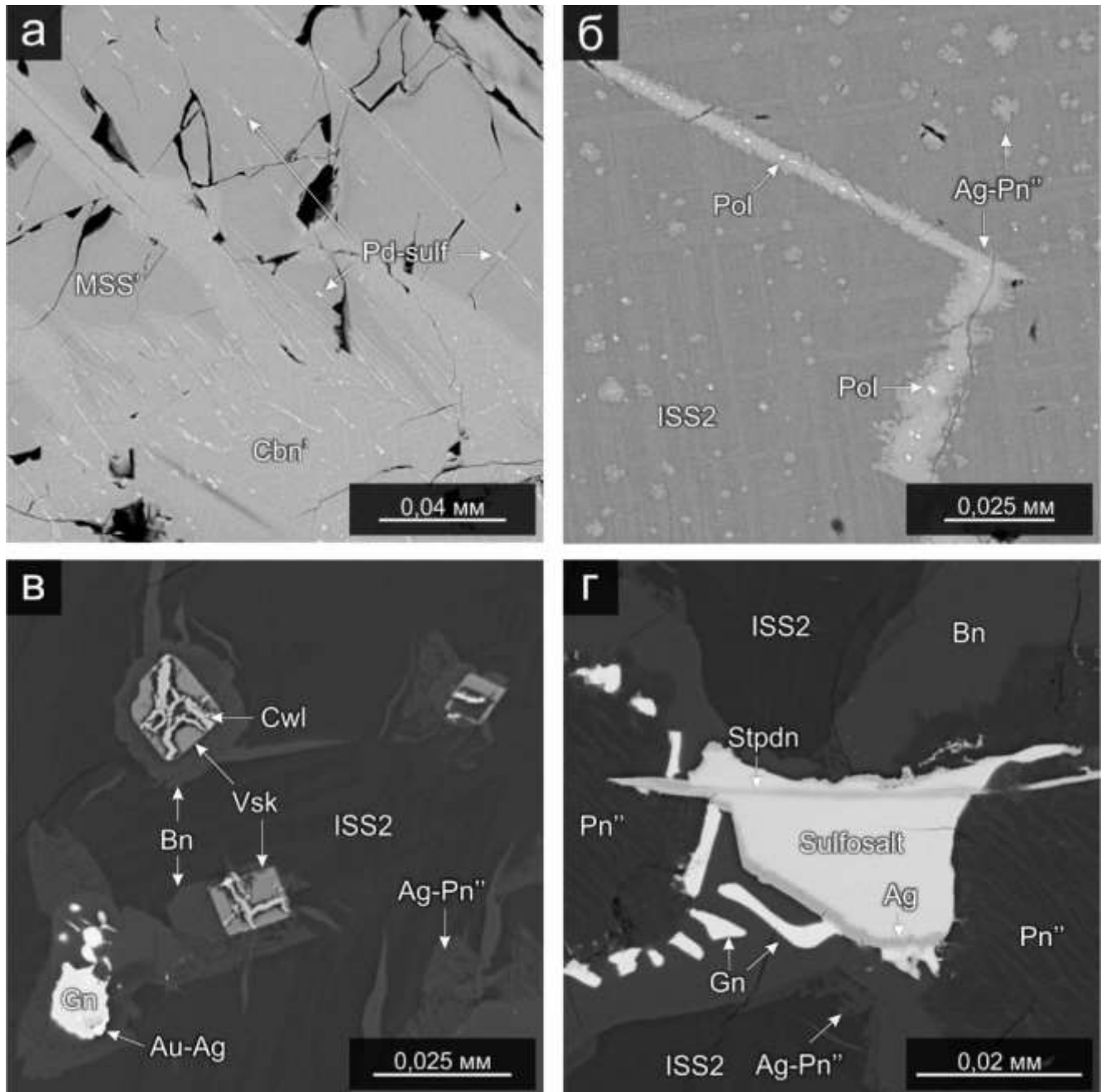


Рисунок 5.1.9. Акцессорные минералы зоны III. а – Pd-sulf в пламенивидных структурах внутри MSS'; б – мелкие включения полярита в Ag-Pn''; в – сростания борнита с галенитом, внутри которых находятся кристаллы висоцкита с ламелями колдвеллита; г – сростания борнита с галенитом, внутри которых находятся зёрна Pn'' , стибиопалладинит, серебро и сульфосоль

Зона IV ($0,43 \leq g \leq 1,00$)

Анклавы L_{SM} по строению и набору фаз аналогичны таковым в зоне III (рис.5.1.10а-г). Составы этих фаз приведены в таблице 4.3.11.

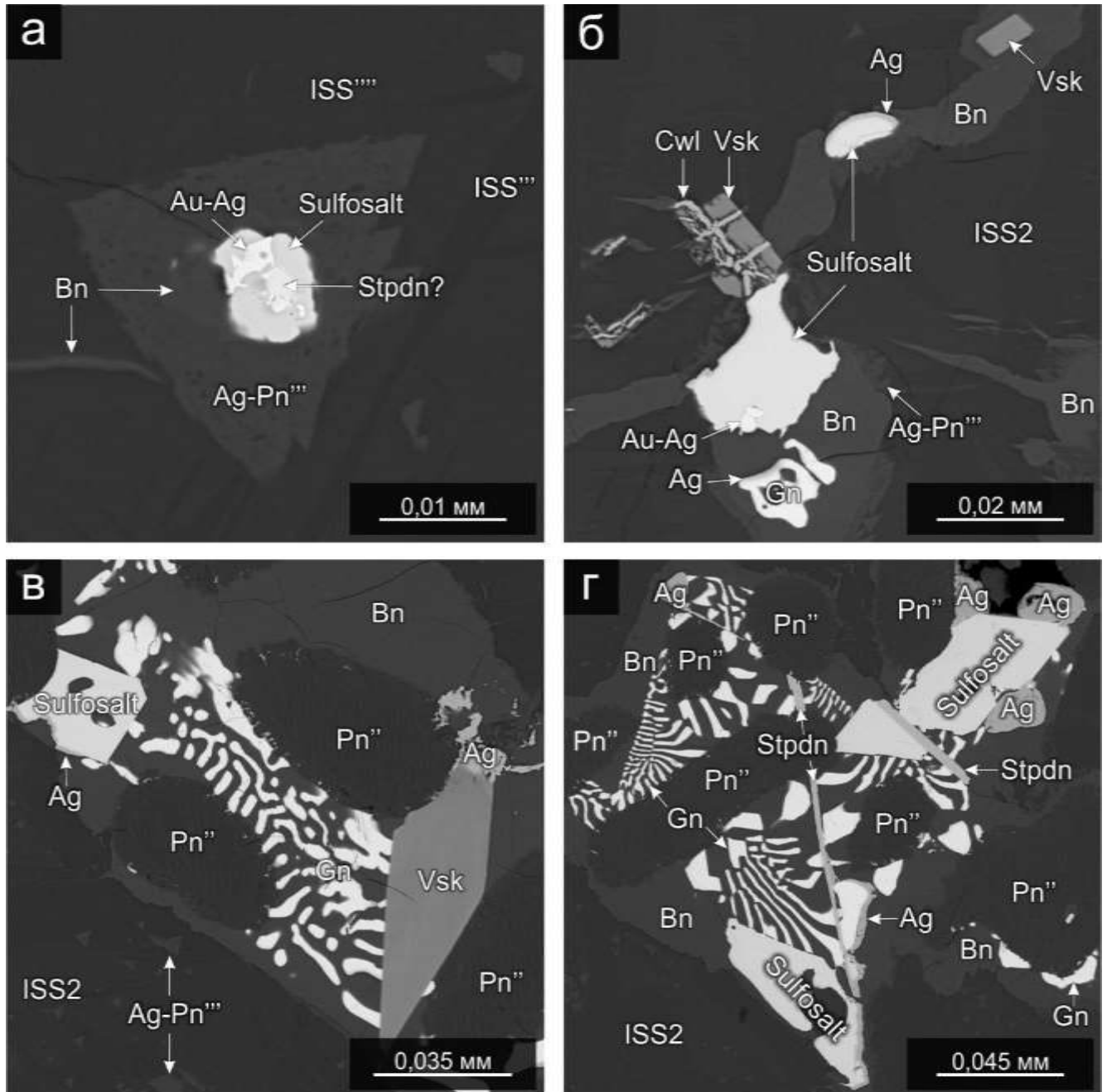


Рисунок 5.1.10. Акцессорные минералы зоны IV. а – срастание борнита, сульфосоли, Au-Ag сплава и стибипалладинита в кристалле Ag-Pn'''; б – срастания борнита с галенитом, внутри которых находятся сульфосоль, серебро и Au-Ag сплавы, а также кристаллы висоцкита с ламелями колдвеллита; в, г – эвтектоидные срастания борнита с галенитом, внутри которых находятся округлые зерна Pn'', субидиоморфные кристаллы висоцкита и сульфосоли, игольчатые кристаллы стибипалладинита и серебро.

Таблица 5.1.7. Составы акцессорных фаз зоны I.

[illegible]

Таблица 5.1.8. Составы акцессорных фаз зоны II.

[illegible]

Таблица 5.1.8. Составы аксессуарных фаз зоны II (продолжение).

g	Фаза	Сумма	Fe	Ni	Cu	Au	Ag	Pt	Pd	Pb	Bi	Sb	S	Fe	Ni	Cu	Au	Ag	Pt	Pd	Pb	Bi	Sb	S
		mac. %												at. %										
0,16	Pol	No data																						
	Pd-Sulf	99,77 ± 0,6	6,51 ± 0,66	3,49 ± 0,47	1,53 ± 0,21				63,35 ± 1,6					24,89 ± 0,42	7,41 ± 0,69	3,77 ± 0,46	1,53 ± 0,22			37,89 ± 1,29				49,39 ± 0,27
	Gn	100,32 ± 0,63	0,47 ± 0,03	0,09 ± 0,18	0,4 ± 0,04		9,5 ± 0,65			58,51 ± 2,23	17,87 ± 1,77		13,48 ± 0,07	0,93 ± 0,06	0,17 ± 0,34	0,7 ± 0,08		9,87 ± 0,67			31,64 ± 1,23	9,58 ± 0,93		47,11 ± 0,2
	Stpdn	100,56 ± 0,37	1 ± 0,62	0,18 ± 0,25	0,38 ± 0,54	0,3 ± 0,42		1,08 ± 0,42	65,7 ± 1,6			31,04 ± 0,12	0,9 ± 0,69	1,89 ± 1,12	0,31 ± 0,44	0,63 ± 0,89	0,16 ± 0,23		0,6 ± 0,25	66,15 ± 3,68			27,3 ± 0,96	2,97 ± 2,22
	Au-Ag	103,91	0,68	0,32	0,61	67,19	11,85		2,57	14,49	2,35		3,84	1,73	0,77	1,36	48,50	15,62		3,43	9,94	1,60		17,03
	Pd-Sulf	No data																						
	Gn	No data																						
	Pol	No data																						
	Au-Ag	No data																						
0,24	Pol	100,31 ± 2,47	20,96 ± 7,33	16,11 ± 6,21	4,36 ± 1,81	0,68 ± 0,95	2,72 ± 0,06		14,94 ± 9,57	11,14 ± 7,74	6,07 ± 2,16		23,36 ± 5,7	21,75 ± 3,76	15,85 ± 3,33	3,95 ± 0,96	0,18 ± 0,25	1,51 ± 0,31		8,89 ± 6,92	3,42 ± 2,82	1,8 ± 0,94		42,65 ± 2,68
	Pd-Sulf	No data																						
	Gn	No data																						
	Stpdn	No data																						
	Au-Ag	No data																						
	Pd-Sulf	101,95 ± 0,9	1,84 ± 0,25	5,05 ± 0,61	1,09 ± 0,11				70,23 ± 0,83					23,75 ± 0,25	2,15 ± 0,29	5,6 ± 0,67	1,11 ± 0,11			42,95 ± 0,41				48,19 ± 0,18
	Gn	101,98 ± 0,29	0,95 ± 0,08	0,46 ± 0,06	1,26 ± 0,03		1,87 ± 0,05			79,09 ± 0,42	5,27 ± 0,33		13,08 ± 0,07	1,95 ± 0,17	0,9 ± 0,11	2,27 ± 0,05		1,98 ± 0,05			43,53 ± 0,17	2,87 ± 0,18		46,5 ± 0,15
	Pol	104,2 ± 0,47	1,11 ± 0,45	0,71 ± 0,18	1,27 ± 0,35				39,52 ± 0,25	5,23	3,78 ± 1,02		7,81 ± 0,17	2,14 ± 0,85	1,3 ± 0,32	2,15 ± 0,57				40,1 ± 0,63	26,05 ± 0,15	1,95 ± 0,53		26,31 ± 0,68
	Au-Ag	103,8	4,84	3,64	2,02	18,3	4,9		28,12	33,29			8,68	8,54	6,11	3,13	9,16	4,48		26,05	15,84			26,69

Таблица 5.1.9. Составы акцессорных фаз зоны III

g	Фаза	Сумма	Fe	Ni	Cu	Au	Ag	Pd	Pb	Bi	S	Fe	Ni	Cu	Au	Ag	Pd	Pb	Bi	S
		мас. %										ат. %								
0,31	Pol	100,32 ± 1,61	17,01 ± 0,92	10,38 ± 0,25	2,97 ± 0,41	3,52 ± 2,22	9,76 ± 1,75	24,16 ± 0,96	6,21 ± 2,02	6,09 ± 4,83	20,24 ± 1,06	19,6 ± 0,52	11,37 ± 0,04	3 ± 0,33	1,16 ± 0,76	5,81 ± 0,88	14,63 ± 0,98	1,92 ± 0,57	1,9 ± 1,54	40,61 ± 1,01
0,38	Pol	99,54	20,27	0,57	14,1	3,18	4,23	23,51	8,34	3,65	21,69	22,61	0,60	13,82	1,01	2,44	13,77	2,51	1,09	42,15

Таблица 5.1.10. Состав фаз сульфидно-металлоидной жидкости L_{SM} , расположенной внутри зоны III.

[illegible]

Таблица 5.1.11. Состав фаз сульфидно-металлоидной жидкости L_{SM} , расположенной внутри зоны IV.

g	Фаза	Сумма	Fe	Ni	Cu	Au	Ag	Pt	Pd	Pb	Bi	Sb	S	Fe	Ni	Cu	Au	Ag	Pt	Pd	Pb	Bi	Sb	S
		mac. %												at. %										
0.46	Pn"	100.6 ± 0.21	13.1 ± 0.18	52.05 ± 0.91	2.16 ± 0.85								33.3 ± 0.32	10.69 ± 0.19	40.42 ± 0.54	1.55 ± 0.62								47.34 ± 0.26
	Sulfosalt	No data																						
	Stpdn	No data																						
	Gn	102.75	3.51	0.61	9.25					70.75	4.15		14.48	6.09	1.01	14.11					33.10	1.92		43.77
	Bn	98.55 ± 0.44	13.59 ± 0.85		58.78 ± 0.74								26.18 ± 0.27	12.26 ± 0.7		46.61 ± 0.85								41.13 ± 0.18
	Vsk	No data																						
	Au-Ag	102.11 ± 2.82	0.85 ± 0.03	0.5 ± 0.06	3.15 ± 0.2	45.54 ± 7.7	37.56 ± 8.04		8.66 ± 1.15	5.5 ± 2.51				1.97 ± 0.08	0.7 ± 0.61	6.41 ± 0.33	30.11 ± 6.73	44.92 ± 8.75		10.53 ± 1.32	3.4 ± 1.38			1.95 ± 3.38
	Cwl	No data																						
0.54	Pn"	100.83 ± 0.44	13.62 ± 0.83	51.88 ± 0.85	1.29 ± 0.51								34.04 ± 0.37	11.03 ± 0.69	4.53	0.92 ± 0.37								48.05 ± 0.37
	Sulfosalt	101.64 ± 0.78	0.54 ± 0.16	1.86 ± 0.58	1.53 ± 0.55			1.53 ± 0.21	37.82 ± 0.59	17.75 ± 3.95	32.87 ± 3.79		7.76 ± 0.07	1.05 ± 0.31	3.46 ± 1.06	2.62 ± 0.94			0.86 ± 0.11	38.92 ± 0.93	9.4 ± 2.19	17.21 ± 1.89		26.48 ± 0.16
	Stpdn	102.92 ± 0.42	0.45 ± 0.13	0.62 ± 0.07	0.96 ± 0.1				69.61 ± 0.61			31.27 ± 0.06		0.86 ± 0.25	1.11 ± 0.12	1.59 ± 0.17				69.25 ± 0.49			27.19 ± 0.05	
	Gn	102.93	0.82	1.05	2.61					84.99			13.46	1.62	1.98	4.55					45.40			46.46
	Bn	100.08 ± 0.28	12.82 ± 0.74	0.91 ± 0.37	60.22 ± 0.94								26.14 ± 0.23	11.43 ± 0.64	0.77 ± 0.31	47.2 ± 0.81								40.6 ± 0.32
	Vsk	No data																						
	Au-Ag	102.44 ± 0.92	1.1 ± 0.41	2.47 ± 0.66	1.72 ± 0.5	70.62 ± 2.36	19.5 ± 1.62		7.04 ± 0.25					2.81 ± 0.96	6.02 ± 1.46	3.88 ± 1.01	51.71 ± 3.11	26.04 ± 1.71		9.54 ± 0.65				
	Cwl	No data																						
0.61	Pn"	101.08 ± 0.12	13.2 ± 0.21	52.59 ± 0.07	1.25 ± 0.06								34.04 ± 0.08	10.68 ± 0.17	40.47 ± 0.07	0.89 ± 0.04								47.96 ± 0.14
	Sulfosalt	101.5 ± 0.56	0.57 ± 0.25	1.15 ± 0.16	1.17 ± 0.39			0.91 ± 0.3	38.73 ± 0.62	15.14 ± 1.67	36.19 ± 2.37		7.76 ± 0.04	0.9 ± 0.66	2.16 ± 0.29	2.03 ± 0.66			0.52 ± 0.17	40.32 ± 0.88	8.09 ± 0.88	19.18 ± 1.33		26.8 ± 0.2
	Stpdn	103.75 ± 0.47	0.9 ± 0.2	0.38 ± 0.05	2.9 ± 0.21		5.51 ± 1.27		64.74 ± 1.61			28.43 ± 0.64	0.92 ± 0.06	1.63 ± 0.36	0.65 ± 0.08	4.6 ± 0.32		5.16 ± 1.18		61.49 ± 1.58			23.59 ± 0.56	2.88 ± 0.2
	Gn	No data																						
	Bn	98.97 ± 0.5	14.13 ± 1.23		58.23 ± 1.99								26.61 ± 0.27	12.66 ± 1.11		45.83 ± 1.54								41.51 ± 0.44
	Vsk	103.48 ± 0.24	0.45 ± 0.07	6.62 ± 0.22	1.64 ± 0.25			5.2 ± 1.11	65.41 ± 1.27				24.17 ± 0.09	0.52 ± 0.08	7.32 ± 0.25	1.67 ± 0.26			1.73 ± 0.37	39.87 ± 0.74				48.89 ± 0.15
	Au-Ag	102.51 ± 0.33	0.7 ± 0.51	0.46 ± 0.04	2.38 ± 0.19	71.94 ± 0.94	21.26 ± 0.9		6.18 ± 0.45					1.39 ± 1.42	0.57 ± 0.66	5.57 ± 0.37	54.44 ± 1.63	29.37 ± 1.16		8.66 ± 0.72				
	Cwl	No data																						

Таблица 5.1.11. Состав фаз сульфидно-металлоидной жидкости L_{SM} , расположенной внутри зоны IV (продолжение).

g	Фаза	Сумма	Fe	Ni	Cu	Au	Ag	Pt	Pd	Pb	Bi	Sb	S	Fe	Ni	Cu	Au	Ag	Pt	Pd	Pb	Bi	Sb	S
		мас. %												ат. %										
0.68	Pn	100.89 ± 0.06	13.28 ± 0.42	52.27 ± 0.37	1.22 ± 0.19								34.12 ± 0.2	10.75 ± 0.32	40.26 ± 0.37	0.87 ± 0.14								48.12 ± 0.18
	Sulfosalt	101.5 ± 0.96	0.36 ± 0.06	0.98 ± 0.16	0.75 ± 0.34			1.28 ± 0.15	38.93 ± 0.17	15.77 ± 0.96	35.83 ± 1.14		7.76 ± 0.1	0.4 ± 0.39	1.86 ± 0.28	1.32 ± 0.57			0.73 ± 0.08	40.92 ± 0.6	8.51 ± 0.49	19.17 ± 0.7		27.08 ± 0.33
	Stpdn	102.64 ± 0.92	0.41 ± 0.1	0.56 ± 0.21	1.28 ± 0.35				69.59 ± 0.23			30.93 ± 0.32		0.67 ± 0.34	0.87 ± 0.51	2.14 ± 0.57				69.38 ± 1.08			26.95 ± 0.19	
	Gn	100.6	0.57	0.57	1.86					84.38			13.22	1.17	1.12	3.37					46.88			47.46
	Bn	99.76 ± 0.11	13.16 ± 0.35		60.25 ± 0.61								26.35 ± 0.15	11.75 ± 0.31		47.28 ± 0.51							40.97 ± 0.2	
	Vsk	102.64 ± 0.27	0.31 ± 0.05	6.73 ± 0.46	0.71 ± 0.17			3.72 ± 0.42	67.17 ± 0.33				24.06 ± 0.12	0.29 ± 0.16	7.48 ± 0.47	0.73 ± 0.18			1.25 ± 0.15	41.24 ± 0.38				49.02 ± 0.12
	Au-Ag	No data																						
	Cwl	No data																						
0.76	Pn	100.87 ± 0.1	12.64 ± 0.27	52.35 ± 0.65	1.66 ± 0.6								34.22 ± 0.14	10.23 ± 0.22	40.32 ± 0.47	1.18 ± 0.42								48.26 ± 0.17
	Sulfosalt	102.13 ± 1.05	0.63 ± 0.3	1.14 ± 0.21	1.34 ± 0.52				39.19 ± 0.5	15.48 ± 4.32	36.42 ± 3.39		7.87 ± 0.16	1.22 ± 0.57	2.12 ± 0.36	2.29 ± 0.86			0.04 ± 0.13	40.27 ± 0.91	8.19 ± 2.36	19.04 ± 1.6		26.83 ± 0.37
	Stpdn	No data																						
	Gn	102.23	0.65	0.46	2.76					84.81			13.54	1.30	0.88	4.86					45.76			47.21
	Bn	99.51 ± 0.28	14.17 ± 0.49		58.55 ± 0.45								26.79 ± 0.11	12.62 ± 0.41		45.82 ± 0.44							41.56 ± 0.11	
	Vsk	105.04 ± 0.54	0.69 ± 0.36	5.74 ± 0.53	1.42 ± 0.47		1.63 ± 0.23	3.08 ± 1.44	68.38 ± 0.99				24.1 ± 0.19	0.79 ± 0.41	6.28 ± 0.55	1.43 ± 0.46		0.97 ± 0.13	1.02 ± 0.48	41.26 ± 0.49				48.26 ± 0.34
	Au-Ag	102.82 ± 1.51	0.94 ± 0.35	0.66 ± 0.05	2.58 ± 0.88	72.38 ± 2.44	19.3 ± 1.59		6.98 ± 1.25					2.47 ± 0.91	1.64 ± 0.11	5.96 ± 1.98	54.01 ± 2.26	26.3 ± 2.38		9.63 ± 1.65				
	Cwl	103.5 ± 0.75	2.18 ± 0.31	1.19 ± 0.47	2.68 ± 0.79		36.93 ± 1.01		52.85 ± 0.94				7.68 ± 0.47	3.3 ± 0.44	1.71 ± 0.67	3.57 ± 1.06		29.02 ± 0.85		42.11 ± 1.03				20.28 ± 1.09
0.83	Pn	100.33 ± 1.03	12.89 ± 0.74	52.37 ± 0.37	1.97 ± 0.57								33.1 ± 0.09	10.56 ± 0.51	40.81 ± 0.64	1.42 ± 0.4								47.22 ± 0.27
	Sulfosalt	103.41 ± 0.72	0.39 ± 0.13	1.19 ± 0.43	1.07 ± 0.38		1.13 ± 0.22	1.4 ± 0.1	38.73 ± 0.39	21.43 ± 7.72	30.36 ± 7.04		7.71 ± 0.15	0.76 ± 0.24	2.21 ± 0.78	1.83 ± 0.63		1.15 ± 0.22	0.79 ± 0.05	39.8 ± 0.71	11.33 ± 4.15	15.86 ± 3.59		26.27 ± 0.42
	Stpdn	101.18 ± 0.99	0.59 ± 0.01	0.87 ± 0.05	1.32 ± 0.25				67.58 ± 1.33			30.6 ± 0.21		1.11 ± 0.01	1.57 ± 0.09	2.2 ± 0.42				67.58 ± 1.3			26.74 ± 0.17	0.8 ± 1.13
	Gn	101.18 ± 0.73	0.69 ± 0.1	0.81 ± 0.47	2.82 ± 0.62					83.47 ± 0.06			13.39 ± 0.12	1.39 ± 0.19	1.54 ± 0.89	4.98 ± 1.06					45.21 ± 0.5			46.88 ± 0.95
	Bn	99.48 ± 0.57	13.48 ± 0.25	0.56 ± 0.06	59.14 ± 0.41								26.31 ± 0.09	12.05 ± 0.17	0.47 ± 0.05	46.48 ± 0.19							40.99 ± 0.18	
	Vsk	No data																						
	Au-Ag	100.79 ± 1.1	0.53 ± 0.17	0.53 ± 0.16	1.86 ± 0.3	70.13 ± 1.85	20.43 ± 0.96		7.32 ± 0.79					1.43 ± 0.44	1.36 ± 0.41	4.41 ± 0.67	53.8 ± 1.49	28.61 ± 1.38		10.39 ± 1.11				
	Cwl	No data																						

Таблица 5.1.11. Состав фаз сульфидно-металлоидной жидкости L_{SM}, расположенной внутри зоны IV (продолжение).

g	Фаза	Сумма	Fe	Ni	Cu	Au	Ag	Pt	Pd	Pb	Bi	Sb	S	Fe	Ni	Cu	Au	Ag	Pt	Pd	Pb	Bi	Sb	S
		мас. %												ат. %										
0.9	Pn"	100.96 ± 0.14	13.34 ± 0.1	50.03 ± 0.12	4.36 ± 0.04								33.24 ± 0.07	10.88 ± 0.1	38.8 ± 0.04	3.12 ± 0.03								47.2 ± 0.03
	Sulfosalt	104.22 ± 0.69	0.42 ± 0.03	0.63 ± 0.09	1.23 ± 0.13		1.13 ± 0.19	1.34 ± 0.12	39.04 ± 0.2	39.67 ± 1.09	13.62 ± 0.85		7.6 ± 0.14	0.83 ± 0.06	1.17 ± 0.16	2.12 ± 0.22		0.69 ± 0.64	0.75 ± 0.07	40.27 ± 0.32	21.01 ± 0.49	7.15 ± 0.49		26 ± 0.4
	Stpdn	104.57 ± 0.28	0.99 ± 0.11	1.15 ± 0.25	1.39 ± 0.19			0.58 ± 0.09	69.58 ± 0.31			30.82 ± 0.15		1.83 ± 0.2	2.02 ± 0.44	2.25 ± 0.31			0.31 ± 0.05	67.36 ± 0.27			26.08 ± 0.18	0.15 ± 0.31
	Gn	102.96	1.49	0.36	5.49					82.37			13.25	2.87	0.66	9.29					42.75			44.43
	Bn	99.54 ± 0.32	13.86 ± 0.25		59 ± 0.3								26.67 ± 0.12	12.36 ± 0.21		46.23 ± 0.19							41.41 ± 0.22	
	Vsk	No data																						
	Au-Ag	105.22 ± 0.28	1 ± 0.08	0.74 ± 0.01	3.16 ± 0.15	71.63 ± 0.28	22.2 ± 0.59		6.51 ± 0.3					2.52 ± 0.19	1.77 ± 0.02	6.98 ± 0.28	51.17 ± 0.58	28.95 ± 0.56		8.6 ± 0.47				
	Cwl	No data																						
0.97	Pn"	100.61 ± 0.17	13.5 ± 0.16	51.95 ± 0.09	1.07 ± 0.1								34.08 ± 0.18	10.96 ± 0.14	40.1 ± 0.06	0.76 ± 0.07								48.17 ± 0.15
	Sulfosalt	102.75 ± 1.61	0.57 ± 0.22	0.68 ± 0.22	1.12 ± 0.35		1.15 ± 0.26	1.26 ± 0.29	39.12 ± 0.44	30.78 ± 8.45	21.12 ± 7.7		7.58 ± 0.11	1.12 ± 0.42	1.29 ± 0.4	1.95 ± 0.58		0.53 ± 0.63	0.71 ± 0.16	40.67 ± 0.78	16.42 ± 4.49	11.18 ± 4.09		26.14 ± 0.49
	Stpdn	100.25 ± 1.69	0.8 ± 0.13	0.39 ± 0.08	1.06 ± 0.04				67.89 ± 0.62			30.01 ± 0.83		1.54 ± 0.23	0.72 ± 0.17	1.79 ± 0.02				68.93 ± 0.82			26.62 ± 0.18	0.4 ± 0.56
	Gn	100.68 ± 0.61	0.72 ± 0.27	0.4 ± 0.03	2.03 ± 0.22					84.37 ± 0.74			13.24 ± 0.18	1.48 ± 0.57	0.62 ± 0.35	3.66 ± 0.38					46.79 ± 0.48			47.45 ± 0.43
	Bn	99.16 ± 0.51	14.76 ± 0.13		57.68 ± 0.36								26.73 ± 0.26	13.18 ± 0.07		45.26 ± 0.29								41.56 ± 0.22
	Vsk	No data																						
	Au-Ag	102.32 ± 1.28	0.95 ± 0.33		2.77 ± 0.67	68.69 ± 3.61	22.75 ± 3.8		7 ± 1.02					2.48 ± 0.88	0.4 ± 0.7	6.3 ± 1.28	50.71 ± 4.01	30.54 ± 4.15		9.57 ± 1.57				
	Cwl	No data																						
1	Pn"	100.23 ± 0.5	13.57 ± 0.23	51.66 ± 0.13	1.15 ± 0.51								33.85 ± 0.25	11.06 ± 0.17	40.06 ± 0.21	0.82 ± 0.37								48.06 ± 0.31
	Sulfosalt	102.11 ± 1.58	0.97 ± 0.21	1.3 ± 0.47	1.64 ± 0.32			1.9 ± 0.08	37.8 ± 0.58	24.92 ± 9.9	26.64 ± 9.97		7.57 ± 0.19	1.89 ± 0.39	2.42 ± 0.84	2.82 ± 0.51			0.7 ± 0.55	39.03 ± 1.49	13.3 ± 5.58	13.91 ± 4.98		25.93 ± 0.29
	Stpdn	No data																						
	Gn	99.97 ± 4.14	5.75 ± 6.2	7.64 ± 10.25	4.01 ± 2.22					65.99 ± 27.29			16.58 ± 4.47	8 ± 7.49	9.67 ± 12.63	5.35 ± 1.53					31.14 ± 20.67			45.83 ± 0.98
	Bn	98.68 ± 0.23	13.31 ± 0.57	0.73 ± 0.11	58.72 ± 0.75								25.93 ± 0.28	12.01 ± 0.49	0.62 ± 0.09	46.59 ± 0.71								40.77 ± 0.32
	Vsk	No data																						
	Au-Ag	100.04 ± 1.16	1.19 ± 0.35	1.29 ± 0.69	1.71 ± 0.03	67.36 ± 0.95	22.35 ± 0.73		6.16 ± 0.05					3.12 ± 0.85	3.23 ± 1.67	3.98 ± 0.15	50.51 ± 0.42	30.61 ± 1.68		8.55 ± 0.26				

5.1.3. Химическая зональность

Экспериментальные данные представлены в табл.5.1.12. В ней приведены усредненный состав слитка, состав сульфидного расплава и значения усредненных коэффициентов распределения между слитком и расплавом в зависимости от g .

Полученные данные показали, что направленная кристаллизация расплава осуществлялась в четыре стадии, соответствующие четырем первичным зонам слитка.

В зоне I ($0 \leq g \leq 0,06$) кристаллизуется слиток, усредненный состав которого $\text{Fe}_{36,7}\text{Ni}_{5,9}\text{Cu}_{5,2}\text{Co}_{0,3}\text{S}_{51,9}$ соответствует богатому Fe моносльфидному твердому раствору с примесью Cu и слабо меняется в процессе кристаллизации. Видно, что при кристаллизации Fe и Ni преимущественно переходят в твердый раствор ($\kappa_{\text{Fe}}, \kappa_{\text{Ni}} > 1$), а Cu оттесняется в расплав ($\kappa_{\text{Cu}} < 1$). Сера она имеет слабо выраженную тенденцию концентрироваться в твердом слитке ($\kappa_{\text{S}} = 1,06$). Размер зоны мал, но она отличается по составу от зоны II.

В зоне II ($0,06 \leq g \leq 0,28$) кристаллизуется слиток усредненного состава $\text{Fe}_{36,7-32,5}\text{Ni}_{5,8-4,8}\text{Cu}_{5,5-12,1}\text{S}_{51,8-50,4}$, в котором падает содержание Fe, Ni и S, но резко возрастает содержание Cu. При кристаллизации Fe, Ni и Co преимущественно переходят в твердую фазу, Cu накапливается в расплаве ($\kappa_{\text{Cu}} = 0,3-0,5$). Коэффициент распределения серы κ_{S} близок к 1.

Зона III ($0,28 \leq g \leq 0,43$) отличается по составу от зоны II. В ней из расплава выделяется фаза усредненного состава $\text{Fe}_{26,3-23,0}\text{Ni}_{3,8-4,1}\text{Cu}_{20,6-24,9}\text{S}_{48,5-47,6}$. По сравнению с зоной II эта фаза резко обогащается Cu и обедняется Fe и S. Коэффициенты распределения всех компонентов близки к 1.

Зона IV занимает большую часть слитка ($0,45 \leq g \leq 1,0$). Его усредненный состав $\text{Fe}_{23,6}\text{Ni}_{3,5}\text{Cu}_{24,7}\text{S}_{47,6}$ соответствует Ni-содержащему ISS. При кристаллизации расплав обогащается Ni и S и обедняется Cu и Fe. Коэффициент распределения Fe близок к 1.

Приведенные выше результаты отражают изменение состава расплава и твердого слитка при направленной кристаллизации. Хотя это упрощенная картина процесса, но она отчетливо демонстрирует общие закономерности кристаллизации зонального образца.

Таблица 5.1.12. Средние концентрации компонентов в слитке и расплаве и усредненные коэффициенты распределения компонентов между слитком и расплавом.

<i>g</i>	Состав слитка, ат. %						Состав расплава L, ат. %						K слиток/L					
	Fe	Ni	Cu	S	Co	Ag	Fe	Ni	Cu	S	Co	Ag	Fe	Ni	Cu	S	Co	Ag
Зона I, $0 \leq g \leq 0,06$																		
0,004	36,32	5,90	5,64	51,91	0,15	0,05	26,37	4,33	19,67	49,22	0,05	0,35	1,38	1,36	0,29	1,05	3,14	0,14
0,01	36,93	5,94	4,85	52,00	0,26	0,00	26,32	4,32	19,75	49,21	0,05	0,36	1,40	1,37	0,25	1,06	5,65	0,00
0,03	36,72	5,82	5,49	51,79	0,19	0,00	26,13	4,29	20,00	49,16	0,04	0,36	1,40	1,36	0,27	1,05	4,19	0,00
0,04	36,82	6,03	4,90	51,97	0,28	0,00	25,99	4,27	20,20	49,13	0,04	0,37	1,42	1,41	0,24	1,06	6,88	0,00
Зона II, $0,06 \leq g \leq 0,28$																		
0,09	36,72	5,82	5,49	51,79	0,19	0,00	25,43	4,19	20,97	48,99	0,03	0,39	1,44	1,39	0,26	1,06	5,51	0,00
0,16	35,38	5,54	7,36	51,50	0,20	0,00	24,55	4,07	22,17	48,76	0,02	0,42	1,44	1,36	0,33	1,06	10,16	0,00
0,24	32,53	4,79	12,06	50,39	0,07	0,05	23,73	4,00	23,21	48,59	0,01	0,46	1,37	1,20	0,52	1,04	5,40	0,11
Зона III, $0,28 \leq g \leq 0,45$																		
0,31	26,32	4,07	20,55	48,53		0,29	23,44	3,99	23,50	48,59		0,48	1,12	1,02	0,87	1,00		0,60
0,38	23,05	3,80	24,88	47,59		0,37	23,48	4,01	23,34	48,69		0,49	0,98	0,95	1,07	0,98		0,76
Зона IV, $0,43 \leq g \leq 1$																		
0,46	23,61	3,42	25,08	47,53		0,37	23,46	4,09	23,09	48,86		0,51	1,01	0,83	1,09	0,74		0,74
0,54	23,44	3,60	24,88	47,70		0,38	23,46	4,17	22,79	49,05		0,53	1,00	0,86	1,09	0,73		0,73
0,61	23,33	3,70	24,93	47,64		0,41	23,49	4,26	22,38	49,32		0,55	0,99	0,87	1,11	0,75		0,75
0,68	23,62	3,41	24,54	47,72		0,38	23,44	4,47	21,84	49,66		0,59	1,01	0,76	1,12	0,64		0,64
0,76	23,82	3,41	24,57	47,59		0,37	23,30	4,79	21,00	50,26		0,65	1,02	0,71	1,17	0,57		0,57
0,83	24,06	3,35	24,37	47,75		0,33	22,95	5,43	19,47	51,35		0,80	1,05	0,62	1,25	0,42		0,42

Для построения кривых распределения компонентов необходимо определить средний состав первичных фаз. Эти данные и рассчитанные значения коэффициентов распределения между твердой фазой и расплавом в зависимости от доли закристаллизовавшегося расплава g приведены в таблице 5.1.13. Кривые распределения Cu, Fe, Ni и S в образце показаны на рисунке 5.1.11, там же изображена кривая изменения состава расплава при кристаллизации. На рисунке 5.1.12 приведены значения k – коэффициентов распределения Cu, Fe, Ni и S между первичными фазами и расплавом. Видно, что при кристаллизации MSS Fe, Ni и S ($k > 1$) преимущественно переходят в твердый раствор, а Cu оттесняется в расплав. При кристаллизации ISS₁ в зоне II в твердый раствор переходит больше железа и серы, и меньше меди и никеля, чем при кристаллизации ISS₂ в зонах III и IV.

Усредненный SEM/EDS анализ MSS из зон I и II показал, что примесь Co (~0,3 ат.%) растворяется в его матрице (табл. 5.1.13). Изменение содержания примеси Co показано на рисунке 5.1.14а. Коэффициенты распределения кобальта, вычисленные как отношение концентраций примеси в матрице MSS и сульфидном расплаве L $k_{Co} (MSS/L)$, изменяются в процессе кристаллизации в пределах $5,6 \div 7,06$ в зоне I и $9,0 \div 26,0$ в зоне II (табл. 5.1.13), что говорит о накоплении кобальта преимущественно в твердой фазе. Содержание в MSS остальных примесей находится ниже предела их обнаружения.

При кристаллизации ISS₁ в зоне III и ISS₂ в зоне IV в матрицах промежуточных твердых растворов обнаружено присутствие 0,2-0,4 ат. % Ag (табл. 5.1.13). Изменение содержания примеси Ag показано на рис. 5.1.13б. Примесь Ag накапливается в расплаве, т.к. коэффициенты распределения k_{Ag} между твердыми фазами и расплавом < 1 (табл. 5.1.13). Содержание остальных примесей в этих твердых растворах ниже предела обнаружения.

Таблица. 5.1.13. Состав твердых фаз (MSS, ISS₁, ISS₂) и рассчитанные значения коэффициентов распределения между этими фазами и расплавом

g	MSS, at. %					ISS, at. %					K MSS/L					K ISS/L				
	Fe	Ni	Cu	S	Co	Fe	Ni	Cu	S	Ag	Fe	Ni	Cu	S	Co	Fe	Ni	Cu	S	Ag
Зона I, $0 \leq g \leq 0,06$																				
0,004	37,72	7,00	2,63	52,47	0,28						1,43	1,62	0,13	1,07	5,60					
0,01	38,09	6,89	2,33	52,44	0,33						1,45	1,59	0,12	1,07	6,55					
0,03	36,72	5,82	5,49	51,79	0,28						1,41	1,36	0,27	1,05	6,94					
0,04	36,82	6,03	4,90	51,97	0,28						1,42	1,41	0,24	1,06	7,06					
Зона II, $0,06 \leq g \leq 0,28$																				
0,09	36,50	6,02	5,35	52,02	0,27	30,19	2,01	17,90	49,78	DL	1,44	1,44	0,26	1,06	9,00	1,19	0,48	0,85	1,02	
0,16	36,51	6,25	5,17	51,85	0,35	29,89	2,05	18,01	49,78	DL	1,49	1,54	0,23	1,06	17,67	1,22	0,50	0,81	1,02	
0,24	36,39	6,57	5,34	51,58	0,26	26,81	2,27	22,14	48,50	0,17	1,53	1,64	0,23	1,06	26,00	1,13	0,57	0,95	1,00	0,37
Зона III, $0,28 \leq g \leq 0,43$																				
0,31	36,37	6,71	5,31	51,46	DL	24,04	3,50	24,00	47,91	0,35	1,35	1,35	0,53	1,03		1,03	0,88	1,02	0,99	0,73
0,38	36,33	6,91	5,30	51,31	DL	23,05	3,78	24,88	47,59	0,37	1,35	1,35	0,54	1,03		0,98	0,94	1,07	0,98	0,76
Зона IV, $0,43 \leq g \leq 1$																				
0,46						23,61	3,42	25,08	47,53	0,37						1,01	0,84	1,09	0,97	0,73
0,54						23,44	3,60	24,88	47,70	0,38						1,00	0,86	1,09	0,97	0,72
0,61						23,33	3,70	24,93	47,64	0,41						0,99	0,87	1,11	0,97	0,75
0,68						23,62	3,41	24,54	47,72	0,38						1,01	0,76	1,12	0,96	0,64
0,76						23,82	3,41	24,57	47,59	0,37						1,02	0,71	1,17	0,95	0,57
0,83						24,06	3,35	24,37	47,75	0,33						1,05	0,62	1,25	0,93	0,41

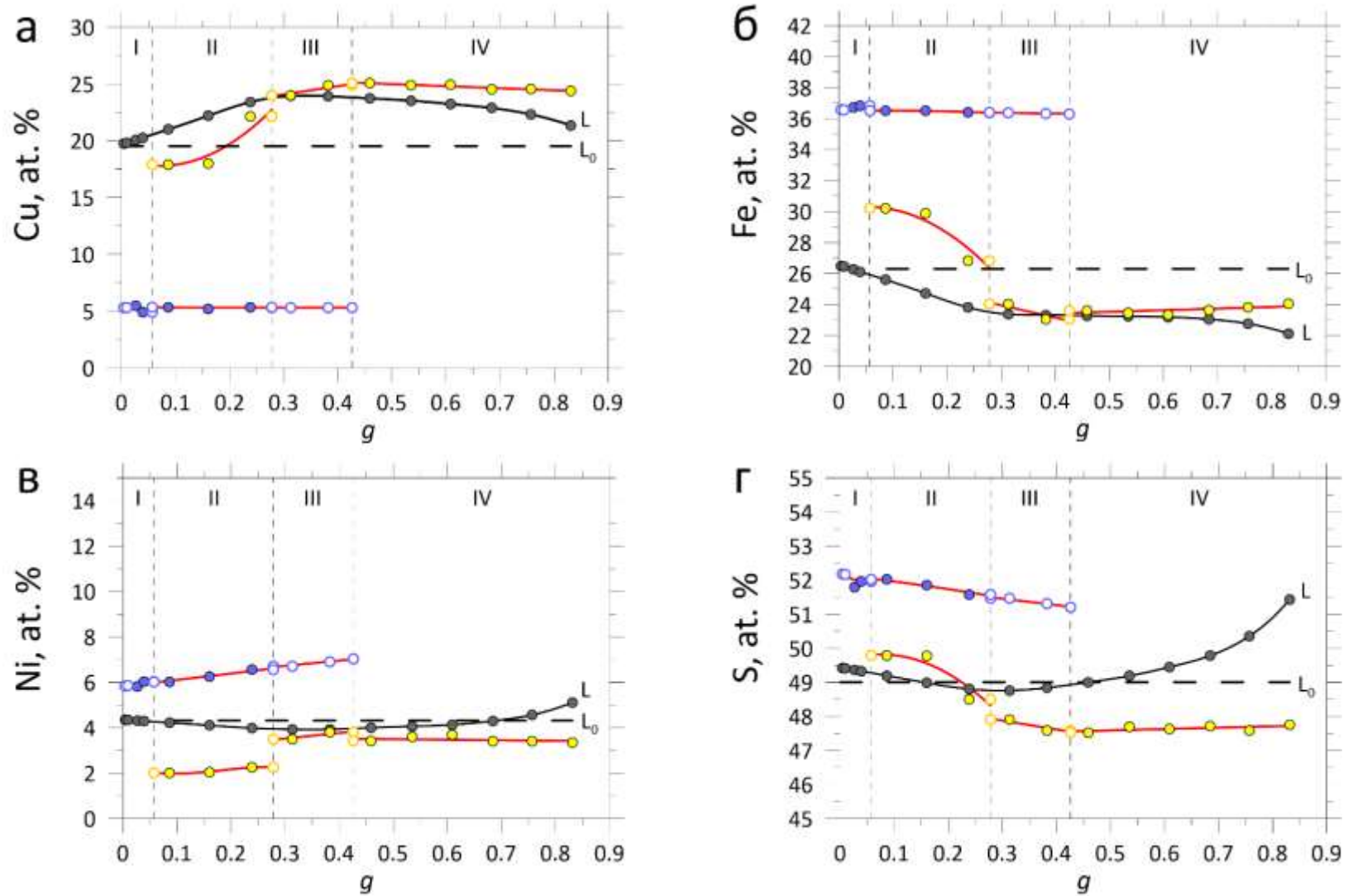


Рисунок 5.1.11. Кривые распределения элементов в твёрдых фазах по зонам слитка. а – Cu, б – Fe, в – Ni, г – S. L – рассчитанный состав расплава, L_0 – исходный состав расплава. Синие кружки – усредненный состав твёрдой фазы MSS, жёлтые кружки – валовый состав твёрдой фазы ISS. Красные линии – изменение состава твёрдой фазы в зависимости от g , чёрные линии – изменение состава расплава

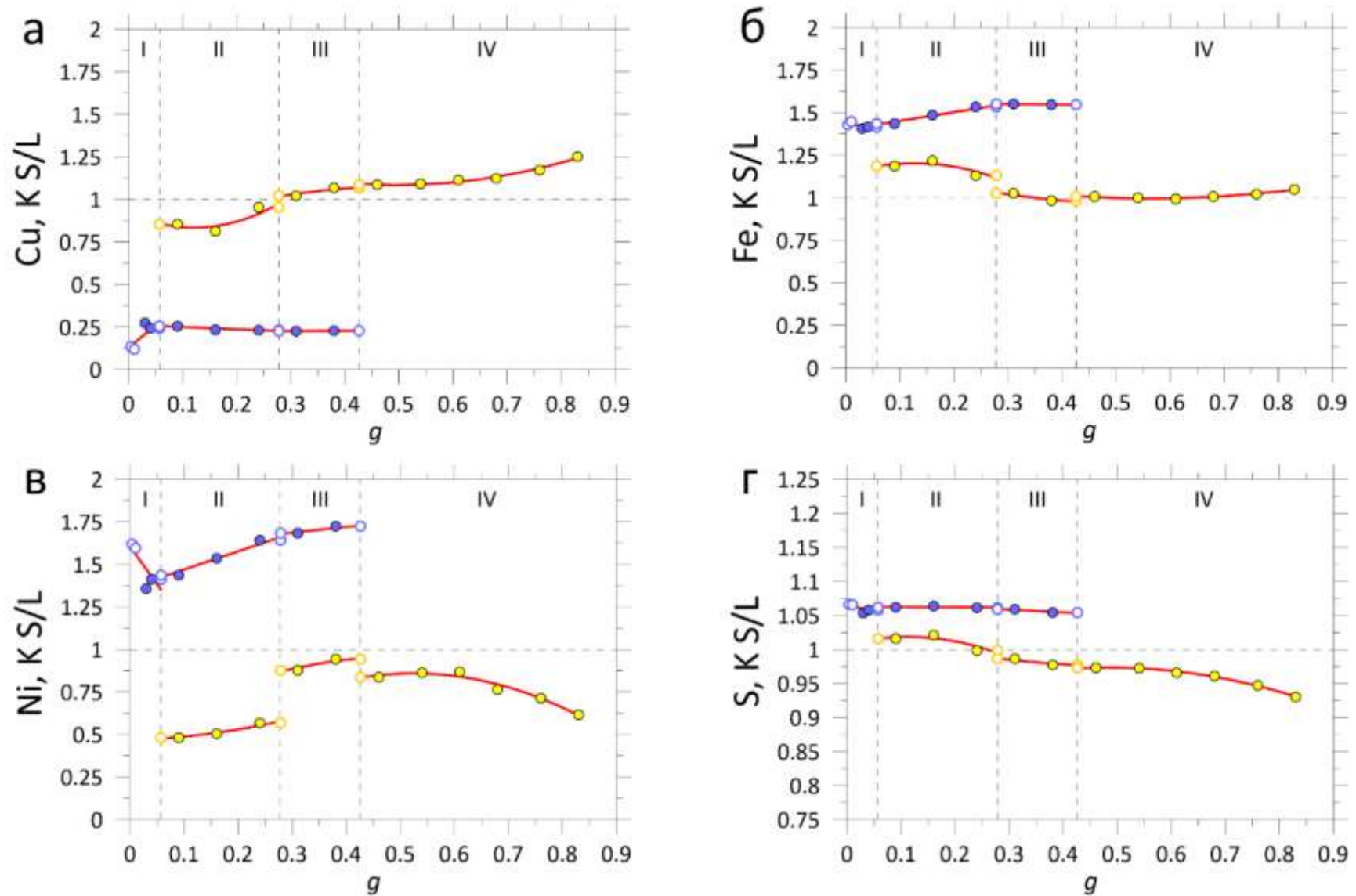


Рисунок 5.1.12. Коэффициенты распределения Cu, Fe, Ni S между твердой фазой и расплавом в зависимости от g . а – Cu, б – Fe, в – Ni, г – S.

Синие круги – $K_{MSS/L}$, жёлтые круги – $K_{ISS/L}$. Красные линии – тренды изменения K

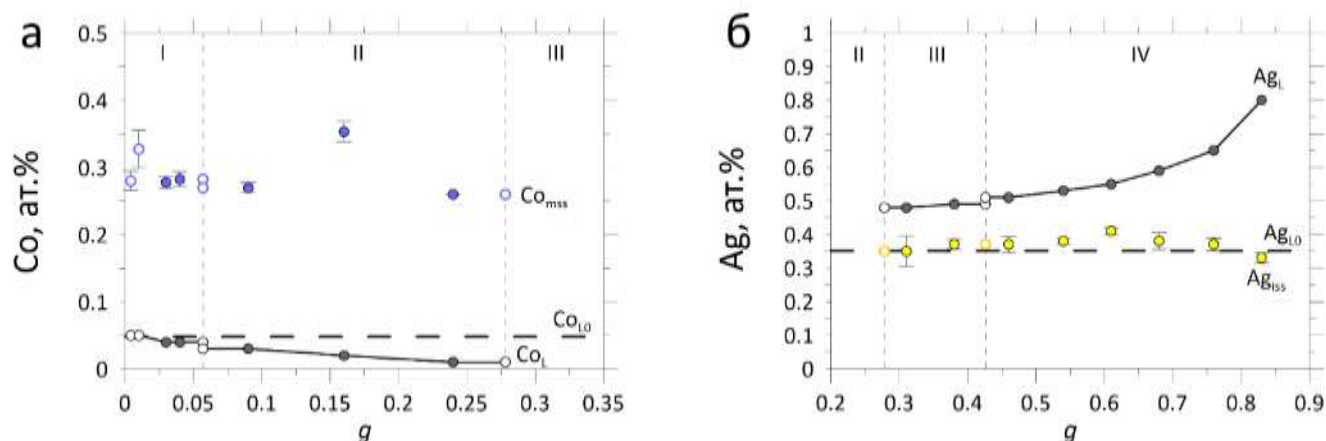


Рисунок 5.1.13. Кривые распределения: а – Co в MSS; б – Ag в ISS₁ и в ISS₂. Co_L и Ag_L – рассчитанные составы расплавов. Co_{L0} и Ag_{L0} – исходные составы расплавов.

5.1.4. Кристаллизация сульфидного расплава, субсолидусные преобразования фаз

Исследованный состав принадлежит области первичной кристаллизации моносульфидного твердого раствора, содержащего до ~ 5% Cu и до ~ 7% Ni. Поэтому начальная часть слитка представляет собой фракцию этого твердого раствора. Он начинает кристаллизоваться при температуре 1020°C по реакции $L \rightarrow Fe-MSS$. Из-за очень малой длины зоны I состав MSS и сульфидного расплава слабо изменяются.

На второй стадии процесса при достижении расплавом состава: Fe 25,5; Cu 21,2; Ni 4,2; S 50,1 ат. % из него кристаллизуется котектика Fe-MSS + ISS₁ по реакции $L \rightarrow MSS + ISS_1$. В зоне II образуется Fe-MSS, содержащий до 6,6 ат.% Ni и до 5,4 ат.% Cu и богатый железом и серой промежуточный твердый раствор ISS₁ с примесью около 2 ат.% Ni. При затвердевании котектики состав MSS изменяется слабо, а ISS₁ и сульфидный расплав обогащаются медью и обедняются Fe и S.

На третьей стадии процесса расплав с атомным отношением Fe / Cu = 1, Ni ~2, S 48,7 при температуре 980°C участвует в реакции $L \rightarrow MSS + ISS_2$. Сульфидный расплав при кристаллизации обогащается медью, в то время как изменение концентрации никеля в нем незначительно. Содержание примесей Ni и Cu в MSS имеет максимальное значение (около 7 и 5 ат.% соответственно). На границе зон II и III состав промежуточного твердого раствора изменяется скачком, состав ISS₂ существенно обогащен Ni и Cu и обеднен Fe и S по сравнению с ISS₁. В работе (Синякова и др, 2019а) было предположено, что фазы промежуточного твердого раствора могут обладать одинаковой структурой, а скачкообразное изменение состава было связано с его расслоением.

На последней стадии процесса при достижении расплавом состава: Fe 23,5; Cu 23,1; Ni 4,1; S 48,9 ат. % протекает реакция $L + MSS \rightarrow ISS_2$. Это означает, что траектория состава

расплава переходит в поле первичной кристаллизации ISS_2 . Такая ситуация возможна, если эвтектическая поверхность переходит в перитектическую (Косяков, Синякова, 2012). Поведение траектории изменения состава расплава при таком переходе описано в теоретической работе (Косяков, 1998).

Таким образом, последовательность формирования фаз при фракционной кристаллизации расплава выбранного состава имеет вид: $MSS / MSS + ISS_1 / MSS + ISS_2 / ISS_2$.

При охлаждении моносulfидного и промежуточных твердых растворов, выделившихся из расплава, до комнатной температуры, происходят твердофазные процессы, приводящие к изменению фазового состава образцов. В исследованных пробах мы фиксируем именно результат совместного действия процессов кристаллизации и процессов твердофазных превращений. Образец разделяется на четыре вторичные зоны, первая зона соответствует первой стадии процесса кристаллизации – выделению MSS , вторая зона соответствует второй стадии – кристаллизации котекии MSS и ISS_1 , третья зона соответствует третьей стадии – кристаллизации котекии MSS и ISS_2 , четвертая зона соответствует четвертой стадии кристаллизации, на которой выделяется ISS_2 .

Зона I занимает около 6 об. % слитка, т.е. размер зоны невелик. В матрице низкотемпературного MSS' присутствуют ламели кубанита. Процесс распада, очевидно, связан с уменьшением растворимости меди в MSS при понижении температуры. Вторичный кубанит также претерпевает распад при дальнейшем понижении температуры. Имеющиеся данные не позволяют описать процесс распада.

Зона II занимает около 22 об. % слитка. Она соответствует распаду котектического участка слитка $MSS + ISS_1$ с высоким содержанием MSS . Матрица образована из низкотемпературного MSS' , который содержит ламели кубанита и выделения пентландита на границах MSS / ISS_1 . Распад протекает также, как в зоне I, а при дальнейшем охлаждении образуется пентландит, вероятно по реакции $MSS' + ISS_1 = Fe-Pn'$. В матрице MSS распределены крупные зерна ISS_1 , количество которых постепенно растет вдоль этой зоны. Зерна ISS_1 распались на смесь фаз: низкотемпературный Iss'' + кубанит + пентландитоподобная фаза ($Ag-Pn'$). Процесс распада является ступенчатым и, возможно, связан с уменьшением растворимости меди и никеля в Iss'' при понижении температуры.

Зона III занимает около 17 об. % слитка. Она соответствует распаду котектического участка слитка $MSS + ISS_2$ с небольшим содержанием MSS и резко возрастающим к концу зоны содержанием ISS_2 . Микроструктура и продукты распада MSS аналогичны зоне II, а обогащенный медью ISS_2 распадается с образованием двух близких по составу фаз – пугоранитоподобной $Fe_{25.2}Ni_{0.7}Cu_{24.6}S_{49.6}$, которая при дальнейшем охлаждении не распадается, и промежуточного

твердого раствора $\text{Fe}_{25.35}\text{Ni}_{1.56}\text{Cu}_{24.81}\text{Ag}_{0.46}\text{S}_{47.83}$, который при дальнейшем понижении температуры ступенчато распадается на $\text{Fe}_{25.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Cu}_{25.3}\text{S}_{48.2}$ (низкотемпературный ISS'' , по составу близкий к никелистому пугораниту), и пентландитоподобную фазу $\text{Ag-Pn}''$ $\text{Fe}_{28.0\pm}\text{Ni}_{8.8\pm0.7}\text{Cu}_{12.4\pm1.1}\text{Ag}_{3.8\pm0.3}\text{S}_{47.1\pm0.1}$.

Зона IV занимает около 55 об. % слитка, т.е. имеет наибольшую протяженность. Соответствует распаду ISS_2 . Распад протекает также, как в зоне III, но в нем присутствует еще борнит. Имеющиеся данные не позволяют описать процесс распада. Однако, очевиден ступенчатый характер распада с определенной последовательностью появления новых фаз.

Таким образом, вторичная минеральная зональность, образованная при субсолидусных превращениях первичных фаз, имеет вид: $\text{MSS}' + \text{Cbn}' / \text{MSS}' + \text{Cbn}' + \text{Fe-Pn}' / \text{MSS}' + \text{Put} + \text{Fe-Pn}' // \text{Put} + \text{Fe-Pn}'$

5.1.5. Кристаллизация L_{SM} расплава, субсолидусные преобразования фаз

В матрице ISS_2 в зонах III и IV присутствует большое количество каплевидных анклавов, представленных сростаниями фаз, заметно отличающихся от вмещающих сульфидов. Согласно полученным данным, большинство этих включений имеет оболочку из борнита $\text{Fe}_{11.43\pm0.64}\text{Cu}_{47.20\pm0.81}\text{Ni}_{0.77\pm0.31}\text{S}_{40.60\pm0.32}$ (Bn). Часто из оболочек в матрицу пугоранитоподобной фазы выходят тонкие прямолинейные нитеобразные кристаллы Bn. Борнит присутствует и внутри этих включений, часто образуя эвтектоидные сростания с галенитом PbS (Gn). Галенит растворяет до 2 ат.% Fe, Ni и до 2 ат.% Cu. Второй основной фазой во включениях являются шаровидные, овальные и скелетные со глаженными краями образования пентландитоподобной богатой Ni фазы с примесью Cu $(\text{Ni,Fe,Cu})_{8.9}\text{S}_{8.1}$ (атомное отношение Ni / Fe около 3.6, Cu около 1 ат. %) (Pn''). Эта фаза неустойчива и при понижении температуры распадается на тонкодисперсную смесь не установленных фаз размером $<1 \mu\text{m}$. В тесных сростаниях с этими фазами обнаружены микровключения Au-Ag сплавов, самородного Ag, высокоцита $(\text{Pd,Ni})\text{S}$, стибипалладинита $(\text{Pd}_{5+x}\text{Sb}_{2-x}, \text{Stpdn})$, колдвеллита $(\text{Pd}_3\text{Ag}_2\text{S}, \text{Cwl})$ и неназванная свинцово-висмутовая сульфосоли палладия ("sulfosalt").

Носителями палладия в многофазных включениях являются фазы: Pd_5Sb_2 , $(\text{Pd,Ni})\text{S}$ и свинцово-висмутовая сульфосоли палладия. Идеальная формула стибипалладинита $\text{Pd}_{5+x}\text{Sb}_{2-x}$. В образце ее вытянутые кристаллы содержат примеси до 2-3 ат.% Fe, Ni и Cu. Высоцкит по составу несколько обеднен S по отношению к стехиометрии $(\text{Pd,Ni})\text{S}$ и содержит до 8 ат.% Ni, 1-2 ат.% Pt и Ag. Он образует хорошо ограненные кристаллы. Наиболее распространена свинцово-висмутовая сульфосоли палладия ("sulfosalt"). Она выделяется в виде ограненных кристаллов и

зерен и имеет состав, более обогащенный висмутом по сравнению со свинцом. Содержание в ней палладия и серы постоянное (около 40 ат.% Pd и около 26 ат.% S), а содержание Bi и Pb изменяется в пределах от 15 до 19 ат.% Bi и от 8 до 12 ат.% Pb. Кроме того, в ней присутствуют примеси Fe, Ni и Cu на уровне первых ат.% и до 1 ат.% Ag. Экспериментальные данные по составу и условиям образования этой фазы отсутствуют, т.к. нет данных по фазовой диаграмме четверной системы Pd-Bi-Pb-S.

Золото концентрируется в Au-Ag-Pd сплаве. Встречается в виде зерен в матрице Pb-Bi сульфосоли палладия. Анализ показал, что его сплав имеет состав: 51-54 ат. % Au, 26-29 ат. % Ag, 8-10 ат. % Pd. Дополнительно обнаружены примеси (ат. %): 1-6 Ni, 1-4 Fe, 4-7 Cu. Эти результаты согласуются с диаграммами состояния бинарных систем Au-Ag, Au-Pd, Au-Cu и тройных систем Au-Ag-Cu, Ag-Au-Fe, на фазовых диаграммах которых при высоких температурах присутствуют широкие области твердых растворов на основе этих компонентов (Massalski, 1990; и др).

Серебро образует два собственных минерала - самородное Ag и колдвеллит ($\text{Pd}_3\text{Ag}_2\text{S}$). Самородное Ag является распространенным минералом серебра. Образует каймы вокруг зерен Pb-Bi сульфосоли палладия, галенита PbS и высокоцита. Его зерна неправильной формы находятся в сростаниях с Pd-микрофазами. Анализ показал, что в Ag растворяется ~ 4 ат.% Cu и ~ 1.5 ат. % Fe.

Колдвеллит с идеальной формулой ($\text{Pd}_3\text{Ag}_2\text{S}$) концентрирует палладий и серебро. Его реальный состав (ат.%): Pd=42%, Ag=29, S=20, примеси – Cu=4, Fe=1, Ni=2. Обнаружен в виде прорастаний (ламелей?) в высокоците.

Отметим, что почти во всех каплевидных включениях присутствуют фазы, содержащие основные и примесные элементы: Cu, Fe, Ni, S, Pb, Bi, Pd, Ag, Au. Мы определили средний химический состав 26 таких включений в образцах при g 0,31, 0,38, 0,46, 0,54, 0,61, 0,68, 0,76, 0,83 и 0,90 (по 3 включения для каждого образца) и не выявили тенденцию к изменению их состава в пределах ошибки измерения (ат. %): Cu=24,61±2,27; Fe=14,90±0,83; Ni=14,53±2,24; S= 43,00±0,63; Pb=0,95±0,52; Ag=1,10±0,06; Bi=0,26±0,26; Pd=0,54±0,52; Pt=0,11±0,06. Включения содержат серу, богаты Cu, обеднены по отношению к ней Fe и Ni (их атомное отношение равно 1). В них концентрируются примеси, больше всего Pb и Ag, а также из обнаруженных Bi, Sb, Pd и Pt. Кроме того, в них присутствуют небольшие количества Bi, Pd и Pt, хотя ошибка их определения велика. Судя по фазовому составу включений, средний химический состав должен включать также Au, Sb, однако их содержание меньше пределов определения методом SEM/EDS. Таким образом, отнесем средний состав включений к упрощенной подсистеме Cu(Fe, Ni)– S(Pb, Bi, Sb) – ЭПГ(Ag,Au).

Температура кристаллизации материнского сульфидного расплава, при охлаждении которого впервые обнаружены свидетельства его расслаивания на сульфидный расплав и расплав подсистемы Cu(Fe, Ni)–S(Pb, Bi, Sb) – ЭПГ(Ag, Au) составляет 980°C. Для определения условий появления капель расплава, содержащего микропримеси был проведен термический анализ образца этого состава. На термограммах нагрева и охлаждения регистрируются низкотемпературные эффекты при температуре 560°C, т.е. ниже температуры солидуса на 420°C. Это дает основание говорить о резком снижении температуры существования последних капель этого расплава, из которого в конечном счете кристаллизуются описанные выше фазы.

Большинство микровключений имеет вид затвердевших прослоек между зернами продуктов распада промежуточного твердого раствора ISS_2 , что хорошо видно на обзорных микрофотографиях зон II и IV. Присутствие таких включений может свидетельствовать об образовании у фронта кристаллизации капель расплава подсистемы Cu(Fe, Ni)–S(Pb, Bi, Sb) – ЭПГ(Ag, Au) внутри сульфидной жидкости, последующего их захвата фронтом кристаллизации и затвердевания при дальнейшем понижении температуры. При этом образуются включения, которые образованы из сульфидов основных металлов и примесей благородных металлов и сульфосолей.

Эта гипотеза подтверждается следующими литературными данными.

Во-первых, существует расслаивание расплава в бинарных, а также ограниченного числа тройных и четверных систем с участием Te, As, Bi, Sb (TABS) и благородных металлов (Hoffman, MacLean, 1976; Massalski, 1990; Makovicky, 2002; Vymazalova, 2015; Evstigneeva et al., 2019). Например, в системе Ag-Te вершина купола расслаивания расплава на жидкости, обогащенные металлом и теллуром, соответствует ~ 1130°C. Кристаллизация заканчивается при температуре солидуса 870 °C (Massalski, 1990). Эти данные показывают, что образование капель не связано с процессом кристаллизации.

В-вторых, важную информацию получил Helmy с соавторами, который исследовал фазовые соотношения в сульфидных системах Fe–Ni–Cu–S–Pd–Pt–Te (Helmy et al., 2007), Fe–Cu–S–Se–As–Sb–Te или Bi (Helmy et al., 2010), Fe–Ni–Cu–Pt–Pd–As–S (Helmy et al., 2013), Fe–Cu–Pt–As–S (Helmy et al., 2013), Fe–Ni–Cu–S–(Pd, Pt, Bi, Sb) (Helmy, Botcharnikov, 2020), полученных традиционным методом синтеза и последующего отжига. По результатам исследований образцов, отожженных в широком интервале температур, были обнаружены свидетельства расслаивания материнского расплава на сульфидный и Pt-Pd-TABS расплав. Авторы связывают образование минералов благородных металлов с затвердеванием остаточного расплава, находящегося в пустотах между кристаллитами основных сульфидных фаз, на финишной стадии

кристаллизации сульфидного расплава (Barnes et al., 2006; Holwell, McDonald, 2007, 2010; Helmy et al., 2007, 2010; Dare et al., 2014; Helmy, Botcharnikov, 2020).

В-третьих, возможное влияние микроколичеств Pd на ход кристаллизации Fe-Ni-сульфидных расплавов показано в (Sinyakova et al., 2001). В образцах псевдобинарного разреза $\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.49-x}\text{S}_{0.51}$ добавкой примеси Pd после отжига при температурах 900 °C и 800 °C обнаружена обогащенная этой примесью жидкость в матрице моносульфидного твердого раствора. По данным ДТА последние капли обогащенного Pd и Ni сульфидного расплава, из которого в конечном счете кристаллизуется Pd-пентландит, Pd_{16}S_7 и фаза типа Pd-содержащий хизлевудит, существуют ниже температуры солидуса изученного разреза на 450-500°C.

В-четвертых, прямые эксперименты по фракционной кристаллизации многокомпонентных сульфидных расплавов (Fe-Ni-Cu-S-(Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au, Ag, As, Co) (Синякова, Косяков, 2012), Fe-Cu-S-(Pt, Pd, Au, As, Bi, Te, Sn), Fe-Ni-Cu-S-(Pt, Pd, Rh, Ru, Ag, Au, Se, Te, Bi, Sb, Sn, As) (Дистлер и др., 2014; Sinyakova et al., 2016), Fe-Ni-Cu-S-(Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Ag, Au, Te) (Синякова и др., 2019a), Fe-Cu-S-(Ag, Pd, Ru, Rh, Au, Pt) (Sinyakova et al., 2019) подтвердили расслаивание материнского расплава на сульфидный и металлоидный расплав, содержащий халькофильные и благородные элементы, в виде глобул последнего в матрицах кубанита и промежуточного твердого раствора. Было показано, что образование этих глобул в сульфидном расплаве происходит после окончания кристаллизации пирротина. Кроме того, установлено, что капли металлоидной жидкости распределены однородно в матрицах железо-медных сульфидов. Поэтому затвердевание капель, выделившихся в начале кристаллизации, может протекать одновременно с кристаллизацией более поздних фракций сульфидного расплава с образованием ISS. Таким образом, в этих экспериментах показано, что образование микрофаз благородных металлов нельзя рассматривать как заключительный этап фракционной кристаллизации многокомпонентных сульфидных расплавов. В нашем эксперименте капли застывшей жидкости, содержащей благородные и халькофильные элементы, также однородно распределены в матрице ISS_2 , что подтверждает высказанное предположение.

На основании данных о направленной кристаллизации многокомпонентных расплавов разного состава по макро- и микрокомпонентам установлен сложный характер расслаивания материнских сульфидных расплава с образованием капель металлоидной жидкости разного состава. Например, экспериментальные данные, полученные в (Синякова и др., 2019б), свидетельствуют об одновременном выделении двух типов жидкостей при охлаждении сульфидного расплава. Одна из них образуется в подсистеме (Pd, Au, Ag) – (Bi, Sb, Te), а вторая – в подсистеме Cu – (S, Bi, Sb, Te). При кристаллизации расплава первого типа образуется эвтектоидная структура с матрицей из твердого раствора $\text{Pd}(\text{Bi}, \text{Sb})_x\text{Te}_{1-x}$ и кристаллитами Au с

примесями Ag, Cu, Pd. Затвердевание расплава второго типа происходит с образованием сульфоселей с включениями Au, Ag₂Te и Bi. Поведение расплава подсистемы Cu(Fe, Ni)–S(Pb, Bi, Sb) – ЭПГ(Ag, Au) в нашем эксперименте близко к поведению расплава второго типа.

5.1.6. Схема эволюции фазового состава слитка при фракционной кристаллизации

В настоящей работе для экспериментального моделирования процесса фракционной кристаллизации богатого медью сульфидного расплава системы Cu-Fe-Ni-S с примесями благородных металлов и геохимически значимых неметаллических элементов был использован метод квазиравновесной направленной кристаллизации. В отличие от традиционных подходов, основанных на обобщении геохимических данных и экспериментальных исследованиях фазовых соотношений в системе Cu–Fe–Ni–S–(микропримеси) методом изучения отдельных закаленных образцов, мы изучили непрерывный процесс фракционирования макро- и микроэлементов в координатах времени и температуры. Временная эволюция связана с непрерывным изменением состава расплава в процессе фракционной кристаллизации. При этом изменяется и температура кристаллизации, но основной результат эволюции обусловлен строением равновесной фазовой диаграммы многокомпонентной системы, составом сульфидного расплава и расположением пути кристаллизации на поверхности ликвидуса. Но распределение примесей обусловлено более сложными механизмами. Температурная эволюция является следствием протекания субсолидусных фазовых процессов при охлаждении закристаллизованного образца. Эти процессы локализованы по длине образца и являются характерными для каждой зоны.

Результаты настоящей работы показали возможность реализации сложного процесса фракционной кристаллизации и позволили определить эволюцию макро- и микрофазового состава образца. Схема такой эволюции приведена на рис. 5.3.4. Она показывает как особенности первичной зональности, т.е. последовательности выделения макро- и микрофаз при кристаллизации расплава, так и субсолидусных процессов в каждой из зон. Эти процессы приводят к формированию вторичной основной и примесной зональности, которую мы можем сравнить с зональностью реальных руд.

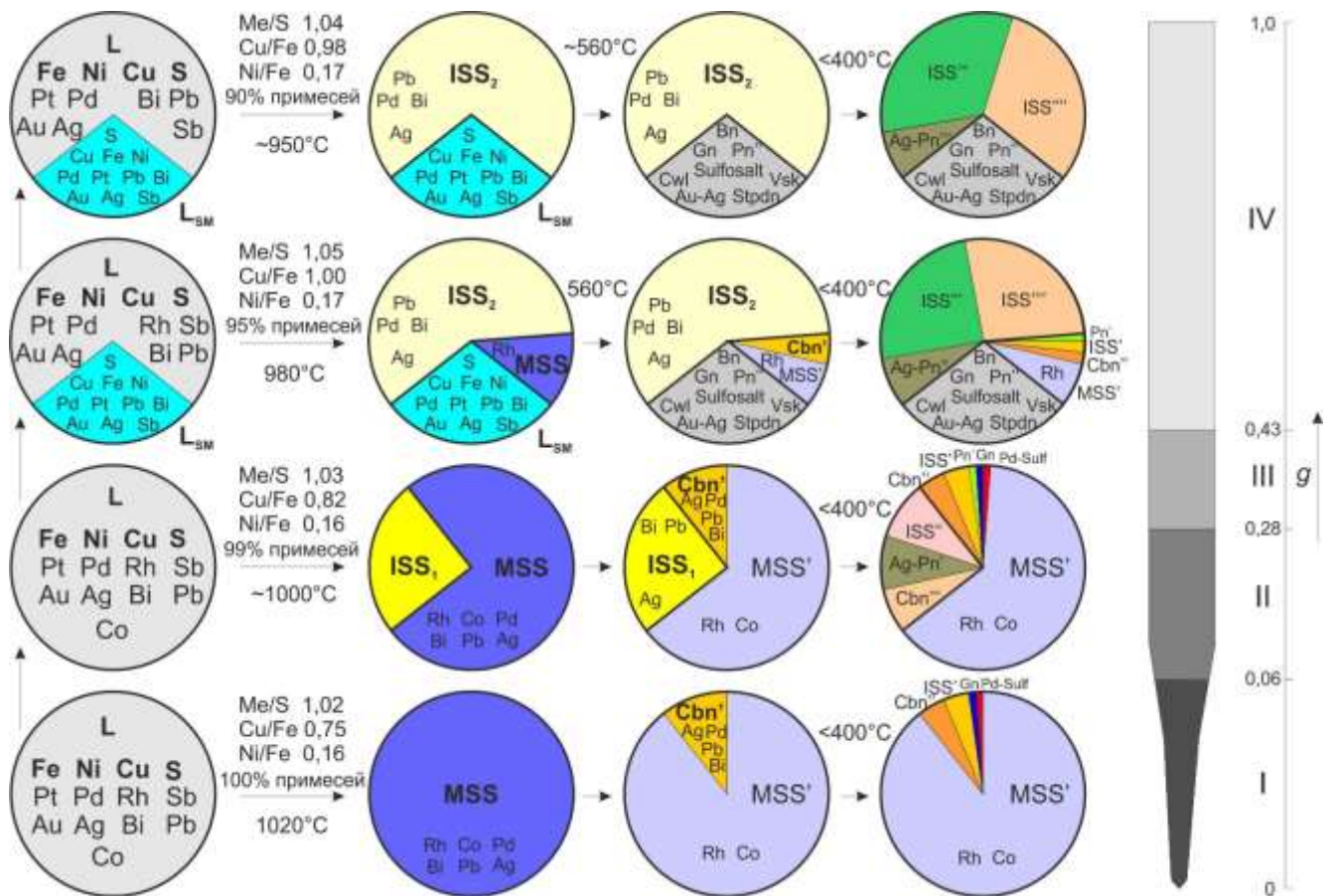


Рисунок 5.1.14. Схема зонального строения закристаллизованного слитка и эволюции фазового состава при фракционной кристаллизации.

L – сульфидный расплав, L_{SM} – несмешиваемый сульфидно-металлоидный расплав.

Первичные фазы: MSS – моносulfидный твердый раствор $(Fe, Ni)_{1-x}S$, ISS_1 – промежуточный твердый раствор кубанитового состава $CuFe_2S_3$, ISS_2 – промежуточный твердый раствор состава, близкого к пентландиту $(Cu, Fe)_{1+x}S$.

Вторичные фазы, продукты распада первичных фаз: MSS' – низкотемпературный моносulfидный твердый раствор, Cbn' , Cbn'' – кубанит $CuFe_2S_3$, Pn' – пентландит $(Fe, Ni)_9S_8$, ISS' , ISS'' , ISS''' , ISS'''' – низкотемпературный промежуточный твердый раствор. Штрихи в обозначениях фаз указывают на отличия в их составе и/или реакциях их образования.

Фазы, образующиеся при кристаллизации L_{SM} : Основные sulfиды: Pn'' – пентландит $(Fe, Ni)_9S_8$, Bn – борнит Cu_5FeS_4 ; Примесные фазы: Au-Ag – самородное золото с примесью серебра, Vsk – высоцкит PdS , Cwl – колдвеллит Pd_3Ag_2S , Gn – галенит PbS , Stpdn – стибииопалладинит $Pd_{5+x}Sb_{2-x}$, sulfosalt.

Капли несмешиваемой сульфидно-металлоидной жидкости, относящейся к подсистеме $\text{Cu(Fe, Ni)–S(Pb, Bi, Sb)–ЭПГ(Ag, Au)}$ распределены однородно в матрице промежуточного твердого раствора ISS_2 в зонах III и IV, занимающих около 78 об. % слитка. Поэтому затвердевание капель, выделившихся в начале кристаллизации ISS_2 в зоне III может протекать одновременно с кристаллизацией более поздних фракций сульфидного расплава с образованием ISS_2 в зоне IV. Таким образом, в нашем эксперименте подтверждено предположение о том, что образование микрофаз благородных металлов из сульфидно-металлоидной жидкости нельзя рассматривать как заключительный этап фракционной кристаллизации многокомпонентных сульфидных расплавов (Sinyakova et al., 2023).

Исходя из полученных данных можно полагать, что эксперимент имитирует процесс формирования богатых медью сплошных высокосернистых руд. Получившуюся зональность можно оценить, как сложную зональность второго типа, от пирротиновых руд через кубанитовые до моихукитовых.

Не следует ожидать абсолютного совпадения результатов настоящего эксперимента и данных по изучению рудных тел. Во-первых, реальные расплавы содержат большее количество компонентов по сравнению с лабораторными образцами. Добавка нового компонента может привести к существенному изменению последовательности выделения фаз. Во-вторых, в многокомпонентной системе могут присутствовать фазы, отсутствующие в системе с меньшим числом компонентов. Из-за этого многокомпонентная система показывает, как правило, более сложное поведение и, скорее всего, более сложную зональность, по сравнению с модельной системой с меньшим числом компонентов. В-третьих, используемая здесь трактовка относится к консервативным системам, в которых расплав и твердые фазы не взаимодействуют с окружающей средой. В реальных системах нельзя полностью отрицать влияния внешней среды на процесс кристаллизации. Поэтому описание эволюции рудно-магматических систем должно включать рассмотрение как магматической, так и постмагматической (флюидной) стадий.

5.1.7. Сопоставление строения и фазового состава слитка с разрезами природных халькопиритовых и моихукитовых руд

Первичные фазы, образовавшиеся в ходе эксперимента по направленной кристаллизации, в основном повторяют таковые в разрезах природных руд (рис.5.1.12).

Первичная зональность направленно закристаллизованного слитка частично сопоставима с зональностью линзы халькопиритовых руд. Особенностью слитка является присутствие в нём двухфазной зоны, в которой происходила котектическая кристаллизация MSS и ISS .

Путоранитовая часть слитка сходна с разрезом линзы моихукитовых руд. Вероятно, процесс кристаллизации руд в природе повторял таковой в эксперименте, однако затем фракционированная часть сульфидного расплава была отделена и удалена от уже закристаллизованной MSS-части разреза. Подобные процессы описаны в (Tolstykh et al., 2020a). В итоге линза моихукитовых руд представляет лишь часть последовательности кристаллизации сульфидной жидкости.

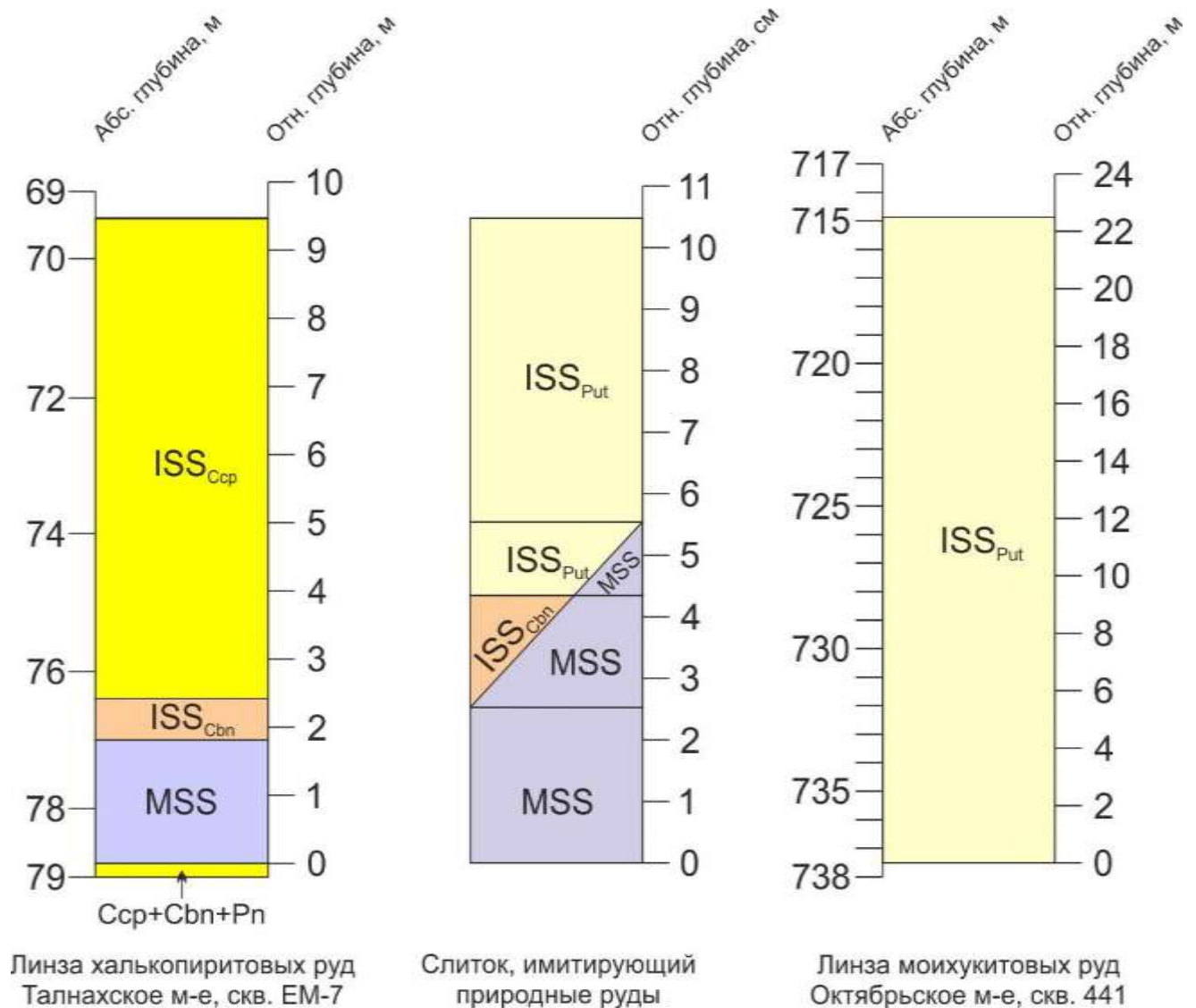


Рисунок 5.1.15. Сопоставление первичной зональности разрезов природных рудных тел и направленно закристаллизованного слитка.

Ассоциации вторичных фаз, на которые распадаются при понижении температуры первичные MSS (пирротин + кубанит $\pm$ Fe-пентландит) и ISS_{Cbn} (кубанит + пентландит) экспериментального образца довольно близко повторяют природные минеральные ассоциации, представленные аналогичными высокосернистыми минералами в линзе халькопиритовых руд «Южная линза-2» Талнахского месторождения. Ассоциация продуктов распада ISS_{Put} (путоранит

+ пентландит) сходна как с ассоциацией продуктов распада ISS_{Ccp} (халькопирит + пентландит) в линзе халькопиритовых руд Талнахского месторождения, так и с ассоциацией продуктов распада ISS_{Put} (путоранит + кубанит + пентландит) в линзе моихукитовых руд Октябрьского месторождения (рис.5.1.16).

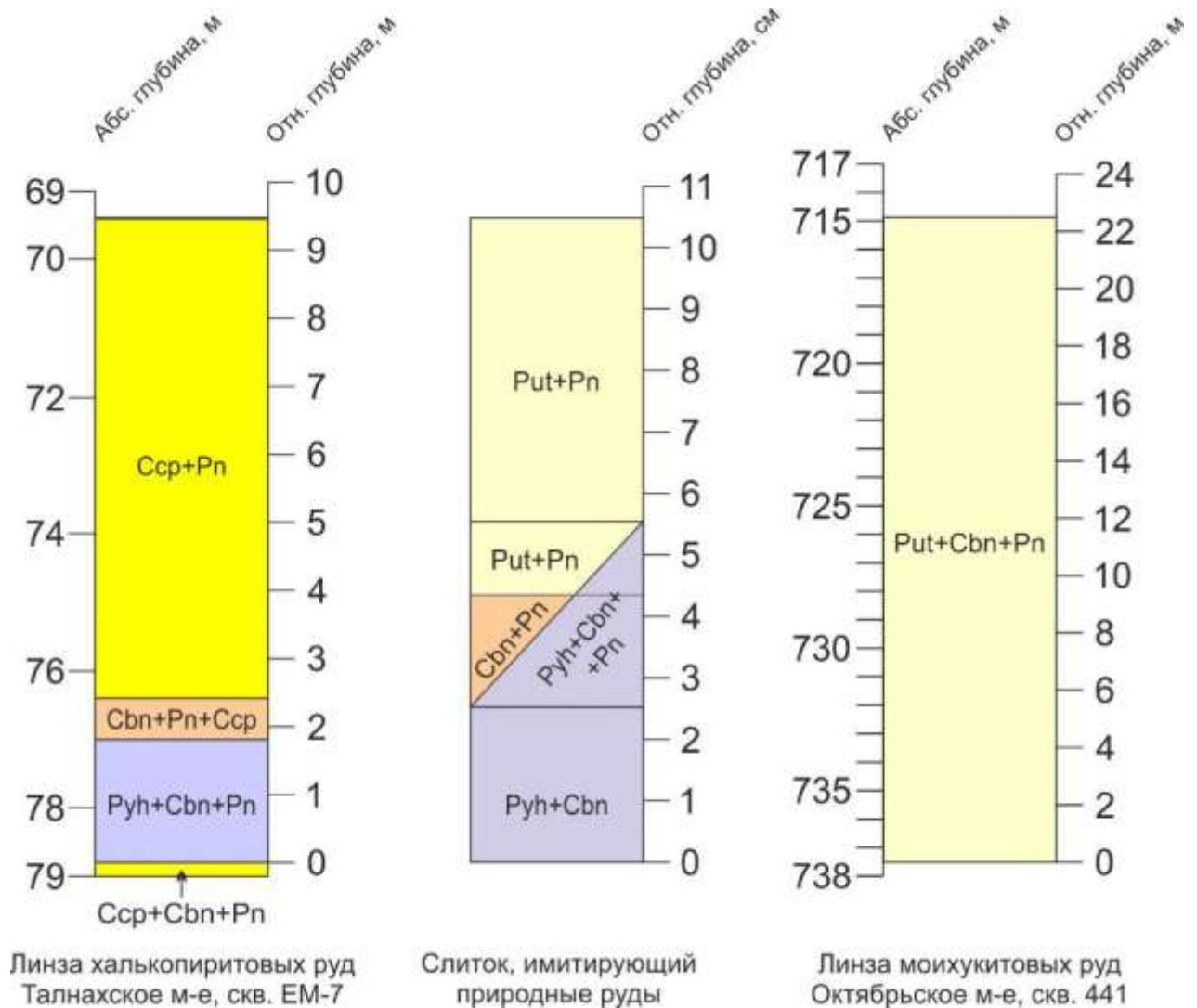


Рисунок 5.1.16. Сопоставление вторичных фаз в разрезах природных рудных тел и направленно закристаллизованном слитке.

Полученные экспериментальные данные также полезны для интерпретации генезиса агрегатов МПГ в сплошных халькопиритовых рудах Талнахского месторождения. При охлаждении природного расплава происходит его распад на плюмбидную и станидную части. Этот распад может быть как результатом расслаивания сложного Sn-Pb-ЭПГ расплава, так и возникать в процессе его затвердевания. Отсутствие данных по фазовой диаграмме многокомпонентной системы, включающей компоненты природного расплава, не позволяет уточнить механизм распада. Тем не менее, всё же наблюдается некоторое сходство строения и

состава каплевидных анклавов сульфидно-металлоидной жидкости, полученных в результате эксперимента, и природных МПГ, которые закристаллизовались из Рb-ЭПГ расплава. Также сходно и распределение МПГ по разрезам природных руд и слитка (рис. 5.1.17). При затвердевании модельного расплава в сульфидных фазах образуются включения Pd-S МПГ, подобные тем, которые наблюдались в изотермических экспериментах и в сплошных норильских рудах. Это является свидетельством того, что примеси благородных металлов и халькофильных элементов могут находиться в исходном сульфидном расплаве в интрузивной полости после его отделения от силикатного и не были привнесены флюидом.

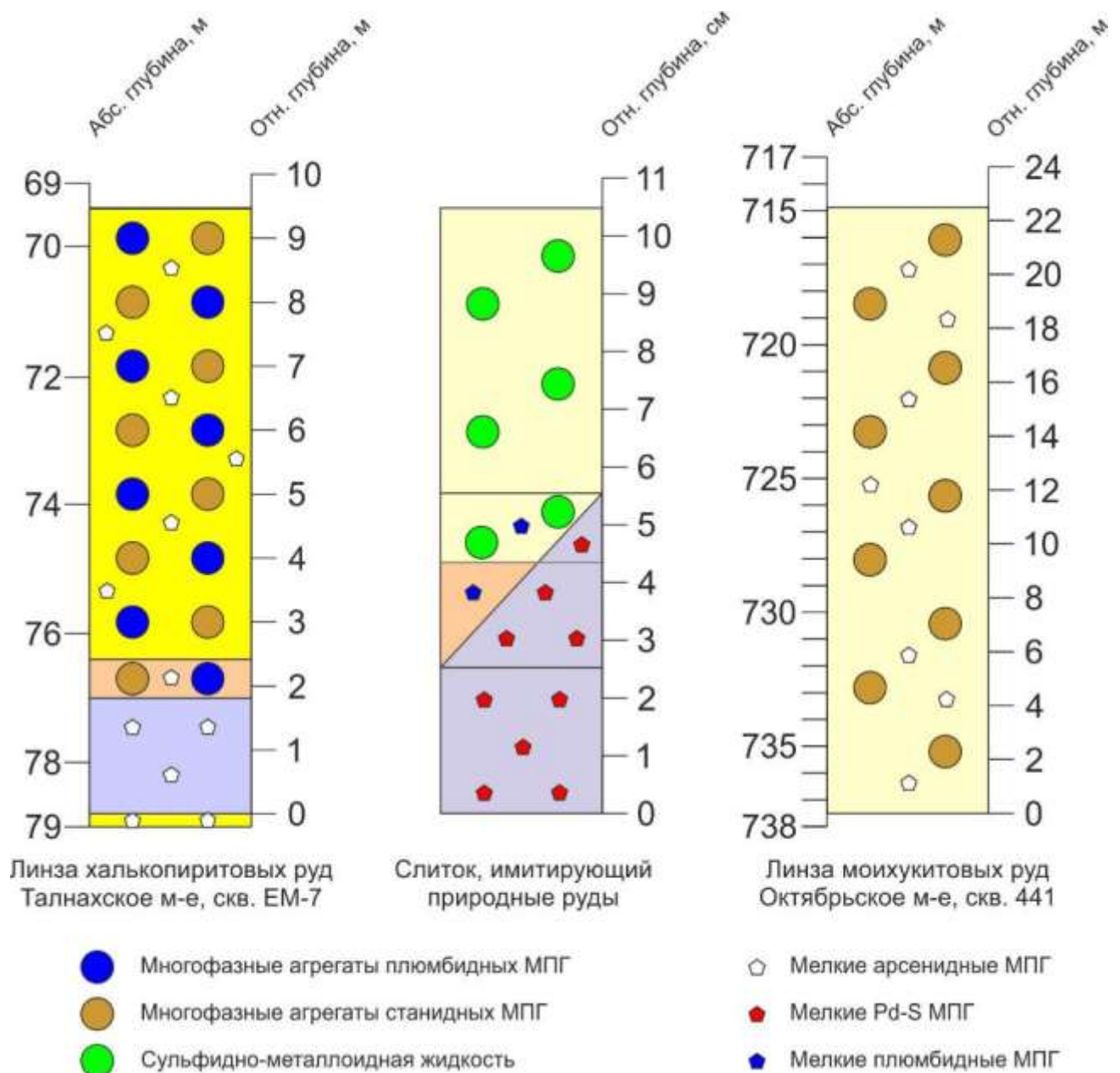


Рисунок 5.1.17. Сопоставление распределения МПГ в разрезах природных рудных тел и направленно закристаллизованном слитке.

5.2. Выводы

1) Методом направленной кристаллизации богатого медью Fe,Cu,Ni- сульфидного расплава с примесями благородных и халькофильных элементов получен четырехзонный образец с последовательностью выделения первичных фаз из расплава (MSS / котектика MSS+ISS₁ / котектика MSS+ISS₂ / ISS₂), соответствующей распределению основных рудообразующих элементов вдоль образца. Определена зональность вторичных минералов MSS' + Cbn' / MSS'+ Cbn' + Fe-Pn' / MSS'+ Put + Fe-Pn' / / Put + Fe-Pn', образующаяся на субсолидусной стадии кристаллизации расплава. Получившуюся зональность можно оценить, как сложную, от пирротиновых руд через кубанитовые до моихукитовых.

2) Показано, что примеси благородных металлов могут присутствовать в виде твердых растворов в основных сульфидных минералах, либо образовывать собственные фазы по разным механизмам: (а) кристаллизацией из сульфидного расплава, (б) образованием при полном или частичном распаде макрофаз, (в) выделением при расслаивании материнского сульфидного расплава на сульфидный расплав и расплав подсистемы Cu(Fe, Ni) – S(Pb, Bi, Sb) – ЭПГ(Ag, Au). При кристаллизации этого расплава ниже 560°C образуется эвтектикоподобная структура с матрицей из борнита с зернами Ni-пентландита, PbS и минералами благородных металлов - Au-Ag-Pd-сплава, Ag, (Pd,Ni)S, Pd₅Sb₂, Pd₃Ag₂S, свинцово-висмутовой сульфосоли Pd.

На основании полученной информации выдвигается второе защищаемое положение:

Процесс фракционной кристаллизации модельного расплава приводит к образованию сложной зональности (пирротин -> кубанит -> пүторанит), которая имитирует зональность богатых медью руд. Примеси благородных металлов присутствуют в виде твердых растворов в сульфидах и образуют собственные фазы по разным механизмам: а) кристаллизация из сульфидного расплава, б) распад твёрдых растворов, в) отделение расплава подсистемы Cu(Fe, Ni) – S(Pb, Bi, Sb) – ЭПГ(Ag, Au) от материнского сульфидного с последующей его кристаллизацией при T<560°C.

ГЛАВА 6. ЭПГ В СТРУКТУРЕ СУЛЬФИДОВ

6.1. Pd-содержащий пентландит в халькопиритовых рудах Талнахского месторождения

6.1.1. Особенности морфологии и состава, распределение по разрезу

При изучении разреза линзы халькопиритовых руд Талнахского месторождения среди рудообразующего пентландита «нормального» состава был обнаружен пентландит с повышенными содержаниями палладия (до 11,26 мас.%).

Среди всех пентландитов выделяются две морфологические разновидности: ламели и кристаллы. Они встречаются во всех слоях линзы халькопиритовых руд, но имеют свои типоморфные признаки (рис. 6.1.1; 6.1.2).

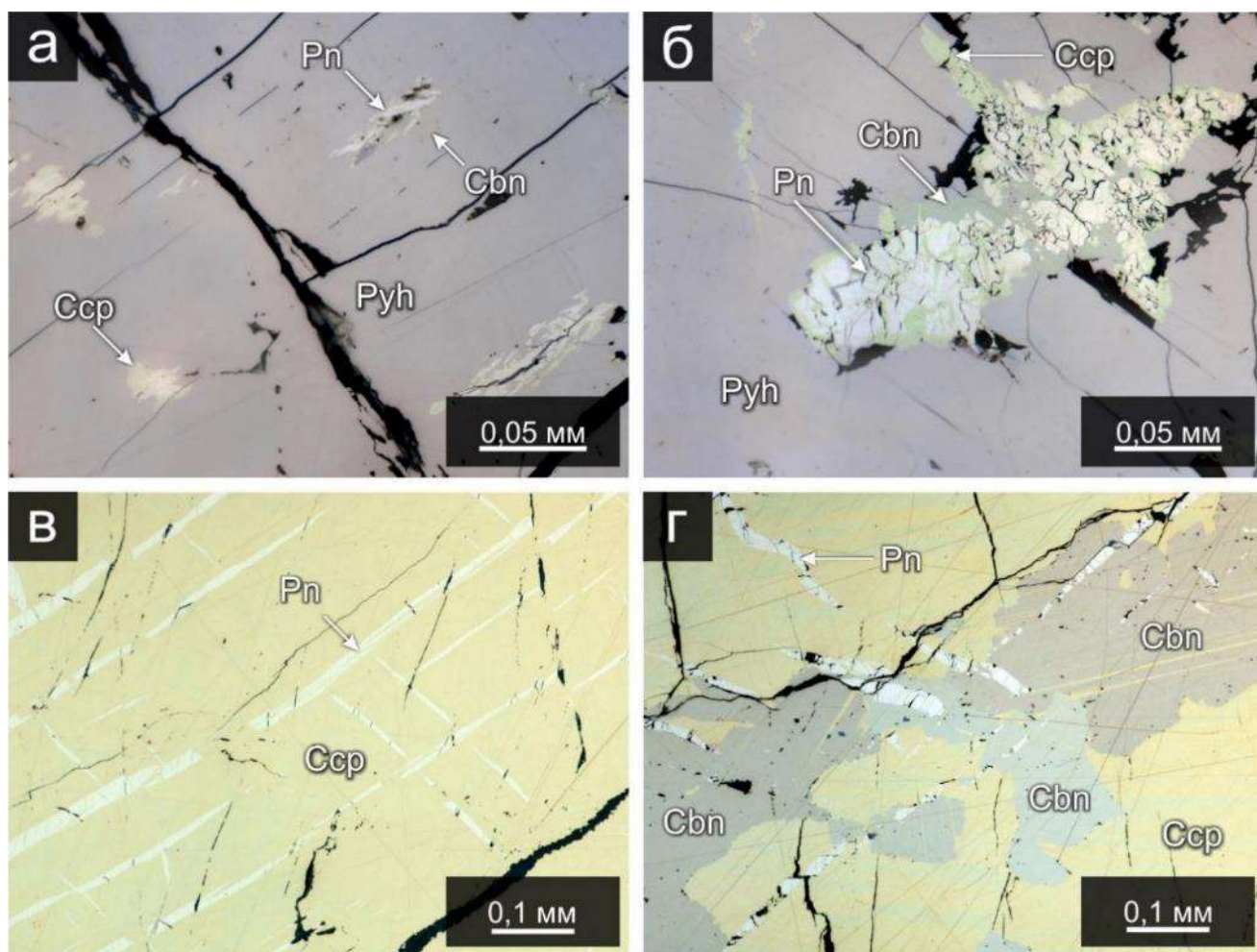


Рисунок 6.1.1. Разновидности пентландита в рудах скважины ЕМ-7: а – пламенивидные ламели-«флеймы» в пирротиновых рудах; б – гранулярный пентландит в пирротиновых рудах; в – сетка ламелей пентландита в халькопиритовых рудах; г – сетка частично растворенных ламелей пентландита в кубанитовых рудах. Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.

Пентландит в виде пламенивидных ламелей-«флеймов» и зернистых агрегатов встречается в рудах пирротинового слоя (рис.6.1.1а,б). Флеймы и зернистые пентландиты появляются в сростаниях с халькопиритом и кубанитом. Пентландит из кубанитового и верхнего халькопиритового слоёв встречается в аналогичных разновидностях. Пентландит образует сетку ламелей, пересекающихся под прямым углом. В халькопиритовых рудах развиты сетчатые структуры (рис.6.1.1в), в кубанитовых чаще встречаются отдельные ламели или группы параллельных ламелей, хотя некоторые из них также могут пересекаться под прямым углом (рис. 6.1.1г). Существуют реликты сетки ламелей пентландита, в значительной степени замещенного кубанитом (рис.6.1.1г), подобные таким же сеткам в халькопиритовом слое (рис.6.1.1в).

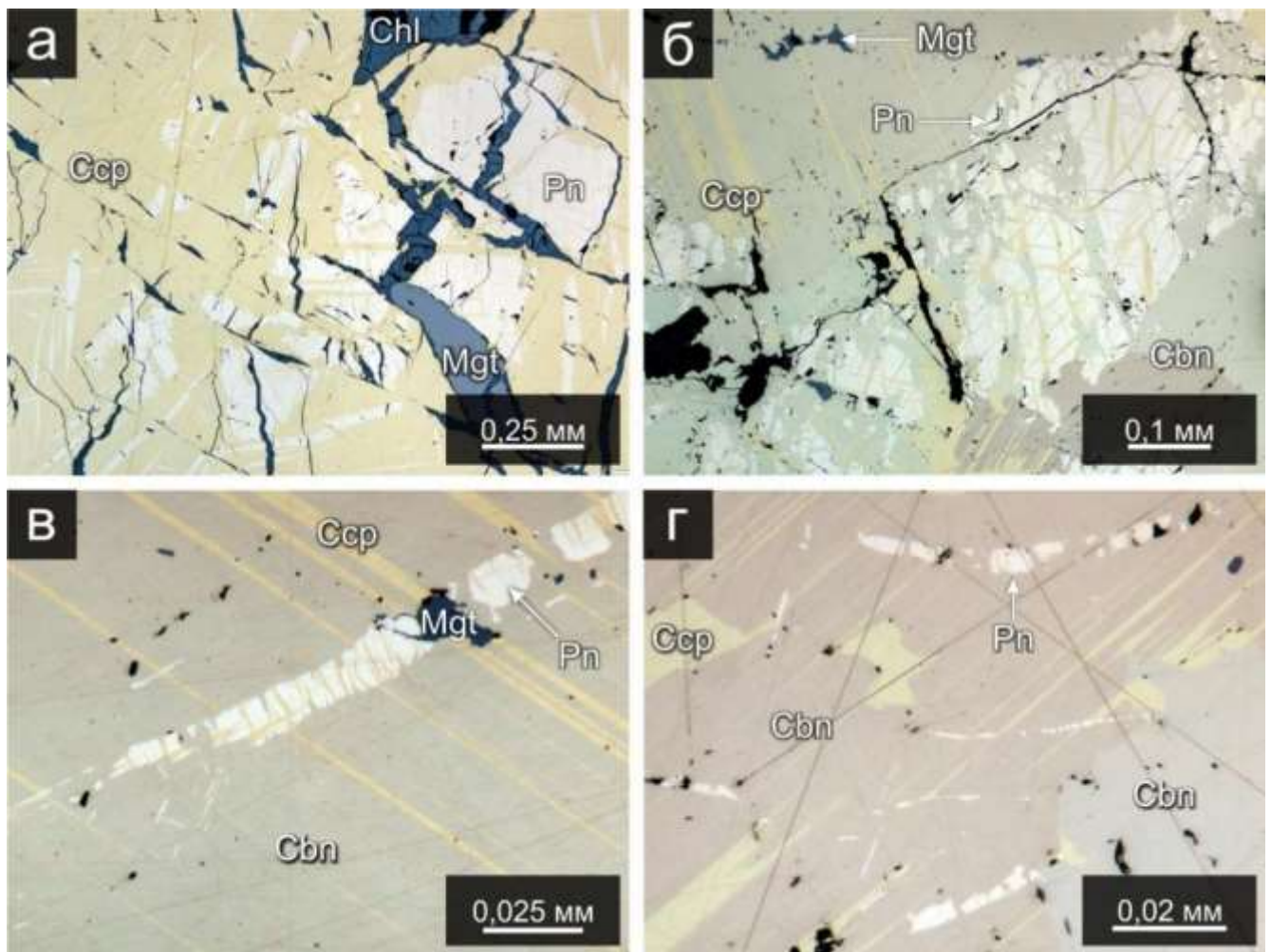


Рисунок 6.1.2. Морфологические разновидности пентландита в рудах скважины ЕМ-7: а – гранулярный пентландит в халькопиритовых рудах; б – гранулярный пентландит в кубанитовых рудах; в – ламели пентландита в кубанитовых рудах с сеткой ламелей халькопирита внутри; г – реликты сетки ламелей пентландита в кубанитовых рудах. Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.

Крупные кристаллы пентландита или их срастания представляют собой гранулярный пентландит в халькопиритовых и кубанитовых рудах (рис.6.1.2а,б). Внутри кристаллов находится сетка ламелей халькопирита, пересекающихся под прямым углом, или близким к 60 градусам (рис.6.1.2а,б). Это говорит о том, что ламели халькопирита параллельны рёбрам куба, что предполагает существование первичного пентландитового твёрдого раствора PnSS с кубической симметрией, который при охлаждении распался на пентландит и халькопирит. Наличие разноориентированных сеток ламелей халькопирита в гранулярном пентландите указывает на срастание нескольких кристаллов (рис.6.1.2б). Важно то, что сетки ламелей халькопирита одинаковы как в ламелях пентландита (рис.6.1.2в), так и в кристаллах (рис.4.2.9а,б), что может свидетельствовать об одинаковой истории субсолидусных преобразований PnSS.

Многие ламели и кристаллы пентландита в халькопиритовых и кубанитовых рудах подверглись частичному растворению и/или замещению халькопиритом и кубанитом. Это хорошо видно в краевых частях кристаллов, где находится мелкие реликты пентландита, ранее являвшиеся частью более крупного кристалла (рис.6.1.2а,б). Растворение и/или замещение ламелей пентландита приводит к появлению в рудах цепочек реликтов пентландита (рис. 6.1.2г).

Оптические свойства Pd-содержащих и рудообразующих пентландитов одинаковы. Повышенные концентрации палладия обнаруживаются рентгеноспектральными методами анализа как в ламелях, так и в кристаллах пентландита, причём чаще в частично растворённых.

Pd-содержащие пентландиты найдены только в двух верхних слоях разреза: кубанитовом и верхнем халькопиритовом. Ни в кристаллах, ни в ламелях пентландита в пирротинном и нижнем халькопиритовом слоях палладий не обнаружен (рис.6.1.3). Выборка анализов пентландита с максимальными содержаниями палладия приведена в таблице 6.1.1.

Таблица 6.1.1. Представительные анализы пентландита с максимальными содержаниями Pd

N	Сумма	Pd	Ni	Fe	Co	S	Cu
		мас. %					
1	100,44	11,26	24,62	31,62	0,61	31,91	0,42
2	100,81	11,21	24,56	32,03	0,60	31,91	0,50
3	100,82	11,07	24,39	32,19	0,73	32,01	0,43
4	100,56	11,07	24,90	31,63	0,71	31,85	0,39
5	100,77	9,66	26,14	31,73	0,59	32,18	0,48
6	100,72	9,54	25,82	31,84	0,52	32,37	0,63
7	100,46	9,51	26,16	31,53	0,53	32,06	0,68
8	100,59	9,15	26,59	31,62	0,61	32,19	0,43
9	100,89	9,11	26,27	31,89	0,63	32,33	0,66

Примечание: 1–4—образец 31–11, глубина 76,7 м; 5–9—образец 32–11, глубина 76,5 м.

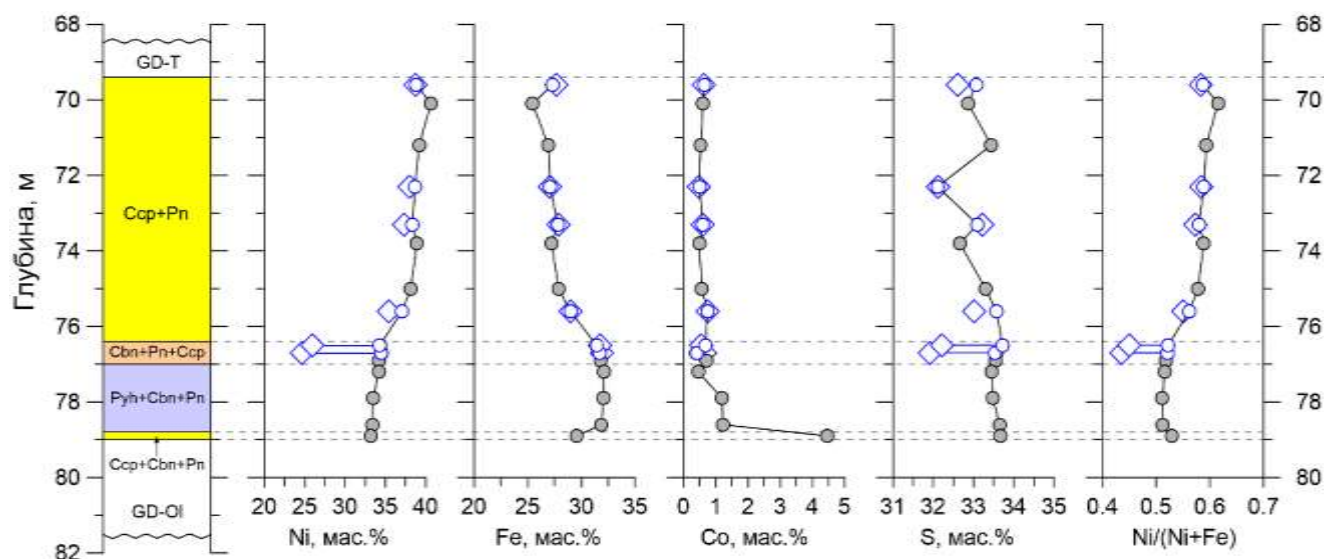


Рисунок 6.1.3. Изменения среднего состава пентландита по скважине ЕМ-7. Серые круги – состав рудообразующего пентландита. Синие ромбы – состав Pd-содержащего пентландита. Синие круги - пентландит, сосуществующий с Pd-содержащим.

Pd-содержащий пентландит отличается от рудообразующего меньшими концентрациями никеля и серы, и несколько повышенными – железа (рис. 6.1.3).

6.1.2. Распределение Pd-содержащего пентландита по плоскости анилифа

Pd-содержащий пентландит образует небольшие локальные области, сосуществуя с рудообразующим пентландитом (рис.6.1.4). Наиболее изученная область Pd-содержащего пентландита расположена рядом с крупным многофазным агрегатом МПГ.

Максимальные содержания палладия приурочены к мелким зёрнам и ламелям пентландита (<10 мкм), а также к краевым частям некоторых крупных кристаллов. После съёмки большого количества таких пентландитов (см. главу 3) была построена карта изоконцентраций палладия в зёрнах пентландита (рис.6.1.5). На ней видна небольшая локальная область обогащенного палладием пентландита. Максимальные содержания палладия приурочены к центральной части этой области и закономерно уменьшаются к её краям.

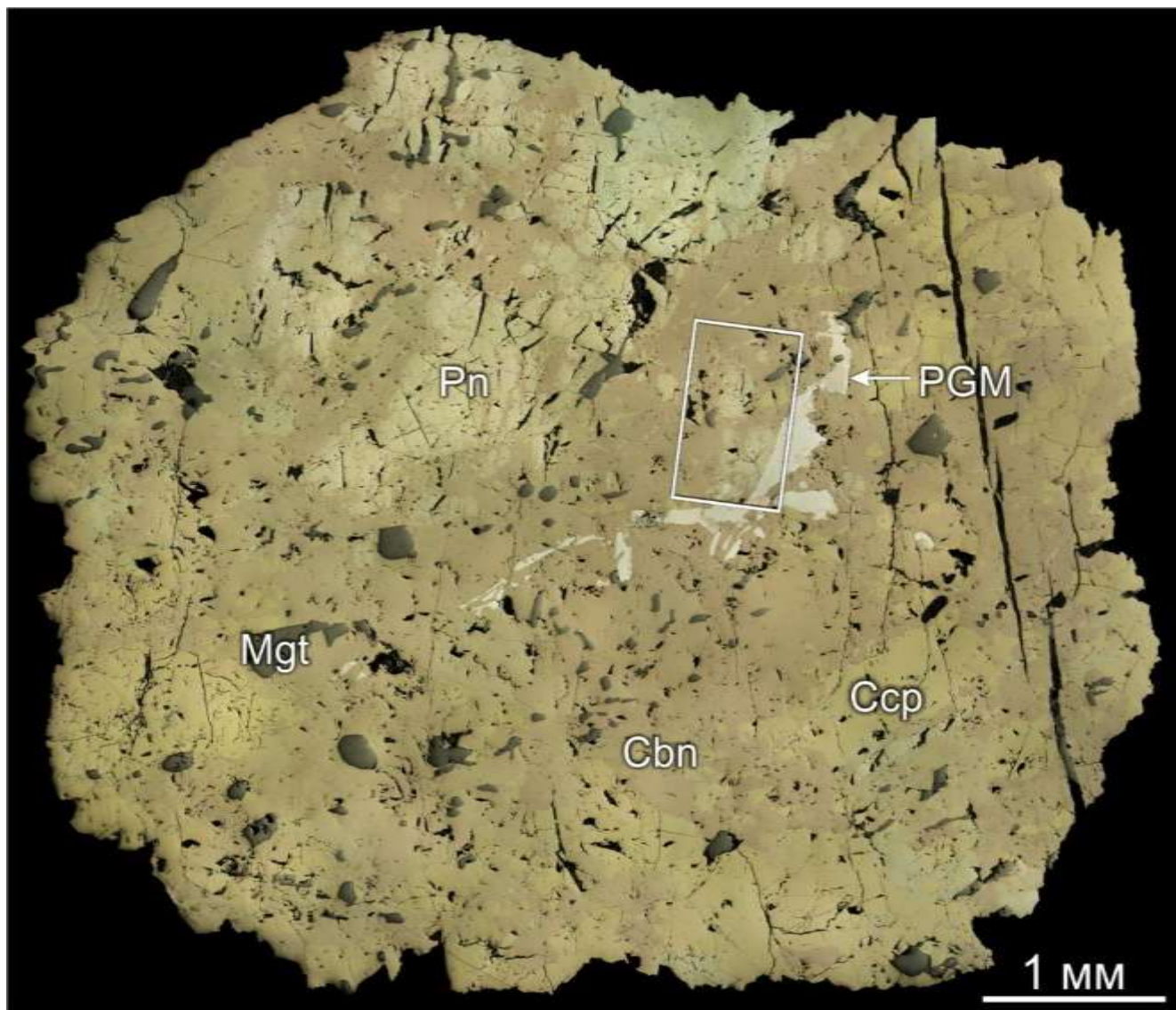


Рисунок 6.1.4. Общий вид аншлифа халькопирит-пентландит-кубанитовой руды с Pd-содержащим пентландитом. Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью. Белый прямоугольник – область, показанная на рис.4.2.22 и рис.4.2.23.

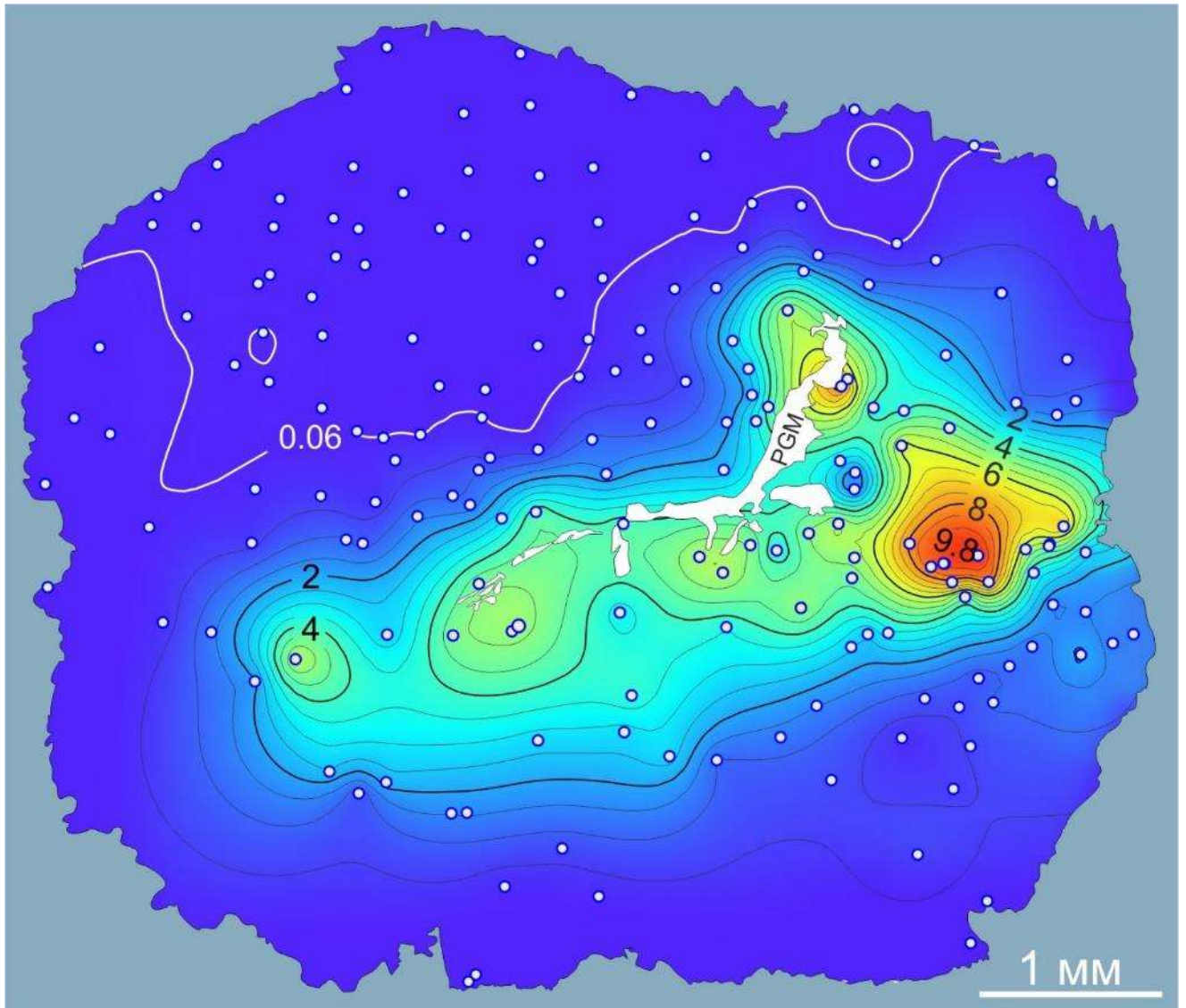


Рисунок 6.1.5. Карта изоконцентраций палладия в зёрнах пентландита. Белая изолиния 0,6 – предел обнаружения палладия в пентландите на микрозонде (мас.%).

6.1.3. Распределение палладия в зёрнах пентландита

Область развития Pd-содержащего пентландита находится рядом с крупным многофазным агрегатом МПГ. Данный факт позволяет сделать предположение, что этот агрегат МПГ мог являться источником палладия. Для проверки этого предположения были проанализированы зёрна пентландита, непосредственно срастающиеся с МПГ.

Анализ таких пентландитов не показал существенного увеличения содержания палладия (рис.6.1.6, профили КК' и LL' в районе точек К' и L'). Концентрация палладия повышается в краевых частях зерен пентландита на контакте с кубанитом (серые области на профилях).

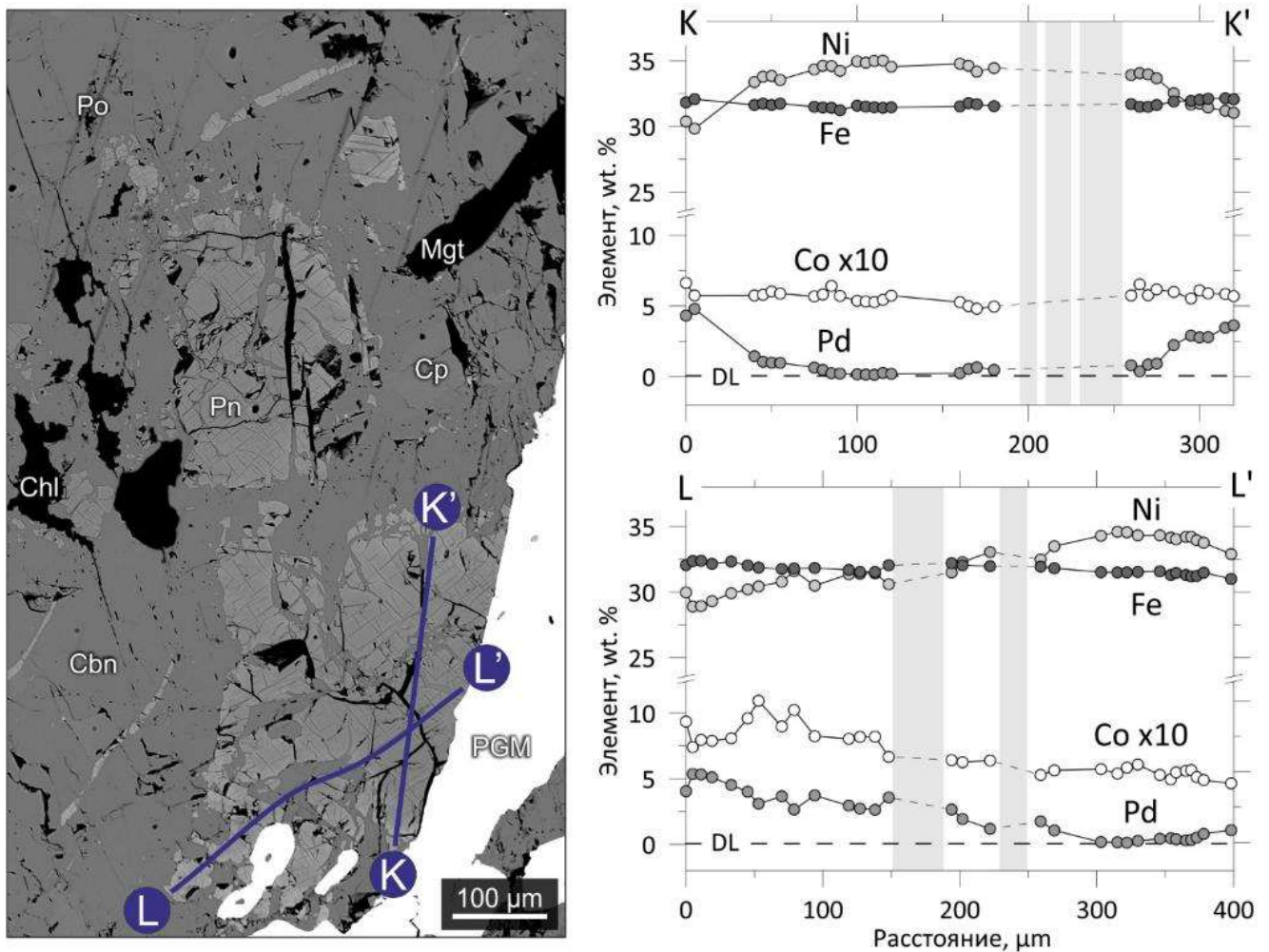


Рисунок 6.1.6. Халькопирит-пентландит-кубанитовая руда, изображение в BSE. Линии KK' и LL' - микрозондовые профили через крупное зерно Pd-содержащего пентландита.

Микрозондовые карты распределения серы и рудных элементов (рис.6.1.7) показывают незакономерное распределение палладия в пентландите с неравномерным обогащением его краевых частей. Стрелками показано возможное направление обогащения.

Также отмечается понижение количества никеля в областях с повышенным содержанием палладия. Кобальт ведёт себя неоднозначно, концентрируясь как в обогащенных, так и обедненных палладием областях. Вариации меди, железа и серы на картах практически неразличимы.

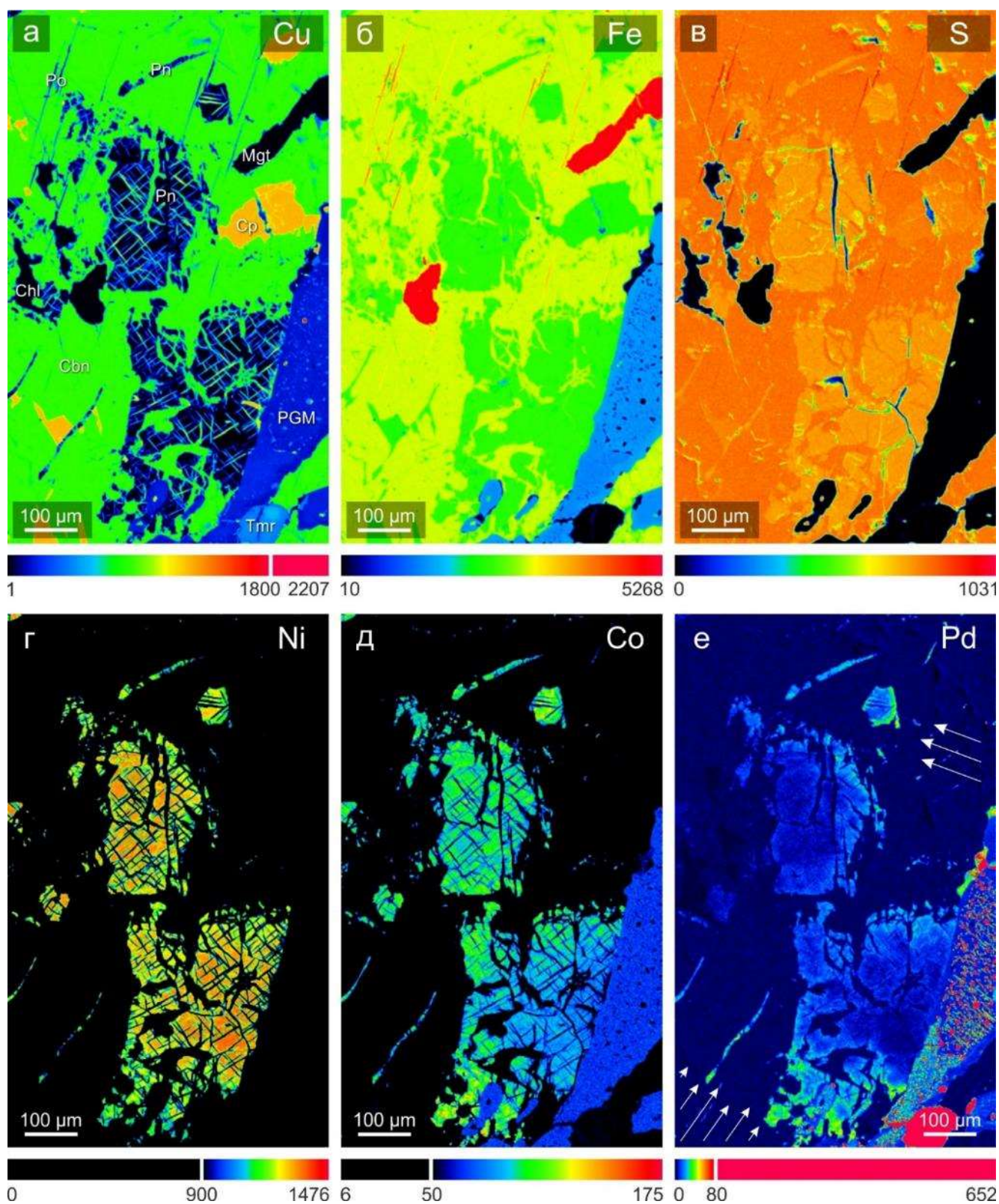


Рисунок 6.1.7. Карты распределения элементов в халькопирит-пентландит-кубанитовой руде.
а – Cu, б – Fe, в – S, г – Ni, д – Co, е – Pd.

6.1.4. Позиция Pd в структуре пентландита, количественный расчёт замещения

Наибольшая концентрация палладия в Pd-пентландите рудного тела «Южная линза-2» Талнахского месторождения составляет 11,26 мас.%, что относительно близко к содержанию палладия (12,96 мас.%) в синтетической пентландитоподобной Пи-фазе (π-phase). Эта фаза имеет кубическую структуру с формулой $\text{Fe}_4\text{Ni}_4\text{MS}_8$, где $\text{M} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}$, хотя соотношение $\text{Fe}:\text{Ni}:\text{M}$ может варьировать в широких пределах (Кнор, Ibrahim et al., 1965). Может предполагаться идентичность кристаллографических структур Pd-пентландита и Пи-фазы на основании близких содержаний палладия. На тройные графики Pd-Ni-Fe (рис.6.1.8а) и Pd-Ni-S (рис.6.1.8б) нанесена Пи-фаза, а также составы рудообразующего и Pd-пентландитов различных месторождений.

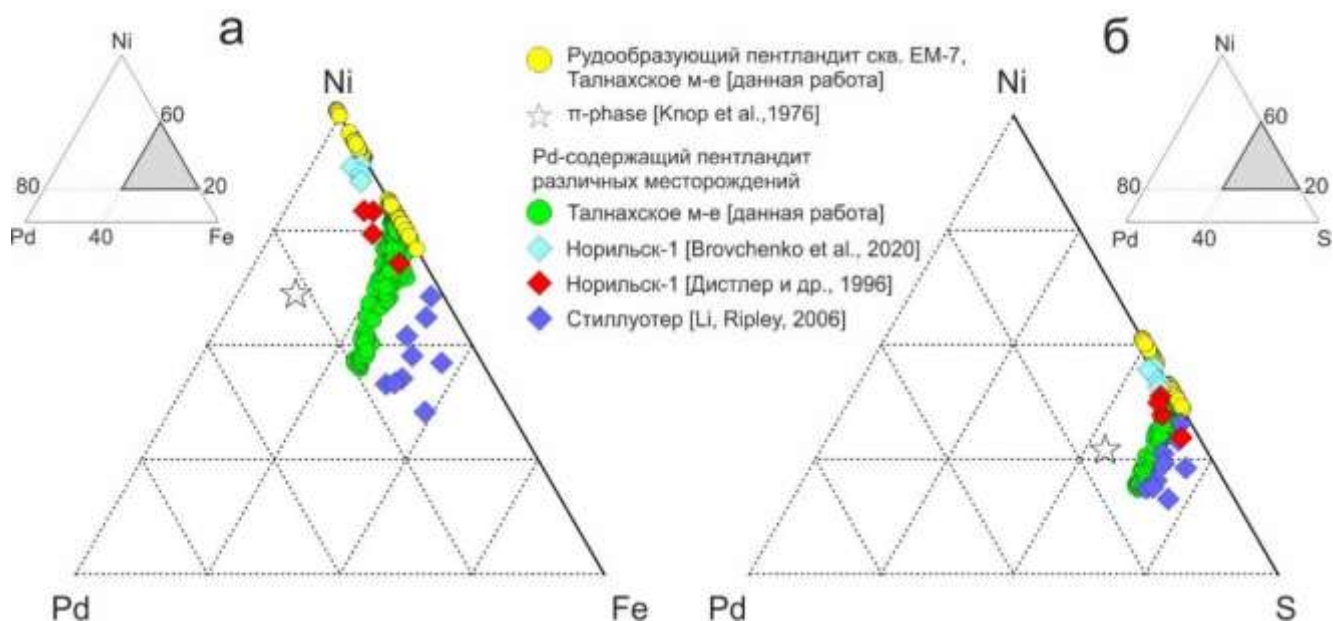


Рисунок 6.1.8. Тройные графики, показывающие различия составов Пи-фазы, рудообразующего и Pd-содержащего пентландитов различных месторождений. а – график Pd-Ni-Fe; б – график Pd-Ni-S.

Концентрация Fe в Pd-пентландитах рудного тела «Южная линза-2» варьирует в узких пределах. Точки составов этих пентландитов формируют тренд, субпараллельный стороне Pd-Ni на графике Pd-Ni-S (рис.6.1.8а). Pd-пентландиты Стиллутера содержат больше железа (Li, Ripley, 2006), и образуют параллельный тренд, смещенный ближе к углу Fe. Составы Pd-пентландитов месторождения Норильск-1 образуют другой тренд, параллельный стороне Ni-Fe (рис.6.1.8а), несмотря на то что некоторые составы близки к составам Pd-пентландитов рудного тела «Южная линза-2». Это может быть связано с различиями в составе исходного сульфидного расплава, возможной разницей в составе MSS и ISS , и различными условиями кристаллизации. Таким образом, изученные Pd-пентландиты рудного тела «Южная линза-2» и

Pd-пентландиты месторождений Норильск-1 и Стиллуотер не соответствуют Пи-фазе, полученной в (Кнор et al., 1976) ввиду значительных различий в содержании Pd, Fe и Ni.

Следует отметить, что при оценке концентрации палладия в пентландите могут возникнуть некоторые существенные проблемы. Исследования LA-ICP MS показали, что Pt и Pd могут присутствовать в сульфидных минералах не только в растворенной форме (структурной), но и в виде микровключений (Junge et al., 2015; Hutchinson, McDonald, 2005; Klemm et al., 2020). Это особенно важно при оценке низких концентраций ЭПГ на уровне ppm. Аргументом отсутствия влияния микровключений на изученные пентландиты в данной работе является достаточная однородность их составов, с регулярным изменением содержания Pd по профилю микрозонда (рис.6.1.6).

Значительное количество палладия в пентландите ставит вопрос о том, какое место он занимает в его структуре. Структура пентландита представляет собой псевдокубическую плотнейшую упаковку с катионами (Fe, Ni), занимающими октаэдрические и тетраэдрические позиции (Rajamani, Prewitt, 1973, 1975). Ионные радиусы Pd, Fe и Ni различаются менее чем на 15% (Goldschmidt, 1926), при этом палладий в пентландите имеет номинальную степень окисления +2, что теоретически допускает замещение Ni и/или Fe в структуре пентландита на Pd. Кроме того, установлено, что палладий в пентландите представляет собой однородный твердый раствор, замещающий в кристаллической решетке Ni или Fe (Cabri et al., 1984; Junge et al., 2015).

Для корреляционного анализа данных была использована выборка из 277 анализов Pd-содержащего пентландита с содержанием меди менее 0,7 мас.%. Такое ограничение по меди позволяет частично или полностью исключить составы очень мелких зерен, анализ которых может привести к захвату окружающего кубанита или халькопирита при съёмке. В набор данных вошли только составы пентландита из проб 32–11 и 31–11 (глубины 76,5 и 76,7 м соответственно). Данная выборка анализов приведена в приложении 3.

Таблица 6.1.2. Коэффициенты ранговой корреляции Спирмена между компонентами Pd-пентландита, рассчитанные по массовым процентам для выборки из 277 анализов.

	Ni	Fe	Pd	Cu	Co	S
Ni	-	-0,61	-0,93	-0,48	-0,10	0,72
Fe	-0,61	-	0,53	0,09	-0,09	-0,42
Pd	-0,93	0,53	-	0,32	0,03	-0,74
Cu	-0,48	0,09	0,32	-	0,13	-0,21
Co	-0,10	-0,09	0,03	0,13	-	-0,03
S	0,72	-0,42	-0,74	-0,21	-0,03	-

Примечание: Жирным шрифтом показаны коэффициенты корреляции, которые считаются существенно отличными от нуля на уровне 1 %, критическое значение $\rho_{crit} = 0.15$

В составах Pd-содержащего пентландита халькопиритового рудного тела «Южная линза-2» наблюдается сильная корреляция между парами Ni-Pd и Ni-Fe, а также между Fe-Pd. Корреляция кобальта со всеми остальными компонентами незначительна (табл. 5.2.1). Сильная отрицательная корреляция между Ni и Pd указывает на то, что Pd заменяет Ni в кристаллической структуре пентландита (рис.6.1.9а). Положительная корреляция Fe с Pd позволяет предположить, что Pd не замещает Fe. Более того, одновременное увеличение содержания Pd и Fe (рис.6.1.9б) указывает либо на более сложный изоморфизм, чем простое замещение никеля палладием, либо на два разных процесса, влияющих на состав пентландита.

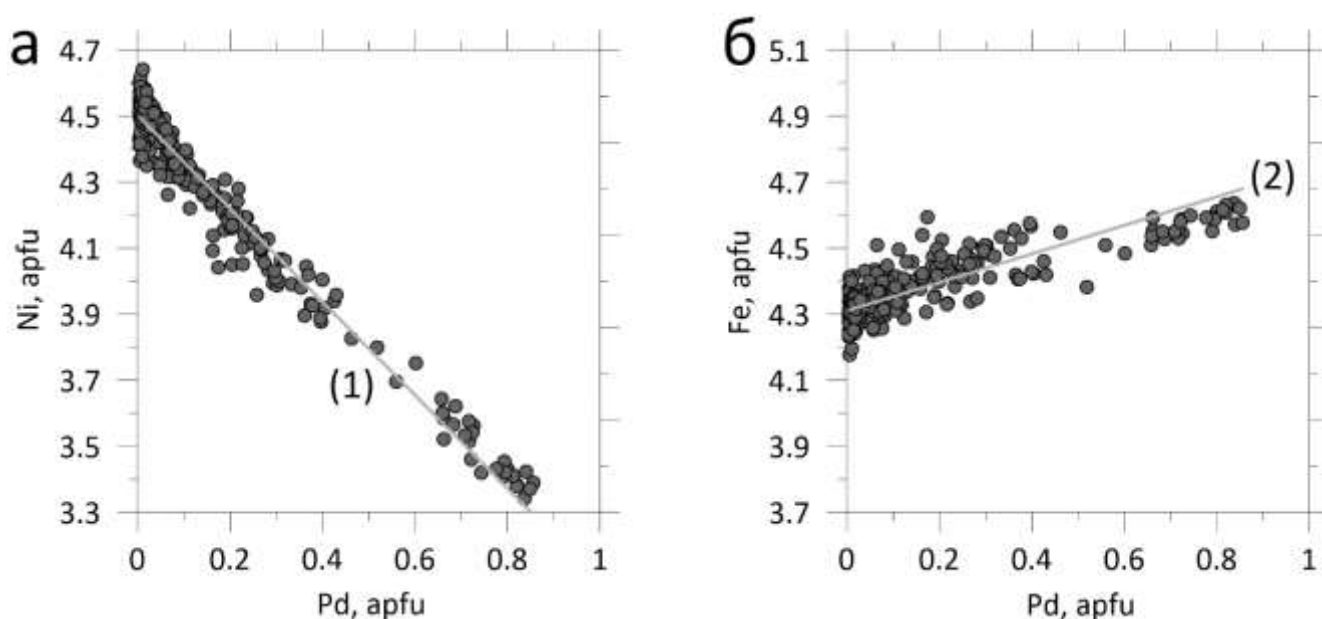


Рисунок 6.1.9. Бинарные диаграммы, показывающие корреляцию между основными элементами в богатом палладием пентландите: (а) диаграмма Pd-Ni; (б) Диаграмма Pd-Fe. Линии, отмеченные цифрами (1) и (2), построены в соответствии с уравнениями регрессии Деминга (1) и (2). X_{Ni} , X_{Pd} , X_{Fe} содержание элементов в apfu.

Первый процесс приводил к обогащению пентландита палладием за счет изоморфного замещения Ni на Pd, тогда как второй приводил к изменению соотношения Ni/Fe в пентландите за счет замены части Ni на Fe. Помимо корреляционного анализа, для набора данных 277 богатых палладием пентландитов был проведен анализ главных компонент. Данный статистический метод позволяет определить, сколько факторов (главных компонент) повлияло на количественные соотношения химических элементов в формуле пентландита, а также оценить вклад каждого фактора. Каждый из этих факторов может быть связан с каким-либо физико-химическим процессом, влияющим на состав пентландитов в наборе данных. Основным фактором, который следует учитывать, является замещение никеля палладием, что обеспечивает

сильную отрицательную корреляцию этих компонентов (табл.6.1.2). Другим возможным фактором, который следует принять во внимание, может быть захват кубанитовой матрицы во время анализа, что приводит к положительной корреляции между Cu и Fe. Также к изменению соотношения Ni/Fe в пентландите может привести изменение фугитивности серы (Перегоедова и др., 1995). Эти и другие факторы могут действовать одновременно, но независимо друг от друга и в разной степени влиять на конечное соотношение компонентов (элементов) в пентландите.

В результате расчета была получена ковариационная матрица. Соответствующие собственные значения ковариационной матрицы составляют [0,1502, 0,002484, 0,001388, 0,000408, 0,00027, 0]. Вклад первой главной компоненты составляет 97%. Влияние остальных пяти факторов слишком мало, чтобы оказать заметное влияние на состав пентландита. Поэтому ими можно пренебречь. Существование единственной значимой главной компоненты позволяет предположить, что все изоморфные замещения в пентландитах из набора данных произошли в рамках этого конкретного процесса и зависят друг от друга.

Ni, Fe и Pd являются основными катионами изоморфных замещений, приводящих к образованию богатого Pd пентландита; следовательно, необходимо было найти взаимосвязь между этими элементами. Путем применения регрессии Деминга была учтена возможная ошибка определения элементов, что необходимо для оценки взаимосвязи компонентов в парах Ni-Pd и Fe-Pd. Были получены следующие уравнения:

$$XNi = -1,41 (\pm 0,03) \times XPd + 4,502 (\pm 0,009) \quad (1)$$

$$XFe = 0,43 (\pm 0,03) \times XPd + 4,310 (\pm 0,008) \quad (2)$$

где XNi, XPd и XFe — содержание элементов в apfu.

Уравнение (1) показывает, что появление одного атома Pd в формуле пентландита приводит к уменьшению содержания никеля на 1,41 атома. Другими словами, при исчезновении одного атома никеля появляется 0,71 атома палладия. Уравнение (2) предполагает, что присоединение одного атома Pd сопровождается появлением 0,43 атома Fe. То есть добавление 0,71 атома Pd приводит к увеличению количества атомов железа на 0,30. Таким образом, один атом никеля замещается 0,71 атомом Pd и 0,30 атомами Fe, всего 1,01 ($\pm 0,05$), т.е. итоговое уравнение замещения выглядит следующим образом:

$$XNi = 0,71 \times XPd + 0,30 \times XFe$$

Увеличение содержания Fe при обогащении пентландита палладием ставит и другие вопросы. Соотношение Ni/Fe в пентландите зависит от валового состава сульфидной жидкости и первичного твердого раствора, из которого выделился пентландит. Это хорошо согласуется с закономерным изменением содержания никеля и железа в рудообразующем пентландите по разрезу рудного тела (рис.6.1.3). Постепенное изменение состава пентландита можно объяснить

постепенным изменением состава сульфидной жидкости и твердой фазы в процессе фракционной кристаллизации. Кроме того, экспериментальные данные показали, что увеличение фугитивности серы приводит к увеличению соотношения Ni/Fe в пентландите (Перегоедова и др., 1995; Федорова, Синякова, 1993; Синякова, 1998; Колонин и др., 2000). Таким образом, фугитивность серы также является важным фактором, контролирующим соотношение Ni/Fe.

В выборку вошли 277 анализов богатых палладием пентландитов из двух образцов кубанитовых руд, очень близких как по положению в разрезе рудного тела (76,5 и 76,7 м.), так и по составу. Рудообразующие пентландиты в этих образцах очень близки по содержанию железа и никеля (табл.6.1.1; рис.6.1.3). Если предположить, что роль палладия полностью эквивалентна роли никеля в структуре пентландита ($Ni^* = Ni + Pd$), то соотношение Ni^*/Fe в Pd-пентландитах должно быть таким же, как и соотношение Ni/Fe в рудообразующих пентландитах. Однако соотношения Ni^*/Fe оказались ниже ожидаемых из-за замещения никеля в Pd-пентландите не только палладием, но и дополнительным железом. Поскольку валовый состав руды, а также состав халькопирита и кубанита, вмещающих пентландит, одинаковы, изменение соотношения Ni^*/Fe в пентландите может свидетельствовать об изменении физико-химических условий. Это говорит о том, что кристаллизация рудообразующего пентландита происходила при более высокой фугитивности серы, что приводило к более высокому соотношению Ni/Fe. Однако его превращение в Pd-пентландит, по-видимому, произошло при более низкой фугитивности серы, что вызвало уменьшение отношения Ni/Fe за счет замены части никеля железом. Иная фугитивность серы предполагалась при образовании нескольких генераций зерен пентландита в клинопироксените Платрифа Бушвельдского комплекса (Klemd et al., 2020). Однако в изученных рудах присутствует только одна генерация пентландита, претерпевшая частичное изоморфное замещение в краевых частях зерен.

Другое возможное объяснение этих изменений заключается в том, что если атом Pd не эквивалентен роли никеля в структуре пентландита, то Pd-пентландит и рудообразующий пентландит можно рассматривать как разные минеральные фазы. При этом в одних и тех же условиях в этих фазах могут быть разные соотношения $(Ni + Pd)/Fe$ и Ni/Fe. Соответственно, в Pd-пентландитах рудного тела «Южная линза-2» палладий изоморфно замещает только никель. Изоморфное замещение происходит следующим образом: $XNi = 0,71 \times XPd + 0,30 \times XFe$, где XNi , XPd и XFe — содержание элементов в арфу. Таким образом, изоморфное замещение никеля железом, происходящее одновременно с обогащением пентландита палладием, может свидетельствовать о том, что образование рудообразующего пентландита и замещение его богатым палладием пентландитом происходило в различных физико-химических условиях и, возможно, в разное время.

6.1.5. Возможные механизмы обогащения пентландита палладием

Пентландит является единственным концентратором палладия среди сульфидных минералов медно-никелевых руд, поскольку палладий является совместимым элементом с пентландитом, но несовместимым с сосуществующими пирротин, халькопиритом и кубанитом (Cabri, Laflamme, 1981; Czamanske et al., 1992; Chai et al., 1993; Дистлер и др., 1996; Cabri, 2002; Gervilla et al., 2004; Holwell, McDonald, 2010; Godel et al., 2007; 2008; Osbahr et al., 2013; 2014; Brovchenko et al., 2020). Пентландит считается поздним минералом в ассоциации сульфидов, которые могут образовываться в результате распада MSS и ISS. Распад MSS приводит к кристаллизации более стабильных фаз при более низких температурах, таких как пирротин, халькопирит и пентландит, вызывая перераспределение большей части палладия в пентландит. Однако этого механизма может быть недостаточно, чтобы привести к высоким концентрациям палладия в пентландите, поскольку общая концентрация Pd в MSS относительно невелика. Установлено, что MSS является первой твердой фазой, кристаллизующейся из сульфидной жидкости, и что палладий с ней несовместим. Коэффициент распределения Pd между MSS и жидкостью составляет 0,08–0,27 (Ballhaus et al., 2001; Li et al., 1996), поэтому Pd имеет тенденцию накапливаться в остаточной сульфидной жидкости, и только шестая часть Pd фактически растворяется в MSS. Соответственно, пентландит, образующийся при распаде MSS, может содержать не более 10 ppm палладия. Кристаллизация ISS начинается сразу после затвердевания MSS и продолжается до тех пор, пока не израсходуется вся сульфидная жидкость. Распад ISS приводит к образованию не только халькопирита и кубанита, но и пентландита, в который переходит большая часть палладия, как и в случае с MSS. Учитывая то, что палладий также несовместим с ISS, он продолжает накапливаться в оставшейся сульфидной жидкости. Следовательно, количество палладия, растворенного в раннем ISS, также очень незначительно. Значительного роста содержания Pd можно ожидать только в позднем ISS, который кристаллизуется из самых последних порций сульфидной жидкости и может концентрировать значительные количества палладия.

Ниже представлен обзор 23 случаев обнаружения палладия в пентландитах различных месторождений, и один эксперимент (табл.6.1.3). Большинство авторов, не указали первичную сульфидную фазу MSS или ISS, из которой образовался Pd-пентландит, поэтому в каждом случае предполагался первичный твердый раствор на основе представленной в статьях минеральной ассоциации. Только три случая из двадцати трех, включая данную работу, касаются пентландита, образовавшегося при распаде ISS, тогда как в шестнадцати из двадцати трех исследований отмечаются случаи кристаллизации пентландита из MSS. В четырех статьях сообщается о концентрации палладия в пентландите ниже 10 ppm. Это пентландиты месторождений

Цзиньчуань (Chai et al., 1993), Камбалда (Keays et al., 1981), Агуабланка (Pina et al., 2012) и Крейтон-Майн в Садбери (Dare et al., 2010). Столь низкие концентрации, скорее всего, являются результатом распределения Pd при распаде MSS.

Касаемо механизма обогащения пентландита палладием, некоторые авторы предполагают дополнительную диффузию Pd из прилегающего ISS (Pina et al., 2012). Однако такие ограниченные концентрации считаются нормальными для магматических сульфидных месторождений в результате хорошо известных процессов. Более высокие концентрации Pd, особенно достигающие уровня массовых процентов, довольно нетипичны и требуют дальнейшего изучения. Подобные содержания палладия в пентландите нельзя рассматривать как результат растворения и перераспределения палладия среди сульфидов, образовавшихся при распаде MSS или раннего ISS, поэтому авторы, столкнувшиеся с такими случаями, были вынуждены искать другие источники палладия и другие механизмы обогащения им пентландита.

Holwell и McDonald обнаружили 70–200 ppm Pd в пентландите Платрифа в Бушвельде. Они объяснили это высоким соотношением Pd/semimetal в рудах (Holwell, McDonald, 2007) и предположили, что Pd связывается преимущественно с Bi и Te, что может привести к отделению несмешивающейся висмута-теллуридной жидкости на поздних стадиях кристаллизации. Избыток Pd связывается с серой и поступает сначала в MCC, а затем в пентландит (Holwell, McDonald, 2007).

Godel и Barnes обнаружили 0,2–6700 ppm Pd в пентландите JM-рифа в Стиллиутере. Авторы предположили флюидный привнос палладия извне (Godel et al., 2008). С другой стороны, Li и Ripley обнаружили на этом же рифе пентландит, содержащий до 9,8 мас.% Pd, в сростании с измененным сульфидом платины-палладия (Li, Ripley, 2006). Источником палладия был предложен сульфид Pt-Pd, который был разрушен и замещён сплавом Pt-Fe (Li, Ripley, 2006).

Mansur с соавторами сообщили о пентландитах с содержанием палладия 0,005–0,1 мас.% в месторождении Норильск-1 и 0,08–242 ppm на рифе Меренского в Бушвельде (Mansur et al., 2019). Были изучены прослойки пентландита между пирротинном (бывший MSS) и халькопиритом (бывший ISS). Авторы предположили, что богатый Pd пентландит образуется в результате перитектической реакции $MSS + Liquid = PnSS$, где PnSS представляет собой высокотемпературный твердый раствор, из которого при охлаждении получается пентландит (Mansur et al., 2019; 2020). Кроме того, Бровченко и соавторы обнаружили 0,04–4,62 мас.% Pd в пентландите месторождения Норильск-1 и аналогичным образом предложили перитектическую реакцию в качестве объяснения для обогащения пентландита палладием (Brovchenko et al., 2020).

Таким образом, существуют четыре основные гипотезы, которые были предложены для объяснения высоких концентраций палладия в пентландите:

- 1) высокое соотношение Pd/semimetals в сульфидной жидкости;
- 2) привнос палладия в пентландит флюидом;
- 3) разрушение и перераспределение элементов Pd-содержащих МПГ;
- 4) перитектическая реакция $MSS + L = PnSS$.

Тем не менее, большинство из них не подходят для объяснения высоких концентраций Pd в пентландах рудного тела «Южная линза-2».

Рассмотренный в работе разрез рудного тела имеет зональное строение (рис.6.1.3), где слой пирротина является результатом кристаллизации и субсолидусного преобразования MSS, а слои кубанита и халькопирита - продуктом кристаллизации и субсолидусного преобразования ISS. Граница между слоями пирротина и кубанита является потенциальным местом протекания перитектической реакции $MSS + Liquid = ISS$. Реакция такого типа неоднократно воспроизводилась в экспериментах с различным исходным составом сульфидной (Dutrizac, 1976; Синякова, Косяков, 2007; Косяков и др., 2012; Sinyakova, Kosyakov, 2014). Если обогащённый палладием пентландит образуется в результате другой перитектической реакции $MSS + Liquid = PnSS$, подобной той, которая предложена (Mansur et al. 2019), то следует ожидать появления слоя PnSS непосредственно над пирротинным слоем. Однако на контакте пирротина и кубанитовых руд или вблизи них нет скоплений зерен пентландита. Более того, Pd-пентландит в этом исследовании был обнаружен на разных уровнях слоев кубанитового и халькопиритового слоёв и, в частности, очень далеко от пирротинового слоя (рис.6.1.3). Кроме того, высокие концентрации палладия встречаются в ламелях пентландита внутри кубанита (рис.6.1.7), что полностью исключает образование такого пентландита в результате описанной ранее перитектической реакции.

Гипотеза о дисбалансе между Pd и полуметаллами (Holwell, McDonald, 2007) предполагает, что Pt и Pd с большей вероятностью образуют соединения с полуметаллами, такими как Te, Bi, Sb и As, нежели с S (Fleet et al., 1993; Gervilla et al., 1996; Hellmy et al., 2007; Holwell, McDonald, 2006). Это могло бы привести к появлению ЭПГ-висмутотеллуридов на поздних стадиях кристаллизации сульфидной жидкости (Cabri, Laflamme, 1976; Prichard et al., 2004; Barnes et al., 2006) или выделению несмешивающейся жидкости, состоящей из ЭПГ и полуметаллов (Gervilla et al., 1996; Hellmy et al., 2007). Следовательно, избыток палладия свяжется с серой и, таким образом, может перейти в MSS и ISS, и затем в пентландит в результате распада этих первичных твердых растворов. Если бы при кристаллизации рудного тела «Южная линза-2» был избыток атомов палладия, связанных с серой, то он должен был раствориться в MSS и ISS и затем войти в рудообразующий пентландит. Возникновение Pd-пентландитов вместе с рудообразующими пентландами в этом случае необъяснимо.

Таблица 6.1.3. Сводные данные по Pd-содержащим пентландитам различных месторождений

Месторождение	Морфология пентландита	Вмещающая фаза	Первичная фаза	Pd мас. %	Характер распределения Pd в зерне	Механизм обогащения	Ссылка
Bushveld, UG-2 (Karee Mine)	Гранулярный	Ccp ± Pyh ± PGE-bismuthotelluride	ISS	0.02–1.26	Равномерное	Не обсуждается	Junge et al., 2015
Bushveld, UG-2	Гранулярный	Ccp ± Pyh ± Pt-dominant PGM	ISS	0.92–1003 ($\times 10^{-4}$)	Сведений о распределении Pd в отдельных зернах нет. Отмечено изменение содержания Pd в пентландите по разрезу.	Распределение Pd в Pn в ходе распада MSS. Макс. концентрации Pd предполагаются для раннего MSS	Osbaht et al., 2014
Bushveld, Merensky Reef	Гранулярный и флеймы	Pyh + Ccp ± Cbn ± Py ± Pt-dominant PGM	MSS	3.61–1750 ($\times 10^{-4}$)	Сведений о распределении Pd в отдельных зернах нет. Отмечено изменение содержания Pd в пентландите по разрезу	Распределение Pd в Pn в ходе распада MSS. Макс. Концентрации предполагаются для раннего MSS	Osbaht et al., 2013
Bushveld, Merensky Reef	Гранулярный	Pyh	MSS	7–600 ($\times 10^{-4}$)	Нет информации	Диффузия Pd в Pn в ходе распада ISS	Godel et al., 2007
Bushveld, Merensky Reef (Impala Mine)	Гранулярный и флеймы	Pn	High PnSS	0.08–242 ($\times 10^{-4}$)	Зональное. Ядро обогащено Pd, кайма обеднена	Перитектическая реакция MSS + L = PnSS	Mansur et al., 2019
Bushveld, Platereef (Mogalakwena Mine)	Гранулярный и флеймы	Pyh ± Ccp ± PGE-bismuthotelluride	MSS	0.04–0.07	Равномерное	Не обсуждается	Junge et al., 2015
Bushveld, Platereef (Mogalakwena Mine)	Гранулярный и флеймы	Pyh ± Ccp ± Cbn ± PGE-bismuthotelluride	MSS	3.1–636 ($\times 10^{-4}$)	Равномерное по зерну, неравномерное по группе зерен в образце	Pn разрушается и переоткладывается при вторичных процессах. Разные генерации содержат разное количество Pd	Klemd et al., 2016 Klemd et al., 2020
Bushveld, Platereef	Гранулярный и флеймы	Pyh ± Ccp ± PGE-bismuthotelluride	MSS	70–200 ($\times 10^{-4}$)	Равномерное	Высокое соотношение Pd/semimetal. Часть Pd связывается с Bi и Te, избыток поступает в MSS	Holwell and McDonald, 2007
Stillwater, J-M Reef	Гранулярный	Pyh ± Ccp ± Pt-Fe alloy	MSS	0.7–9.8	Нет информации	Pd высвобождается при разрушении флюидом сульфида Pd-Pt и поступает в новообразованный Pn	Li and Ripley, 2006
Stillwater, J-M Reef	Гранулярный	Pyh ± Ccp	MSS	0.2–6700 ($\times 10^{-4}$)	Нет информации	Привнос палладия флюидом извне	Godel and Barnes, 2008
Stillwater, West Fork	Зёрна из раздробленных образцов	Pyh or Ccp	MSS?	0.19–1.36	Равномерное	Не обсуждается	Cabri et al., 1984

Таблица 6.1.3. Сводные данные по Pd-содержащим пентландитам различных месторождений (продолжение)

Месторождение	Морфология	Вмещающая фаза	Первичная фаза	Pd мас. %	Характер распределения Pd в зерне	Механизм обогащения	Ссылка
Норильск-1, гора Рудная	Гранулярный и флеймы	Pyh $\pm$ Ccp	High PnSS	0.04–4.62	Зональное. Ядро обогащено Pd, кайма обеднена	Перитектическая реакция MSS + L = PnSS	Brovchenko et al., 2020
Норильск-1	Гранулярный	CbSS + ISS $\pm$ MSS	ISS	1.90–3.05	Неравномерное	Не обсуждается	Distler et al., 1996
Норильск-1	Гранулярный	Pn	High PnSS	0.04–0.10	Равномерное	Перитектическая реакция MSS + L = PnSS	Mansur et al., 2019
Норильск-1, Медвежий ручей	Зёрна из раздробленных образцов	Pyh or Ccp	MSS?	0.005–0.03	Нет информации	Не обсуждается	Cabri et al., 2003
Талнахское, рудник Маяк	Granular Pn and lamellae in Cbn and Ccp	Cbn $\pm$ Ccp	ISS	0.06–11.26	Неравномерное. Одна сторона зерна обогащена палладием.	Fluid transfer of Pd into Pn from outside	Данное исследование
Талнахское	Зёрна из раздробленных образцов	Pyh or Ccp	MSS?	54.5–248 ($\times 10^{-4}$)	Нет информации	Не обсуждается	Cabri et al., 2003
Октябрьское	Гранулярный и флеймы	Pn	High PnSS	55–180 ($\times 10^{-4}$)	(1) Ядро обогащено Pd, кайма обеднена; (2) различные содержания Pd на контакте с Pyh и Ccp	Перитектическая реакция MSS + L = PnSS	Mansur et al., 2019
Aguablanca	Гранулярный и флеймы	Pyh $\pm$ Ccp	MSS	0.5–7 ($\times 10^{-4}$)	Нет информации	Диффузия Pd из ISS	Piña et al., 2012
Jinchuan	Гранулярный и флеймы	Pyh $\pm$ Ccp	MSS	0.1–6 ($\times 10^{-4}$)	Равномерное	Диффузия Pd в Pn в ходе распада MSS	Chai et al., 1993
Sudbury, Creighton Mine	Гранулярный и флеймы	Pyh $\pm$ Ccp	MSS	0.28–2.7 ($\times 10^{-4}$)	Zonal. The core is enriched in Pd, the rim is depleted	Диффузия Pd в Pn в ходе распада MSS	Dare et al., 2010
Kambalda	Зёрна из раздробленных образцов	Pyh	MSS	0.001–0.5 ($\times 10^{-4}$)	Нет информации	Диффузия Pd через MSS во время его охлаждения или метаморфизма	Keays et al., 1981
Эксперимент при 500° C	Нет информации	Pyh	MSS	0–12.5	Неравномерное	Диффузия Pd в Pn в ходе распада MSS	Makovicky et al., 1986

Источник палладия является одной из основных проблем в выяснении происхождения Pd-пентландита. Li и Ripley обнаружили обогащённые Pd пентландиты на J-M рифе Стиллиутера и предположили, что они являются результатом разложения сульфидов Pt-Pd в результате взаимодействия с недосыщенным серой гидротермальным флюидом; в ходе такого процесса формируются сплавы Pt-Fe и высвобождается палладий (Li, Ripley, 2006). Пространственная связь богатых палладием пентландитов и PGE-висмутотеллуридов отмечена и для других месторождений (Holwell, McDonald, 2007; Junge et al., 2015).

Четыре из шести изученных областей, содержащих Pd-пентландит в рудном теле «Южная линза-2», расположены вблизи крупных многофазных агрегатов МПГ, таких, как на рисунке 6.1.4. Две других области не имеют явной пространственной связи с какими-либо платиновыми минералами. Однако, даже несмотря на отсутствие МПГ вблизи некоторых проявлений богатых палладием пентландитов на исследованной полированной поверхности, мы не можем гарантировать отсутствие МПГ выше или ниже этих зерен пентландита. Поэтому можно предположить, что некоторые МПГ могут быть источником палладия для обнаруженных Pd-пентландитов.

Предполагается, что крупные многофазные агрегаты МПГ, как и в нашем случае, образуются в результате кристаллизации несмешивающейся PGE-semimetal жидкости. Отделение PGE-теллуридной жидкости на поздних стадиях кристаллизации сульфидной жидкости подтверждено экспериментально (Helmy et al., 2007). В природных рудах эта несмешивающаяся жидкость может иметь более сложный состав (Holwell, McDonald, 2007; Junge et al., 2015; Sinyakova et al., 2023 и т.д.). Sn, Bi и Pb являются основными анионами полуметаллов в такой PGE-жидкости рудного тела «Южная линза-2», тогда как Te присутствует лишь в небольших количествах. Pd и второстепенная Pt являются основными катионами в этих многофазных зернах МПГ. Прочие PGE не образуют собственных минералов и обычно не обнаруживаются в качестве примесей в минералах Pt и Pd. Округлая или неправильная форма агрегатов многофазных МПГ (рис.6.1.4), многообразие внутренних структур и большое количество различных фаз могут указывать на то, что этот тип МПГ является результатом кристаллизации капель несмешивающейся жидкости сложного состава.

Хотя крупные многофазные агрегаты МПГ являются важными концентраторами палладия, их нельзя рассматривать как источник палладия для Pd-пентландитов по следующим причинам.

1. Pt и Pd сильнее связаны с полуметаллами, такими как Te, Bi, Sb и As, нежели с серой (Fleet et al., 1993; Gervilla et al., 1996; Holwell, McDonald, 2006; Helmy et al., 2007). Таким образом,

если образуется связь палладия с атомом полуметалла, то разрыв такой связи и новое образование связи палладия с серой весьма маловероятны.

2. Растворимость жидкостей предполагает равновесие между сосуществующими жидкостями и кристаллизующимися фазами. Если когда-либо произойдет отделение PGE-semimetals-жидкости от сульфидной, то PGE и полуметаллы будут сконцентрированы в первой. При охлаждении разделение компонентов между жидкостями также усилится, и, следовательно, выделение палладия из полуметаллической жидкости ЭПГ обратно в сульфидную жидкость или твердую сульфидную матрицу весьма маловероятно.

3. В отличие от метаморфической реакции, предложенной для J-M рифа Стиллуотера, включая высвобождение Pd (Li, Ripley, 2006), в нашем случае нет ни одного свидетельства распада или растворения каких-либо фаз МПГ или многофазных агрегатов МПГ. Таким образом, зерна МПГ не проявляют себя как источник палладия.

4. Если бы источником палладия были зерна МПГ, то наибольшие содержания палладия в пентландите были бы в тех, которые встречаются в очень непосредственной близости или непосредственном контакте с ними. Однако содержание Pd в пентландите не зависит от близости или контакта с зерном МПГ (рис.6.1.6; 6.1.7).

Приведенные выше аргументы не позволяют считать многофазные агрегаты МПГ источником палладия для изученных Pd-пентландитов. Таким образом, рассмотренные гипотезы не могут полностью объяснить возникновение богатого палладием пентландита в рудах рудного тела Южное-2, и необходимо предложить новый механизм.

6.1.6. Образование Pd-содержащего пентландита

Согласно выявленным в работе особенностям, решающими для интерпретации генезиса генезиса богатого палладием пентландита в халькопиритовых рудах являются четыре момента:

- 1) небольшой размер участков, содержащих Pd-пентландит (рис.6.1.5; 6.1.7);
- 2) чрезвычайно высокие концентрации Pd, достигающие 11,26 мас.% (табл.6.1.1);
- 3) резкие изменения содержания палладия в пентландите на небольших расстояниях (рис.6.1.6);
- 4) неравномерное (незональное) распределение палладия в отдельных зернах пентландита (рис.6.1.7е).

Основные проблемы касаются источника палладия, а также механизм обогащения. Гипотеза о том, что остаточная сульфидная жидкость может быть источником палладия, кажется весьма убедительной. Большинство областей, содержащих Pd-пентландит, пространственно

связаны с многофазными агрегатами МПГ, которые являются результатом отделения несмешивающейся PGE-semimetal жидкости от остаточного сульфидного расплава на поздних стадиях кристаллизации сульфидных жидкостей (Gervilla et al., 1996; Helmy et al., 2007). Поскольку крупные капли такой несмешивающейся жидкости встречаются равномерно по разрезу кубанитовых и халькопиритовых руд, остаточная жидкость могла захорониться в виде обособленных анклавов среди кумулатов ISS при его кристаллизации. Следовательно, большая часть палладия должна была содержаться в несмешивающейся PGE-semimetal жидкости. Однако при высоком отношении Pd/semimetal часть палладия будет образовывать связь с серой и, таким образом, будет находиться в сосуществующей сульфидной жидкости (Holwell, McDonald, 2007). Кристаллизация такой жидкости могла бы привести к появлению богатого палладием ISS и, следовательно, обогащённого палладием пентландита. В этом случае карта на рисунке 6.1.5. показывает обособленный анклав закристаллизованной остаточной сульфидной жидкости вместе с несмешивающейся PGE-semimetal жидкостью. Однако это противоречит морфологическим особенностям пентландита и распределению в нем палладия.

Можно предположить, что крупные кристаллы пентландита образовались в результате котектической или эвтектической кристаллизации ISS и PnSS. Таким образом, большая часть палладия должна попасть в PnSS во время кристаллизации PnSS из жидкости. Кроме того, распределение палладия в целом должно быть однородным из-за высокой скорости диффузии элементов при магматических температурах. Если бы гомогенизация не произошла при кристаллизации из расплава, то она должна была завершиться при субсолидусных переуравновешиваниях путем диффузии.

Кристаллы пентландита имеют сеть ламелей халькопирита, а большие участки пентландита замещены либо кубанитом, либо халькопиритом (рис.6.1.2). Это может указывать на интенсивный катионный обмен Cu, Fe и Ni внутри кристалла PnSS ниже солидуса. Кроме того, микрозондовые исследования показали, что состав рудообразующего пентландита в пределах одной пробы для одной и той же глубины одинаков. Следовательно, гомогенизация концентраций основных компонентов оказалась достаточно эффективной. Если Pd попал в PnSS на магматической стадии кристаллизации, то его концентрация должна была быть равномерно распределена внутри исследуемого зерна, как и концентрация Fe, Ni и Cu. Другими словами, кристаллы PnSS, которые могут образоваться из остаточной сульфидной жидкости, должны иметь несколько более высокую концентрацию палладия, чем другие, и равномерное распределение палладия в зерне. Однако распределение палладия в крупных кристаллах пентландита крайне неравномерно (рис.6.1.7e). Более того, наличие в кубаните ламелей обогащённого палладием пентландита (рис.6.1.7) противоречит этому предположению. Если бы

PnSS кристаллизовался из расплава, то при его кристаллизации расходовался бы палладий. После этого не должно остаться источника палладия для обогащения ламелей пентландита.

Предполагается, что как ламели, так и зернистый пентландит в кубанитовых и халькопиритовых рудах возникли в результате распада ISS. Если часть ISS кристаллизовалась из остаточной сульфидной жидкости, обогащённой Pd, то распад такой ISS должен привести к возникновению богатого палладием PnSS. Тем не менее длительная последовательность субсолидусных распадов PnSS на пентландит, халькопирит и кубанит должна была привести к гомогенизации состава по палладию, а также по Cu, Fe и Ni. Из-за крайне неравномерного распределения палладия в зернах пентландита следует, что обогащение палладием происходило после завершения субсолидусных преобразований PnSS.

Следовательно, обогащение пентландита палладием представляет собой наложенный процесс, не связанный ни с кристаллизацией сульфидной жидкости, ни с субсолидусными преобразованиями сульфидов. Карта распределения палладия в зёрнах пентландита (рис.6.1.7е) подтверждает наложенный характер процесса. На этой карте показано, что резкое обогащение палладием происходит на локальных участках, связанных с соседними зёрнами пентландита или близко расположенными частями этих зерен, независимо от того, были ли обогащены ламели или крупные кристаллы. Можно предположить направления диффузии, по которым поступал палладий. Стрелки на рисунке 6.1.7е показывают эти направления.

Тем не менее, нерешенной остается проблема с источником палладия для позднего процесса наложения. Godel и Barnes предположили возможность переноса палладия в пентландит из внешнего источника посредством флюида для JM-рифа Стиллиутера (Godel, Barnes, 2008). Однако в нашем исследовании проблематично ссылаться на внешний источник, богатый палладием, для рудного тела «Южная линза-2». Многие рудные тела в составе Талнахского и Октябрьского месторождений имеют ореолы метасоматически измененных пород, содержащих сульфидную и PGE минерализацию. Эти метасоматические изменения, в том числе образование сульфидных вкраплений, вызваны флюидом, выделяющимся при кристаллизации одного и того же рудного тела.

Концентрация меди, Pt, Pd и других несовместимых элементов в 100%-ном сульфидном расчете (Naldrett, 2004) в измененных породах выше, чем в сплошных сульфидных рудах. Сульфидная вкрапленность отчетливо видна в магматических и осадочных породах вблизи контакта с рудным телом. Тем не менее, влияние такого метасоматического флюида на сульфидные руды самого рудного тела не выявлено, поскольку сульфидные минералы, выделившиеся из этого флюида, трудно обнаружить среди первичных массивных сульфидов. Флюидные включения в сульфидных минералах являются свидетельством воздействия такого

флюида (рис.6.1.10). Встречаются крупные группы включений (рис.6.1.10а), одиночные включения или цепочки включений (рис.6.1.10б). Некоторые из них имеют идиоморфную форму (рис.6.1.10б) и содержат Pd-содержащие дочерние минеральные фазы (рис.6.1.10а,б). Их наличие свидетельствует о влиянии флюида, который мог быть источником палладия, на обогащение палладием некоторых зерен пентландита. В настоящее время мы не можем определить и дать подтверждение источнику этой жидкости. Это вполне могло быть либо соседнее рудное тело, либо какая-то часть рудного тела «Южная линза-2», закристаллизовавшаяся позже, чем та часть, которая изучена по скважине ЕМ-7. Важным фактом, однако, является временной разрыв между возникновением и субсолидусными превращениями рудообразующего пентландита и самим процессом обогащения палладием.

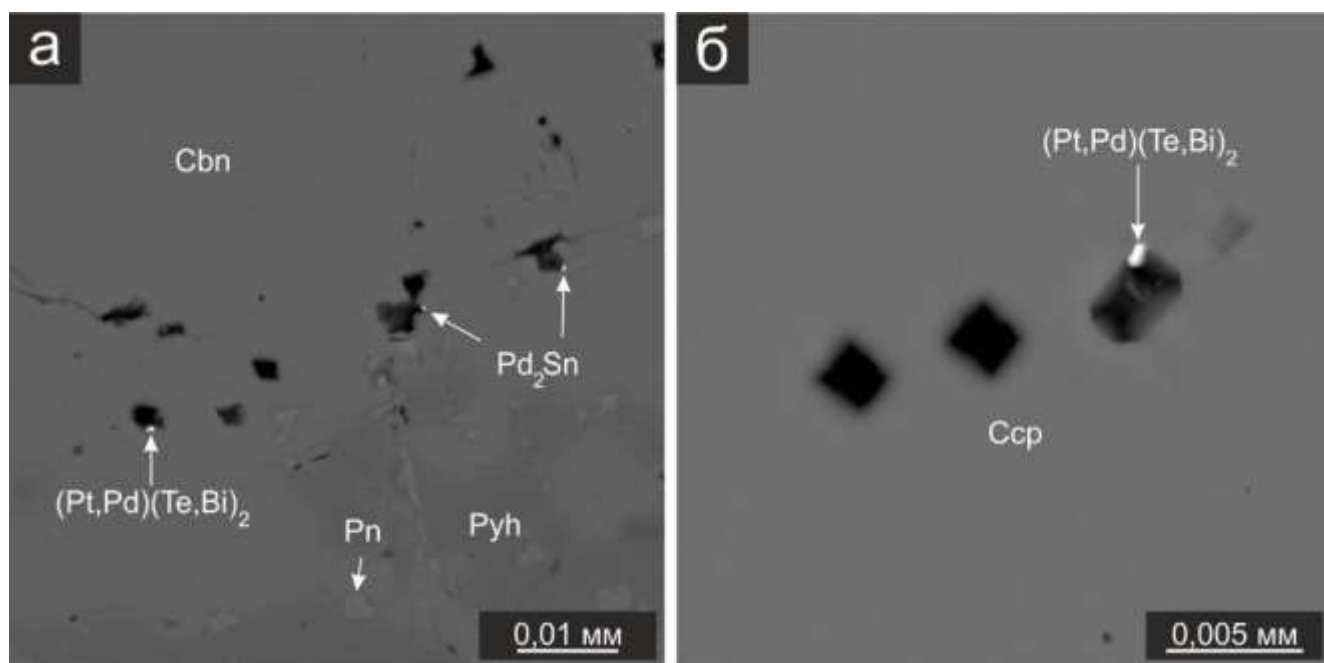


Рисунок 6.1.10. Флюидные включения в сульфидных рудах Талнахского месторождения. а – группа флюидных включений в кубаните; б – цепочка идиоморфных флюидных включений в халькопирите. Изображение в BSE.

6.2. Выводы

- 1) В халькопиритовых рудах Талнахского месторождения обнаружены кристаллы и ламели пентландита с повышенными содержаниями палладия (до 11,26 мас.%).
- 2) Области распространения Pd-содержащего пентландита малы и локальны.
- 3) Как кристаллы, так и ламели пентландита обогащаются палладием неравномерно: максимальные концентрации наблюдаются в частично растворённых краевых участках пентландита.

4) Обогащение пентландита палладием в халькопиритовых рудах Талнахского месторождения является наложенным процессом, который происходил после завершения субсолидусных преобразований PnSS. Наложенность процесса косвенно подтверждается тем, что в нашем эксперименте аналогичные фазы не сформировались.

5) Статистические расчёты показывают, что палладий входит в структуру пентландита, замещая никель: один атом никеля замещается 0,71 атомами палладия и 0,30 атомами железа.

6) Среди известных гипотез обогащения пентландита палладием только флюидная гипотеза объясняет происхождение Pd-содержащего пентландита в рудном теле «Южная линза-2».

На основании полученной информации выдвигается **третье защищаемое положение:**

Палладий, помимо образования собственных фаз минералов, в значительном количестве (до 11,26 мас. %) входит в структуру пентландита, замещая никель: один атом никеля замещается 0,71 атомами палладия и 0,30 атомами железа. Обогащенный палладием пентландит образовался в результате воздействия пострудных гидротермальных растворов (флюидов), содержащих Pd и Fe, в локальных участках руд.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведённых исследований можно сделать следующие выводы:

1. Различия минеральных ассоциаций в халькопиритовых и моихукитовых рудах обусловлены разными исходными составами сульфидных расплавов и физико-химическими условиями их кристаллизации.

2. Процесс фракционной кристаллизации модельного расплава привёл к образованию сложной зональности (пирротин → кубанит → пугоранит), которая имитирует зональность богатых медью руд. Последовательность кристаллизации первичных фаз из расплава и история их субсолидных преобразований частично повторяют таковые в природных рудах.

3. Экспериментально нами показано, что примеси благородных металлов присутствуют в виде твердых растворов в сульфидах и образуют собственные фазы по разным механизмам: а) кристаллизация из сульфидного расплава, б) распад твёрдых растворов, в) отделение расплава подсистемы $\text{Cu(Fe, Ni) - S(Pb, Bi, Sb) - ЭПГ(Ag, Au)}$ от материнского сульфидного с последующей его кристаллизацией при $T < 560^\circ\text{C}$.

4. Крупные многофазные агрегаты МПГ, находящиеся в кубанитовом и верхнем халькопиритовом слое скважины ЕМ-7, а также по всему разрезу скважины 441, были образованы в результате ликвации обогащенных ЭПГ станидной (Pd-Pt-Sn) и плюмбидной (Pd-Pb) жидкостей, отделившихся от сульфидного расплава в процессе его кристаллизации. Проведённый нами эксперимент подтвердил возможность отделения сульфидно-металлоидного расплава схожего состава от сульфидного. Более ранние мелкие (Pd-Ni-As) МПГ кристаллизовались непосредственно из сульфидного расплава. Возможность реализации такого механизма также показана нами экспериментально.

5. В халькопиритовых рудах Талнахского месторождения обнаружен пентландит с аномально высокими содержаниями палладия, до 11,26 мас. %. Палладий входит в структуру пентландита, замещая никель: один атом никеля замещается 0,71 атомами палладия и 0,30 атомами железа. Такой пентландит образовался в локальных участках руд в результате воздействия на них пострудных гидротермальных растворов (флюидов), содержащих Pd и Fe. Наложённость процесса косвенно подтверждается тем, что в нашем эксперименте аналогичные фазы не сформировались.

Полученные результаты могут быть использованы для дальнейших фундаментальных исследований системы $(\text{Ni})\text{-Cu-Fe-S}$, а также применяться на практике для детализации геологических моделей, прогнозирования структуры рудных тел и выявления в них областей с повышенными концентрациями МПГ при оценке промышленной значимости новых месторождений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бегизов В.Д., Мещанкина В.И., Дубакина Л.С., Палладоарсенид Pd_2As – новый самородный арсенид палладия из медно-никелевых руд Октябрьского месторождения // Записки ВМО. 1974. Вып. 1. С. 104–107.
2. Генкин А.Д. Минералы платиновых металлов и их ассоциации в медно-никелевых рудах Норильского месторождения. – М.: Наука, 1968. 106 с.
3. Генкин А.Д., Дистлер В.В., Гладышев Г.Д., Филимонова А.А., Евстигнеева Т.Л., Коваленкер В.А., Лапутина И.П., Смирнов А.В., Гроховская Т.Л. Сульфидные медно-никелевые руды норильских месторождений. – М.: Наука, 1981. 234 с.
4. Генкин А.Д., Евстигнеева Т.Л., Тронева Н.В., Вялсов Л.Н. Полярит $\text{Pd}(\text{Pb}, \text{Bi})$ – новый минерал медно-никелевых сульфидных руд // Записки ВМО. ХСVIII. 1969. Т. 6. С. 708–715.
5. Генкин А.Д., Муравьева И.В., Тронева Н.В. Звягинцевит, природный интерметаллический сплав палладия, олова, платины и свинца // Геология рудных месторождений. 1966. Т. 8. № 1. С. 94–100.
6. Годлевский М.Н. Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. М.: Госгеолтехиздат. – 1959. 68 с.
7. Дистлер В.В., Генкин А.Д., Филимонова А.А., Хитров В.Г., Лапутина И.П. Зональность медно-никелевых руд Талнахского и Октябрьского месторождений // Геология рудных месторождений. 1975. № 2. С. 16–37.
8. Дистлер В.В., Гроховская Т.Л., Евстигнеева Т.Л., Служеникин С.Ф., Филимонова А.А., Дюжиков О.А., Лапутина И.П., Рябчиков И.Д. Петрология магматического сульфидного рудообразования. – М.: Наука, 1988. 232 с.
9. Дистлер В.В., Кулагов Е.А., Служеникин С.Ф., Лапутина И.П. Закаленные твердые растворы сульфидов в Норильских рудах // Геология рудных месторождений. 1996. Т. 38. № 1. С. 35–46.
10. 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. 18. №1. С.41–53.
11. Дистлер В.В., Служеникин С.Ф., Кабри Дж., Кривошук Н.А., Туровцев Д.М., Голованова Т.А., Мохов А.В., Кнауфф В.В., Олешкевич О.И. Платиновые руды норильских расслоенных интрузивов: соотношение магматического и флюидного концентрирования благородных металлов // Геология рудных месторождений. 1999. Т. 41. №3. С. 241–265.

12. Добровольская М. Г. Сульфиды щелочных металлов в природе. – М.: Наука, 2018. 159 с.
13. Додин Д.А., Батуев Б.Н., Митенков Г.А., Изоитко В.М. Атлас пород и руд Норильских медно–никелевых месторождений. – Л.: Недра, 1971. 560 с.
14. Додин Д.А., Служеникин С.Ф., Богомоллов М.А. Руды и минералы Норильского района. – М.: Студия «Поляр. звезда», 2009. 220 с.
15. Дюжиков О.А., Дистлер В.В., Струнин Б.М., Мкртычан А.К., Шерман М.А., Служеникин С.Ф., Лурье А.М. Геология и рудоносность Норильского района. – М.: Наука, 1988. 279 с.
16. Евстигнеева Т.Л., Генкин А.Д. Платинометальная минерализация норильских медно-никелевых руд: природные и экспериментальные данные // Геология медно-никелевых месторождений СССР. Ленинград, 1990. С. 98–106.
17. Евстигнеева Т.Л., Трубкин Н.В. Новые данные о соединениях в системе Pd_2As-Ni_2As // Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле». 2006. № 1 (24).
18. Изох А.Э., Медведев А.Я., Федосеев Г.С., Поляков Г.В., Николаева И.В., Палесский С.В. Распределение элементов платиновой группы в пермотриасовых базальтах Сибирской крупной изверженной провинции // Геология и геофизика. 2016. Т. 57. № 5. С. 10281042.
19. Коваленкер В.А., Лапутина И.П., Вьяльсов Л.Н., Генкин А.Д., Евстигнеева Т.Л., Минералы теллура в сульфидных медно-никелевых рудах Талнаха и Октябрьского месторождения (Норильский район) // Известия АН СССР. 1972. Геологический выпуск 1. С. 85–97.
20. Колонин Г.Р., Орсов Д.А., Синякова Е.Ф., Кислов Е.В. Использование соотношения $Ni:Fe$ в пентландите для оценки летучести серы при формировании сульфидной минерализации, содержащей PGE, Йоко-Довыренского массива // Доклады Академии Наук. 2000. Т. 370. № 1. С. 87–91.
21. Косяков В.И. Возможности использования направленной кристаллизации для решения задач петрологии // Геология и геофизика. 1998. Т. 39. № 9. С. 66–77.
22. Косяков В.И. Топологический анализ диаграммы плавкости системы $Cu-Fe-S$ // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53. № 6. С. 1–7.
23. Косяков В.И., Синякова Е.Ф. Направленная кристаллизация железоникелевых сульфидных расплавов в области образования моносульфидного твердого раствора // Геохимия. 2005. №4. С. 415–428.
24. Косяков В.И., Синякова 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. Т. 53. № 9. С. 1126–1153.

25. Косяков В.И., Синякова Е.Ф., Дистлер В.В. Экспериментальное моделирование формирования фазовых соотношений и зональности магматических сульфидных медно-никелевых руд, Россия // Геология рудных месторождений. 2012. Т. 54. № 3. С. 221–252.
26. Криволуцкая Н.А. Эволюция траппового магматизма и платино–медно–никелевое рудообразование в Норильском районе. – М.: МГК, 2014. 321 с.
27. Лихачев А.П. Pt-Cu-Ni месторождения Норильского района: проблемы связи магматизма и рудообразования. Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях // Тезисы докл. Междунар. симпозиума, посвященного 100-летию со дня рождения акад. А.Г. Бетехтина. Москва, 1997. С. 278–279.
28. Лихачев А.П. К динамике становления талнахских рудоносных интрузий и связанных с ним платино-медно-никелевых месторождений // Отечественная геология. 1996. № 8. С. 20–26.
29. Лихачев А.П. Платино–медно–никелевые месторождения. – М.: Эслан, 2006. 496 с.
30. Налдретт А.Дж. Отложения магматических сульфидов: геология, геохимия и Исследование. Спрингер, Берлин/Гейдельберг/Нью-Йорк. – 2004. 742 с.
31. Перегоедова А.В., Федорова Ж.Н., Синякова Е.Ф. Физико-химические условия образования пентландита в медьсодержащих сульфидных парагенезисах // Геология и геофизика. 1995. Т. 36. № 3. С. 98–105.
32. Разин Л.В., Боришанская С.С. Минеральные формы нахождения платиновых металлов и золота во вкрапленных рудах месторождения Норильск-I. Труды ЦНИГРИ. 1970. Вып. 87. С. 209–237.
33. Рябов В.В., Шевко А.Я., Гора М.П. Магматические образования Норильского района. Т. 1. Петрология траппов. – Новосибирск: Нонпарель, 2000. 408 с.
34. Савельев Д.Е., Сергеев С.Н., Блинов И.А. Акцессорная минерализация в хромититах мантийного разреза офиолитов Крака // Вестник академии наук РБ, 2018, Т. 29, № 4(92).
35. Синякова Е.Ф. Формы выделения палладия при кристаллизации сульфидных расплавов системы Fe-Ni-S при содержании серы от 40 до 51 ат % // Геология и геофизика. 1998. Т. 39. № 5. С. 627–639.
36. Синякова Е.Ф., Косяков В.И. Поведение примесей благородных металлов при фракционной кристаллизации Cu-Fe-Ni–сульфидных расплавов, содержащих As и Co // Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 10. С. 1374–1400.
37. Синякова Е.Ф., Косяков В.И. Экспериментальное моделирование зональности сульфидных медно-никелевых руд // Доклады Российской академии наук. 2007. Т. 417. № 4. С. 522–527.

38. Синякова Е.Ф., Косяков В.И. Экспериментальное моделирование зональности богатых медью сульфидных руд медно-никелевых месторождений // Доклады Российской академии наук. 2009. Т. 426. № 5. С. 668–673.
39. Синякова 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. 2019а. Т. 60. № 6. С. 820–842.
40. Синякова Е.Ф., Косяков В.И., Горячев Н.А. Образование каплевидных включений на основе Pt, Pd, Au, Ag, Bi, Sb, Te, As при кристаллизации промежуточного твердого раствора в системе Cu–Fe–Ni–S // Доклады АН, 2019б. Т. 489. № 1. С. 70–74.
41. Служеникин С.Ф. Платинмедноникелевые и платиновые руды Норильского района и их рудная минерализация // Российский химический журнал. 2010. Т. № 2. С. 38–49.
42. Служеникин С.Ф., Мохов А.В. Минералы системы PdBi–PdTe–PdSb–PdPb в Pt–Cu–Ni и Pt рудах Норильского региона // Ежегодная сессия РМО. Москва, 2007. С. 119–121.
43. Служеникин С.Ф., Мохов А.В. Природные железо-платиновые, палладий-платиновые и палладий-медные сплавы в платино-медно-никелевых и платиновых рудах Норильского месторождения // В сборнике: «Проблемы рудной геологии, минералогии, петрологии и геохимии». Москва, 2008. С. 346–347.
44. Спиридонов Э.М. Рудно–магматические системы Норильского рудного поля // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 9. С. 1356–1378.
45. Старых Р.В., Синева С.И., Захряпин С.Б. Исследование поверхностей ликвидуса и солидуса четырёхкомпонентной системы Fe–Ni–Cu–S. IV. Построение диаграммы плавкости и определение границ области расслоения трёхкомпонентной сульфидной системы Cu–Fe–S // Металлы. 2010. № 6. С. 42–49.
46. Суханова Е.Н. Районирование рудных тел, интрузий и тектоно-магматических узлов и их прикладное значение // В сборнике: «Геология и минеральные ресурсы Норильского горного округа». Издательство НТО Цветмет, Норильск, 1968. С. 139–142.
47. Федорова З.Н., Синякова Е.Ф. Экспериментальное исследование физико-химические условия образования пентландита // Геология и геофизика. 1993. Т. 34. С. 84–92.
48. Arndt N.T., Leshner C.M., Czamanske G.K. Mantle-derived magmas and magmatic Ni–Cu–(PGE) deposits // Econ. Geol. 100th Anniversary volume. 2005. P. 5–24.
49. 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 Sudbury igneous complex // J. Petrol. 2001. V. 42. P. 1911–1926.

50. Barkov A., Martin R., Poirier G., Tarkian M., Pakhomovskii Y., Men'shikov Y. Tatyanaite, a new platinum-group mineral, the Pt analogue of taimyrite, from the Noril'sk complex (northern Siberia, Russia) // *Eur. J. Mineral.* 2000a. V. 12. P. 391–396.
51. Barkov A., Martin R., Poirier G., Yakovlev Y. The taimyrite–tatyanaite series and zoning in intermetallic compounds of Pt, Pd, Cu, and Sn from Noril'sk, Siberia, Russia // *Can. Mineral.* 2000b. V. 38. P. 599–609.
52. Barkov A.Y., Martin R.F., Pakhomovsky Y.A., Tolstykh N.D., Krivenko A.P. Menshikovite, $\text{Pd}_3\text{Ni}_2\text{As}_3$, a new platinum-group mineral species from Two Layered complexes, Russia // *Can. Mineral.* 2002. V. 40. P. 679–692.
53. Barnes S.-J. Cotectic precipitation of olivine and sulfide liquid from komatiite magma and the origin of komatiite-hosted disseminated nickel sulfide mineralization at Mount Keith and Yakabindie, Western Australia // *Econ. Geol.* 2007. V. 102. P. 299–304.
54. 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 // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2006. V. 152. P. 187–200.
55. Barnes S.-J., Fiorentini M.L., Austin P., Gessner K., Hough R.M., Squelch A.P. Three-dimensional morphology of magmatic sulfides sheds light on ore formation and sulfide melt migration // *Geology.* 2008. V. 36(8). P. 655–658.
56. Barnes S.-J., Godel B., Gurer D., Brenan J. M., Robertson J., Paterson D. Sulfide–Olivine Fe–Ni Exchange and the Origin of Anomalously Ni Rich Magmatic Sulfides // *Econ. Geol.* 2013. V. 108(8). P. 1971–1982.
57. Barnes S.-J., Le Vaillant M., Godel B., Leshner C. M. Droplets and Bubbles: Solidification of Sulphide-rich Vapour-saturated Orthocumulates in the Norilsk–Talnakh Ni–Cu–PGE Ore-bearing Intrusions // *J. Petrol.* 2019. V. 60(2). P. 269–300.
58. Barnes S.-J., Lightfoot P.C. Formation of magmatic nickel–sulphide ore deposits and processes affecting their copper and platinum-group element contents // *Econ. Geol. 100th Anniversary volume.* 2005. P. 179–213.
59. Barnes S.-J., Ripley E.M. Highly siderophile and strongly chalcophile elements in magmatic ore deposits // *Rev. Mineral. Geochem.* 2016. V. 81(1). P. 725–774.
60. Bilenker L. A phase Equilibrium study of Cu-Fe Sulfides between 700°C and 800°C // Advisors: Dr. Philip Candela and Dr. Philip Piccoli With Graduate Student Brian Tattitch April 28, 2008 GEOL394.

61. Brovchenko V.D., Sluzhenikin S.F., Kovalchuk E.V., Kovrigina S.V., Abramova V.D., Yudovskaya M.A. Platinum Group Element Enrichment of Natural Quenched Sulfide Solid Solutions, the Norilsk 1 Deposit, Russia // *Econ. Geol.* 2020. V. 6. P. 1343–1361.
62. Cabri L. New phase relations in the Cu-Fe-S system // *Can. Mineral.* 1973. V. 56(3). P. 871–880.
63. Cabri L.J. The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum–group elements. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum: Montreal, QC, Canada, 2002. V. 54. 852 p.
64. Cabri L.J. The platinum–group minerals. The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum–Group Element. Canadian Insitute of Mining, Metallurgy and Petroleum. 2002. V. 54. P. 13–129.
65. Cabri L.J., Blank H., El Goresy A., Laflamme J.H.G., Nobiling R., Sizgoric M.B., Traxel K. Quantitative trace–element analyses of sulphides from Sudbury and Stillwater by proton microprobe // *Can. Mineral.* 1984. V. 22. P. 521–542.
66. Cabri L.J., Blank H., El Goresy A., Laflamme J.H.G., Nobiling R., Sizgoric M.B., Traxel K. Quantitative trace–element analyses of sulphides from Sudbury and Stillwater by proton microprobe // *Can. Mineral.* 1984. V. 22. P. 521–542.
67. Cabri L.J., Laflamme J.G. Analyses of minerals containing platinum–group elements. In: Cabri L.J. (Ed.). *Platinum–Group Elements: Mineralogy, Geology, Recovery*. Canadian Insitute of Mining, Metallurgy and Petroleum: Montreal, QC, Canada. 1981. V. 23. P. 151–173.
68. Cabri L.J., Laflamme J.H.G. The mineralogy of the platinum–group elements from some copper–nickel deposits of the Sudbury area, Ontario // *Econ. Geol.* 1976. V. 71. P. 1159–1195.
69. Cabri L.J., Sylvester P.J., Tubrett M.N., Peregoedova A., Laflamme J.H.G. Comparison of LAM–ICP–MS and micro–PIXE results for palladium and rhodium in selected samples of Noril'sk and Talnakh sulfides // *Can. Mineral.* 2003. V. 41. P. 321–329.
70. Campbell I.H., Naldrett A.J. The influence of silicate: sulfide ratios on the geochemistry of magmatic sulfides // *Econ. Geol.* 1979. V. 74. P. 1503–1506.
71. Cawthorn R. G. Multiple sills or a layered intrusion? Time to decide // *South African Journal of Geology.* 2012. V. 115(3). P. 283–290.
72. Chai G., Naldrett A.J., Rucklidge J.C., Kilius L.R. In situ quantitative analyses for PGE and Au in sulfide minerals of the Jinchuan Ni–Cu deposit by accelerator mass spectrometry // *Can. Mineral.* 1993. V. 331. P. 19–30.
73. Chai G., Naldrett A.J., Rucklidge J.C., Kilius L.R. In situ quantitative analyses for PGE and Au in sulfide minerals of the Jinchuan Ni–Cu deposit by accelerator mass spectrometry // *Can. Mineral.* 1993. V. 31. P. 19–30.

74. Chayka I., Zhitova L., Antsiferova T., Abersteiner A., Shevko A., Izokh A., Tolstykh N., Gora M., Chubarov V., Kamenetsky V. In-situ crystallization and continuous modification of chromian spinel in the “Sulfide-Poor platinum-group metal ores” of the Norilsk-1 intrusion (Northern Siberia, Russia) // *Minerals*. 2020. 10. 498.
75. Craig J.R., Kullerud G. Phase relations in the Cu–Fe–Ni system and their application to magmatic ore deposits // *Econ. Geol. Monograph*. 1969. V. 4. P. 344–358.
76. Czamanske G.K., Kunilov V.E., Zientek M.L., Cabri L.J., Likhachev A.P., Calk L.C., Oscarson R.L. A proton microprobe study of magmatic sulfide ores from the Noril’sk–Talnakh district, Siberia // *Can. Mineral*. 1992. V. 30. P. 249–287.
77. Dare S.A.S., Barnes S.-J., Prichard H.M. The distribution of platinum group elements (PGE) and other chalcophile elements among sulfides from the Creighton Ni–Cu–PGE sulfide deposit, Sudbury, Canada, and the origin of palladium in pentlandite // *Miner. Depos.* 2010. V. 45. P. 765–793.
78. Duran C.J., Barnes S.-J., Pleše 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 Geol. Rev.* 2017. V. 90. P. 326–351.
79. Dutrizac J.E. Reactions in cubanite and chalcopyrite // *Can. Mineral*. 1976. V. 14. P. 172–181.
80. Estigneeva T.L., Genkin A.D. Cabriite, Pd₂SnCu, a new mineral species in the mineral group of palladium, tin and copper compounds // *Can. Mineral*. 1983. V. 21. P. 481–487.
81. Evstigneeva, P., Nickolsky, M. S., Geringer, N., Vymazalova, A., Nekrasov, A. N., Chareev, D.A. Pt- and Pd-bismuthotellurides: phase relations in the Pt–Bi–Te and Pd–Bi–Te systems // *Life with Ore Deposits on Earth, Proceedings of the 15th SGA Biennial Meeting; Society for Geology Applied to Mineral Deposits (SGA): Glasgow, Scotland, 2019. pp. 1804–1807.*
82. Fleet M.E., Chrysoulis 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 // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1993. V. 115. P. 36–44.
83. Genkin A.D., Evstigneeva T.L. Associations of platinum–group minerals of the Noril’sk Copper–Nickel sulphide ores // *Econ. Geol.* 1986. V. 81. P. 1203–1212.
84. Gervilla F., Cabri L.J., Kojonen K., Oberthür T., Weiser T.W., Johanson B., Sie S.H., Campbell J.L., Teesdale W.J., Laflamme J.G. Platinum–group element distribution in some ore deposits: Results of EPMA and micro–PIXE analyses // *Microchimica Acta*. 2004. V. 147. P. 167–173.
85. Gervilla F., Leblanc M., Torres-Ruiz J., Fenoll Hach-Ali P. Immiscibility between arsenide and sulfide melts: A mechanism for concentration of noble metals // *Can. Mineral*. 1996. V. 34. P. 485–502.

86. Godel B., Barnes S.-J. Platinum-group elements in sulfide minerals and the whole rocks of the J-M Reef (Stillwater Complex): Implication for the formation of the reef // *Chem. Geol.* 2008. V. 248. P. 272–294.
87. Godel B., Barnes S.-J., Maier W.D. Platinum-group elements in sulphide minerals, platinum-group minerals, and wholerocks of the Merensky Reef (Bushveld Complex, South Africa): Implications for the formation of the Reef // *J. Petrol.* 2007. V. 48. P. 1569–1604.
88. Goldschmidt V.M. Die Gesetze der Krystallochemie // *Die Naturwissenschaften.* 1926. V. 14. P. 477–485.
89. Greig J.W., Jensen E., Merwin H.E. The system Cu-Fe-S // *Carnegie Inst. Wash. Year Book.* 1955. V. 54. P. 129–134.
90. Grinenko L.N. Sources of sulfur of the nickeliferous and barren gabbrodolerite intrusions of the northwest Siberian platform // *Intern. Geology. Rev.* 1985. V. 27. 695–708.
91. Helmy, H.M., Ballhaus, C., Fonseca, R.O.C., Nagel, T.J. Fractionation of platinum, palladium, nickel, and copper in sulfide-arsenide system at magmatic temperature. *Contrib. Mineral. Petrol.* 2013. V. 166. 1725–1737.
92. Helmy H., Ballhaus C., Berndt J., Bockrath C., Wohlgemuth-Ueberwasser C. Formation of Pt, Pd and Ni tellurides: Experiments in sulfide–telluride systems // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2007. V. 153. P. 577–591.
93. Helmy H.M., Botcharnikov R., Ballhaus C., Deutsch-Zemlitskaya A., Wirth R., Schreiber A., Buhre S., Häger T. Evolution of magmatic sulfide liquids: how and when base metal sulfides crystallize? // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2001. V. 176. P. 107.
94. Helmy, H., Botcharnikov R. Experimental determination of the phase relations of Pt and Pd antimonides and bismuthinides in the Fe-Ni-Cu sulfide systems between 1100 and 700 °C // *American Mineralogist.* 2020. V. 105. P. 344–352.
95. Helmy H.M., Botcharnikov R., Ballhaus C., Deutsch-Zemlitskaya A., Wirth R., Schreiber A., Buhre S., Hager T. Evolution of magmatic sulfide liquids: how and when base metal sulfides crystallize? // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2021. V. 176. P. 1–15.
96. Hepworth L.N., O'Driscoll B., Gertisser R., Daly J.S., Emeleus C.H. Linking In Situ Crystallization and Magma Replenishment via Sill Intrusion in the Rum Western Layered Intrusion, NW Scotland // *J. Petrology.* 2018. V. 9(8). P. 1605–1642.
97. Hoffman, E., MacLean, W.H. Phase relation of michenerite and merenskyite in the Pd-Bi-Te system // *Econ. Geol.* 1976. V. 71, P. 1461–1468.
98. Holwell B.D.A., McDonald I. A review of the behavior of platinum group elements within natural magmatic sulfide ore systems // *Platin. Met. Rev.* 2010. V. 54. P. 26–36.

99. Holwell D., McDonald I. Petrology, geochemistry and the mechanisms determining the distribution of platinum-group element and base metal sulphide mineralisation in the Platreef at Overysel, northern Bushveld Complex, South Africa // *Miner. Depos.* 2006. V. 41. P. 575–598.
100. Holwell D.A., McDonald I. Distribution of platinum-group elements in the Platreef at Overysel. Northern Bushveld Complex: A combined PGM and LA-ICP-MS study // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2007. V. 154. P. 171–190.
101. Holwell D.A., McDonald I. Distribution of platinum-group elements in the Platreef at Overysel. Northern Bushveld Complex: a combined PGM and LA-ICP-MS study // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2007. V. 154. P. 171–190.
102. Humphreys M.C.S. Chemical evolution of intercumulus liquid, as recorded in plagioclase overgrowth rims from the Skaergaard intrusion // *J. Petrol.* 2009. V. 50. P. 127–145.
103. Hutchinson D., McDonald I. Breaking the rules. Divergent behaviour of platinum and palladium in the northern limb of Bushveld Complex, R.S.A. In *Proceedings of the 10th International Platinum Symposium, Oulu, Finland, 8–11 August 2005*.
104. Iacono-Marziano G. Interactions between magmas and host sedimentary rocks: a review of their implications in magmatic processes (magma evolution, gas emissions and ore processes). *Earth Sciences. Université d'Orléans*. 2020.
105. Iacono-Marziano G., Ferraina C., Gaillard F., Di Carlo I., Arndt N.T. Assimilation of sulfate and carbonaceous rocks: Experimental study, thermodynamic modeling and application to the Noril'sk-Talnakh region (Russia) // *Ore Geol. Rev.* 2017. V. 90. P. 399–413.
106. Junge M., Wirth R., Oberthur T., Melcher F., Schreiber A. Mineralogical siting of platinum-group minerals in pentlandite from the Bushveld Complex, South Africa // *Miner. Depos.* 2015. V. 50. P. 41–54.
107. 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. 1258.
108. Keays R.R., Lightfoot P.C. Siderophile and chalcophile metal variations in Tertiary picrites and basalts from West Greenland with implications for the sulphide saturation history of continental flood basalt magmas // *Miner. Deposit.* 2007. V. 42(4). P. 319–336.
109. Keays R.R., Ross J.R., Woolrich P. Precious metals in volcanic peridotite-associated nickel sulfide deposits in western Australia. II. Distribution within the ores and host rocks at Kambalda // *Econ. Geol.* 1981. V. 76. P. 1645–1674.

110. Klemm R., Beinlich A., Kern M., Junge M., Martin L., Regelous M., Schouwstra R. Magmatic PGE Sulphide Mineralization in Clinopyroxenite from the Platreef, Bushveld Complex, South Africa // *Minerals*. 2020. 10. 570.
111. Knop O., Huang C.-H., Reid K.I.G., Carlow J.S., Woodhams F.W.D. Chalcogenides of the Transition elements. X. X-Ray, Neutron, Mossbauer, and magnetic studies of pentlandite and the π phases $\pi(\text{Fe,Co,Ni,S})$, Co_8MS_8 , and $\text{Fe}_4\text{Ni}_4\text{MS}_8$ ($\text{M}=\text{Ru,Rh,Pd}$) // *J. Solid State Chem.* 1976. V. 16. P. 97–116.
112. Knop O., Ibrahim M.A. Sataro chalcogenides of the transition elements; [Part] 4, Pentlandite, a natural π phase // *Can. Mineral.* 1965. V. 8. P. 291–316.
113. Kosyakov V. I., Sinyakova E.F. Melt Crystallization of CuFe_2S_3 in the Cu–Fe–S system // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014. V. 115. P. 511–516.
114. Kosyakov V.I., Sinyakova E.F. Study of crystallization of nonstoichiometric isocubanite $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{2.0}\text{S}_{3.0}$ from melt in the system Cu–Fe–S // *J. Therm. Anal. and Calorim.* 2017. V. 129 (2). P. 623–628.
115. Krivolutsкая N.A., Tolstykh N.D., Kedrovskaya T.B., Naumov K.S., Kubrakova I.V., Tutunnik O.A., Gongalsky B.I., Kovalchuk E.V., Magazina L.O., Bychkova Ya.V. World-class PGE-Cu-Ni Talnakh Deposit: new data on its structure and unique mineralization // *Minerals*. 2018. 124.
116. Kullerud G., Yand R.A., Moh G.Y. Ophase relationships in the Cu–Fe–S, Cu–Ni–S, and Fe–Ni–S systems. In Whson H.D.B. (Ed.) *Economic Geology Monograph. Magmatic Ore Deposits 4*, 1969. P. 323–343.
117. Latypov R. Basal Reversals in Mafic Sills and Layered Intrusions. In Charlier B., Namur O., Latypov R., Tegner C. (Eds.) *Layered Intrusions*, Springer Geology. Springer Netherlands, Dordrecht, 2015. P. 259–293.
118. Latypov R. Testing the Validity of the Petrological Hypothesis “No Phenocrysts, No Post-emplacement Differentiation” // *J. Petrol.* 2009. V. 50. P. 1047–1069.
119. Latypov R., Chistyakova S. Phase equilibria testing of a multiple pulse mechanism for origin of mafic–ultramafic intrusions: A case example of the Shiant Isles Main Sill, NW Scotland // *Miner. Mag.* 2009. V. 146 (6). P. 851–875.
120. Latypov R., Morse T., Robins B., Wilson R., Cawthorn G., Tegner C., Holness M., Leshner C., Barnes S., O’Driscoll B., Veksler I., Higgins M., Wilson A., Namur O., Chistyakova S., Naslund R., Thy P. A fundamental dispute: A discussion of “On some fundamentals of igneous petrology” by Bruce D. Marsh, *Contributions to Mineralogy and Petrology* (2013) 166: 665–690. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2015. – V. 169 (2). – P. 20.

121. Le Vaillant M., Fiorentini M.L., Barnes S.-J. Review of Predictive and Detective Exploration Tools for Magmatic Ni–Cu–(PGE) Deposits, With a Focus on Komatiite Related Systems in Western Australia. Processes and Ore Deposits of Ultramafic–Mafic Magmas through Space and Time. 2018. P. 47–78.
122. Leshner C.M. Up, down, or sideways: emplacement of magmatic Fe–Ni–Cu– PGE sulfide melts in large igneous provinces // *Can. J. Earth Sci.* 2019. V. 56. P. 756–773.
123. Li C., Barnes S.-J., Makovicky E., Rose–Hansen J., Makovicky M. Partitioning of nickel, copper, iridium, rhenium, platinum, and palladium between monosulfide solid solution and sulfide liquid: Effects of composition and temperature // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1996. V. 60. P. 1231–1238.
124. Li C., Ripley E.M. Formation of Pt–Fe alloy by desulfurization of Pt–Pd sulfide in the J–M reef of the Stillwater Complex, Montana// *Can. Mineral.* 2006. V. 44. P. 895–903.
125. Li C., Ripley E.M., Naldrett A.J. A New genetic model for the giant Ni–Cu–PGE sulfide deposits associated with the Siberian floodbasalts // *Econ. Geol.* 2009. V. 104(2). P. 291–301.
126. Likhachev A.P. Ore–bearing intrusions of the Noril’sk Region. Proceeding of the Sudbury–Noril’sk symposium, Ontario // *Geol. Surv. Spec.* 1994. V. 5. P. 185–201.
127. Liu Y., Brenan 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 f_{O_2} – f_{S_2} conditions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2015. V. 159. P. 139–161.
128. Liu Y., Samaha N.-T., Baker D.R. Sulfur concentration at sulfide saturation (SCSS) in magmatic silicate melts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71 (7). P. 1783–1799.
129. Maier W.D., Groves D.I. Temporal and spatial controls on the formation of magmatic PGE and Ni–Cu deposits // *Miner. Deposita.* 2011. V. 46(8). P. 841–857.
130. Maier W.D., Li C.S., De Waal S.A. Why are there no major Ni–Cu sulfide deposits in large layered mafic–ultramafic intrusions? // *Can. Mineral.* 2001. V. 39. P. 547–556.
131. Makovicky E. Ternary and quaternary phase systems with PGE. In Cabri, L.J. (Ed) *The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum Group Elements*. Can. Inst. Mining, Metallurgy and Petroleum. 2002. Special Volume 54. P. 131–175.
132. Makovicky E., Karup-Moller S., Makovicky M., Rose-Hansen J. Experimental studies of the phase systems Fe–Ni–Pd–S and Fe–Pt–Pd–As–S applied to PGE deposits // *Contrib. Miner.Petrol.* 1990. V. 42. P. 307, 309.
133. Makovicky M., Makovicky E., Rose–Hansen J. Experimental studies on the solubility and distribution of platinum group elements in base metal sulphides in platinum deposits. In

- Gallagher M.J., Ixer R.A., Neary C.R., Prichard H.M. (Eds.). *Metallurgy of Basic and Ultrabasic Rocks*. Institute of Mining and Metallurgy: London, U.K. 1986. P. 415–425.
134. Malitch K.N., Belousova E.A., Griffin W.L., Yu Badanina I., Latypov R.M., Sluzhenikin S.F. New Insights on the Origin of Ultramafic–Mafic Intrusions and Associated Ni–Cu–PGE Sulfide Deposits of the Noril'sk and Taimyr Provinces, Russia. *Processes and Ore Deposits of Ultramafic–Mafic Magmas through Space and Time*, 2018. P.197– 238. Elsevier.
 135. Mansur E.T., Barnes S.J., Duran C.J. Textural and compositional evidence for the formation of pentlandite via peritectic reaction: Implications for the distribution of highly siderophile elements // *Geology*. 2019. V. 47. P. 1–7.
 136. Mansur E.T., Barnes S.J., Duran C.J., Sluzhenikin S.F. Distribution of chalcophile and platinum-group elements among pyrrhotite, pentlandite, chalcopyrite and cubanite from the Noril'sk-Talnakh ores: Implications for the formation of platinum-group minerals // *Miner. Depos.* 2020. V. 55. P. 1215–1232.
 137. Marsh B.D. Magma Chambers // *The Encyclopedia of Volcanoes*. 2015. P. 185–201.
 138. Massalski, T.B. *Binary alloy phase diagrams*, 2nd ed., ASM International, Materials Park, 1990, 3589
 139. Mondal S.K. Platinum group element (PGE) geochemistry to understand the chemical evolution of the Earth's mantle // *J. Geol. Soc. India*. 2011. P. 77. 295.
 140. Mungall J. E., Christopher Jenkins M., Robb S.J., Yao Z., Brenan J. M. Upgrading Of Magmatic Sulfides, Revisited // *Econ. Geol.* 2020. V. 115(8). P. 1827–1833.
 141. Mungall J. E., Su S. Interfacial tension between magmatic sulfide and silicate liquids: constraints on kinetics of sulfide liquation and sulfide migration through silicate rocks // *Earth Planet. Sci.* 2005. V. 234, 135–149.
 142. Naldrett A.J. *Magmatic Sulphide Deposits: Geology, Geochemistry and Exploration*. New York; Springer, 2004. P. 727.
 143. Naldrett A.J. Secular Variation of Magmatic Sulfide Deposits and Their Source Magmas // *Econ. Geol.* 2010. V. 105(3). P. 669–688.
 144. Naldrett A.J., Asif M., Gorbachev N.S., Kunilov V.Ye., Stekhin A.I., Fedorenko V.A., Lightfoot P.C. The Composition of Ni–Cu Ores in the Oktybr'sky deposit, Noril'sk region. In Lightfoot P.C., A.J. Naldrett A.J. (Eds.). *Proceedings: Sudbury – Noril'sk Symposium*. Ontario Geological Survey. 1994. Special Volume 5. P. 357–371.
 145. Naldrett A.J., Fedorenko V.A., Asif M., Lin S., Kunilov V.E. Controls on the composition of Ni–Cu sulphide deposits as illustrated by those at Noril'sk, Siberia // *Econ Geol.* 1996. V. 91. P. 751–773.

146. Naldrett A.J., Fedorenko V.A., Lightfoot P.C., Kunilov V.I., Gorbachev N.S., Doherty W., Johan Z. Ni–Cu–PGE deposits of Noril'sk region, Siberia: Their formation in conduits for flood basalt volcanism // *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*. 1995. V.104. P. B18–B36.
147. Namur O., Higgins M.D., Vander Auwera J. The Sept Iles Intrusive Suite, Quebec, Canada. In Charlier B., Namur O., Latypov R., Tegner C. (Eds.). Springer Netherlands. Layered Intrusions, 2015. P. 465–515.
148. Osbahr I., Klemm R., Oberthür T., Brätz H., Schouwstra R. Platinum-group element distribution in base-metal sulfides of the Merensky Reef from the eastern and western Bushveld Complex, South Africa // *Miner. Depos.* 2013. V. 48. P. 211–232.
149. Osbahr I., Oberthür T., Klemm R., Josties A. Platinum-group element distribution in base-metal sulfides of the UG2 chromitite, Bushveld Complex, South Africa—A reconnaissance study // *Miner. Depos.* 2014. V. 49. P. 655–665.
150. Owen-Smith T.M., Ashwal L.D. Evidence for multiple pulses of crystalbearing magma during emplacement of the Doros layered intrusion, Namibia // *Lithos*. 2015. V. 238. P. 120–139.
151. Pina R., Gervilla F., Barnes S.-J., Ortega L. Distribution of platinum-group and chalcophile elements in the Aguablanca Ni–Cu sulfide deposit (SW Spain): Evidence from a LA–ICP–MS study // *Chemical Geol.* 2012. 302–303. P. 61–75.
152. Prichard H.M., Hutchinson D., Fisher P.C. Petrology and Crystallization History of Multiphase Sulfide Droplets in a Mafic Dike from Uruguay: Implications for the Origin of Cu–Ni–PGE Sulfide Deposits // *Econ. Geol.* 2004. V. 99. P. 365–376.
153. Rajamani V., Prewitt C.T. Crystal chemistry of natural pentlandites // *Can. Mineral.* 1973. V. 12. P. 178–187.
154. Rajamani V., Prewitt C.T. Thermal expansion of the pentlandite structure // *Am. Mineral.* 1975. V. 60. P. 39–48.
155. Ripley E.M., Li C. P. 45– Sulfide Saturation in Mafic Magmas: Is External Sulfur Required for Magmatic Ni–Cu–(PGE) Ore Genesis? // *Econ. Geol.* 2013. V. 108(1). 58.
156. Robertson J. C., Barnes S.-J., Le Vaillant M. Dynamics of Magmatic Sulphide Droplets during Transport in Silicate Melts and Implications for Magmatic Sulphide Ore Formation // *J. Petrology*. 2015. V. 56(12). P. 2445–2472.
157. Ryabov V.V., Simonov O.N., Snisar S.G., Borovikov A.A. The source of sulfur in sulfide deposits in the Siberian Platform traps (from isotope) // *Russian Geology and Geophysics*. 2018. V. 59(8). P. 945–961.

158. Saumur B.M. Cruden A.R. Boutelier D. Sulfide Liquid Entrainment by Silicate Magma: Implications for the Dynamics and Petrogenesis of Magmatic Sulfide Deposits // *J. Petrol.* 2015. V. 56(12). P. 2473–2490.
159. Schlegel H., Sehüller A. Das Zustandebild Kupfer-Eisen-Schwefel // *Z. Metallkunde.* 1952. Bd 43. No.12. P. 421–428.
160. Simon A.C., Ripley E.M. The Role of Magmatic Sulfur in the Formation of Ore Deposits. // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* 2011. V. 73(1). P. 513–578.
161. Sinyakova, E.; Goryachev, N.; Kokh, K.; Karmanov, N.; Gusev, V. The Role of Te, As, Bi, and Sb in the Noble Metals (Pt, Pd, Au,Ag) and Microphases during Crystallization of a Cu-Fe-S Melt. *Minerals* 2023, 13, 1150.
162. Sinyakova E.F. Forms of palladium release under crystallization of sulfide melts of the Fe–Ni–S System at sulfur content 40–51 at.% // *Russian Geology and Geophysics.* 1998. V. 39. P. 634–647.
163. Sinyakova, E.F., Kosyakov, V.I., Kolonin, G.R. Behavior of PGE on crystallization of melts of the system Fe–Ni–S ($\text{Fe}_x\text{Ni}_{0.49-x}\text{S}_{0.51}$ section) // *Russian Geology and Geophysics.* 2001, V. 9. P.1287–1304.
164. Sinyakova, E. Kosyakov, V. Palyanova, G. Karmanov, N. Experimental modeling of noble and chalcophile elements fractionation during solidification of Cu-Fe-Ni-S melt. // *Minerals.* 2019. V. 9. P. 531.
165. Sinyakova E.F., Kosyakov V.I. Experimental modeling of zoning in copper–nickel sulfide ores // *Dokl. Earth Sc.* 2007. V. 417. P. 1380–1385.
166. Sinyakova E.F., Kosyakov V.I. The polythermal section of the Cu–Fe–Ni–S phase diagram constructed using directional crystallization and thermal analysis // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014. V. 117. P. 1085–1089.
167. Sinyakova, E., Kosyakov, V., Distler, V., Karmanov, N. Behavior of Pt, Pd, and Au during crystallization of Cu-rich magmatic sulfides // *Can. Mineral.* 2016. V. 54. P. 491–509.
168. Sinyakova E.F., Goryachev N.A., Kokh K.A., Karmanov N.S., Gusev V.A. The Role of Te, As, Bi, and Sb in the Noble Metals (Pt, Pd, Au, Ag) and Microphases during Crystallization of a Cu-Fe-S Melt // *Minerals* 2023. V.13, P. 1150.
169. Sluzhenikin S.F., Krivolutsкая N.A., Rad’ko V.A., Malitch K.N., Distler V.V., Fedorenko V.A. Ultramafic–Mafic Intrusions, Volcanic Rocks and PGE–Cu–Ni Sulfide Deposits of the Norilsk Province, Polar Siberia Field Trip Guidebook, Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch (UB) of the Russian Academy of Sciences (RAS): Yekaterinburg, Russia, 2014. P. 87.

170. Sluzhenikin S.F., Mokhov A.V. Gold and silver in PGE-Cu-Ni and PGE ores of the Noril'sk deposits, Russia // *Miner. Deposit.* 2015. V. 50. P. 465–492.
171. Stekhin A.I. Mineralogical and chemical characteristics of the Cu-Ni ores of the Oktyabr'sky and Talnakh deposits. In Lightfoot P.C., Naldrett A.J. (Eds.). *Proceedings of the Sudbury-Noril'sk Symposium*. Ontario Geological Survey. 1994. Special Volume 5. P. 217-230.
172. Tegner C., Cawthorn R. G., Kruger F. J. Cyclicity in the main and upper zones of the Bushveld Complex, South Africa: Crystallization from a zoned magma sheet // *J. Petrol.* 2006. V. 47. P. 2257–2279.
173. 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.
174. Tolstykh N., Garcia J., Shvedov G. Distribution of sulfides and PGE minerals in the picritic and taxitic gabbro-dolerites of the Noril'sk 1 intrusion // *Can. Mineral.* 2021. V. 59(6). P. 1437–1451.
175. Tolstykh N., Krivolutskaya N., Safonova I., Shapovalova M., Zhitova L., Abersteiner A. Unique Cu-rich sulphide ores of the Southern-2 orebody in the Talnakh Intrusion, Noril'sk area (Russia): Geochemistry, mineralogy and conditions of crystallization // *Ore Geol. Rev.* 2020a. 122, 103525.
176. Tolstykh N., Shvedov G., Polonyankin A., Korolyuk V. Geochemical features and mineral associations of differentiated rocks of the Noril'sk 1 intrusion // *Minerals*. 2020b. 10, 688.
177. Torgashin A.S. Geology of the massive and copper ore of the Western part of the Octyabr'sky deposit. In Lightfoot P.C., Naldrett A.J. (Eds.) *Proceeding of the Noril'sk–Sudbury Symposium*. Ontario Geological Survey. Sudbury, ON, Canada. 1994. Special Volume 5. P. 231–242.
178. Tsujimura T., Kitakaze A. New phase relations in the Cu-Fe-S system at 800°C. Constraint of fractional crystallization of a sulfide liquid // *N. Jahrb. Mineral. Monatsh.* 2004. V. 10. P. 433–444.
179. Von Gehlen K. Sulfur in the Earth's Mantle - A Review. In Schidlowski M., Golubic S., Kimberley M.M., McKirdy D.M., Trudinger P.A. (Eds.). *Early Organic Evolution*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1992.
180. Vymazalova A., Laufek F., Kristavchuk A.V., Drabek, M. The system Ag–Pd–Te phase relation and mineral assemblages. *Mineral. Mag.* 2015. V. 79, P. 1813–1832.
181. Vymazalova A., Laufek F., Sluzhenikin S.F., Stanley C.J. Noril'skite (Pd,Ag)₇Pb₄, a new mineral from Noril'sk–Talnakh deposit, Russia // *Miner. Mag.* 2017. V. 81. P. 531–541.
182. Yao Z., Mungall J. Flotation mechanism of sulphide melt on vapour bubbles in partially molten magmatic systems // *Earth and Planetary Science Letters*. 2020. P. 542.

183. Yao Z., Mungall J.E. Linking the Siberian flood basalts and giant Ni-Cu-PGE sulfide deposits at Noril'sk // *J. Geophysical Research: Solid Earth*. 2021a. 126. e2020JB020823.
184. Yao Z., Mungall J.E., Jenkins M.C. The Rustenburg Layered Suite formed as a stack of mush with transient magma chambers // *Nature Communications*. 2021b. V. 12(1). P. 505.
185. Zientek M.L., Likhachev A.P. Compositional Constraints on the genesis of ore deposits of the Noril'sk–Talnakh district, Siberia. Abstracts of the Sudbury–Noril'sk Symposium // *Can. Mineral*. 1992. P. 492.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение 1. Составы рудообразующих минералов тела халькопиритовых руд «Южная линза-2» Талнахского месторождения по скважине ЕМ-7.

Минерал	Глубина, м	№	Сумма	Fe	Ni	Cu	Co	S
			мас. %.					
Pyh	76.5	1	100.65	59.79	0.28	0.95		39.62
		2	100.4	58.82	0.28	2.11		39.2
		3	100.6	59.41	0.38	1.3		39.51
	77.2	1	100.86	60.88	0.3			39.68
		2	100.88	61				39.88
		3	100.85	60.94				39.91
	77.9	1	100.06	60.23	0.32			39.51
		2	100.08	60.15	0.33			39.59
		3	100.08	60.46				39.62
	78.6	1	100.25	60.41				39.84
		2	100.76	61.02				39.75
		3	100.8	61.7				39.1

Минерал	Глубина, м	№	Сумма	Fe	Ni	Cu	Co	S
			мас. %.					
Cbn	76.5	1	99.35	40.73		22.83		35.78
		2	99.34	40.82		22.87		35.65
		3	101.06	40.47		22.9		37.69
	76.7	1	100.98	41.74		23.38		35.86
		2	99.45	41.27		22.69		35.49
		3	99.52	41.53		22.8		35.19
	76.9	1	100.35	41.44		23.29		35.62
		2	100.37	41.61		23.27		35.49
		3	100.39	41.47		23.49		35.43
	77.2	1	100.25	41.97		22.69		35.58
		2	100.46	41.68		22.99		35.79
		3	100.54	41.84		23.16		35.54
	77.9	1	99.94	41.42		22.84		35.69
		2	99.97	41.39		22.8		35.78
		3	100.01	41.54		22.99		35.47
	78.6	1	99.93	40.68		23.55		35.7
		2	99.99	41.37		23.1		35.52
		3	100.46	41.84		23.01		35.61
	78.9	1	99.67	41.25		22.97		35.45
		2	99.85	41.46		22.86		35.53
		3	99.99	41.28		23.19		35.52

Минерал	Глубина, м	№	Сумма	Fe	Ni	Cu	Co	S
Ссп	69.6		мас. %.					
		1	99.71	30.66		34.13		34.91
		2	100.31	30.59		34.28		35.43
		3	100.44	31.04		34.18		35.23
	70.1	1	99.98	30.97		33.91		35.11
		2	100.01	30.77		34.29		34.96
		3	100.03	30.72		34.39		34.92
	71.2	1	99.74	30.62		34.18		34.94
		2	99.79	30.62		34.36		34.81
		3	100.15	30.78		34.18		35.19
	72.3	1	99.53	30.8		33.98		34.75
		2	100.06	30.84		33.92		35.31
		3	100.27	31.07		34.01		35.2
	73.8	1	99.81	31.14		33.69		34.98
		2	100.21	31.01		33.98		35.22
		3	100.29	31.01		34.02		35.26
	75.0	1	99.88	30.98		34.07		34.83
		2	100.4	31.06		34.31		35.04
		3	100.42	30.99		34.35		35.08
	76.7	1	100.03	32		32.93		35.11
		2	101.16	31.63		34.22		35.31
		3	101.21	31.37		34.42		35.41
	76.9	1	100.25	31.05		34.04		35.16
		2	100.29	30.86		34.47		34.95
		3	100.48	30.83		34.77		34.88
	77.2	1	100.05	31.2		33.91		34.93
		2	100.12	31.96		33.24		34.92
		3	101.01	31.97		33.85		35.19
	77.9	1	100.04	32.35		32.55		35.14
		2	100.16	31.26		33.63		35.26
		3	100.17	31.4		33.43		35.34
	78.6	1	99.01	30.64		33.47		34.9
		2	99.34	30.59		33.82		34.93
		3	100.54	31.88		33.44		35.23
	78.9	1	99.94	31.09		33.63		35.22
		2	100.03	30.74		34.28		35.01
		3	100.04	31.22		33.97		34.85

Минерал	Глубина, м	№	Сумма	Fe	Ni	Cu	Mn	O
			мас. %.					
Mgt	69.6	1	100.22	70.84				29.37
		2	100.26	71.05				29.2
		3	100.37	72.49				27.88
	70.1	1	101.12	73.49				27.63
		2	100.97	73.54				27.42
		3	101.41	73.64				27.77
	71.2	1	101.93	73.3				28.63
		2	102.2	73.7				28.5
		3	102.11	73.76				28.36
	72.3	1	99.9	72.73				27.17
		2	99.98	73.03				26.95
		3	100.06	72.85				27.21
	73.8	1	99.47	72.61				26.86
		2	100.1	72.8				27.3
		3	100.22	72.77				27.45
	75.0	1	100.41	73.21				27.2
		2	99.59	72.55				27.04
		3	100.23	73.05				27.18
	76.9	1	100.88	72.89				27.98
		2	101.63	73.24				28.39
		3	101.4	73.35				28.05
	77.2	1	101.53	73.39				28.14
		2	102.93	74.23				28.7
		3	101.84	73.64				28.2
	77.9	1	100.08	72.88				27.2
		2	100.27	72.69				27.58
		3	101.22	73.16				28.06
	78.6	1	100.12	72.18			0.36	27.58
		2	100.29	72.16			0.31	27.82
		3	99.96	71.81			0.31	27.84

Минерал	Глубина, м	№	Сумма	Fe	Ni	Cu	Co	S
			мас. %.					
Syt	76.9	1	100.49	54.84	8.58		0.63	36.44
		2	100.69	55.37	8.33		0.47	36.52
		3	99.86	53.31	9.56		0.69	36.3
	77.2	1	100.54	55.64	8.05		0.53	36.31
		2	101.73	55.86	8.26		0.76	36.85
		3	101.39	55.89	8.11		0.8	36.59
	77.9	1	100.36	56.23	7.51			36.62
		2	100.17	56.05	7.6			36.51
		3	100.35	56.51	7.37			36.46
	78.6	1	101.15	56.4	7.05		1.2	36.49
		2	100.33	56.26	6.77		1.08	36.21
		3	101.08	56.48	6.91		1.36	36.33

Минерал	Глубина, м	№	Сумма	Pb	Bi	Ni	Se	S
			мас. %.					
Gn	72.3	1	98.32	83.31			5.45	9.56
		2	98.47	84.83			2.97	10.66
		3	100.1	87.77				12.34
	73.3	1	99.56	87.44				12.11
	76.5	1	99.35	87.24				12.11
		2	100.47	84.6	3.84			12.03
		3	102.95	87.56	2.99			12.41
	76.7	1	98.39	86.17				12.22
		2	98.83	86.88				11.94
		3	100.66	88.17				12.48

Минерал	Глубина, м	№	Сумма	Fe	Cu	Zn	Cd	S
			мас. %.					
Sp	70.1	1	101.27	4.99	3.53	57.77	1.89	33.09
		2	101.94	6.19	3.2	57.18	2.26	33.11
		3	101.43	5.97	2.98	57.24	2.27	32.97
	71.2	1	100.23	5.49	1.38	58.38	1.87	33.11
	72.3	1	101.91	6.5	1.58	58.59	1.61	33.63
		2	102.93	4.89	2.66	60.06	1.61	33.71
		3	102.34	4.68	2.62	59.26	2.58	33.19
	75.0	1	100.6	6.63	0.95	58.27	1.73	33.02
		2	100.7	6.27	1.09	58.32	1.88	33.15
		3	100.43	5.47	1.76	58.32	1.94	32.95
	76.5	1	99.41	7.83	1.61	54.26	1.98	33.72
	76.7	1	101.66	7.64	1.14	57.63	1.71	33.53
		2	101.83	6.82	0.87	58.89	1.73	33.53
		3	101.61	8.37	0.85	57.04	1.85	33.5
	77.9	1	100.91	9.23	0.47	56.25	1.54	33.42
		2	101.42	8.05		58.42	1.18	33.78
		3	100.1	7.84		57.75	1.36	33.15

Приложение 2. Составы рудообразующих минералов линзы моихукитовых руд Октябрьского месторождения по скважине 441.

Минерал	Глубина м	№	Сумма	Fe	Mn	Ni	Cu	Pb	Zn	Cd	Se	S	O
			мас. %										
Put	716.00	1	100,93	31,81		0,53	35,51					33,08	
		2	101,03	32,09		0,78	34,27					33,89	
		3	101,04	31,51		0,61	35,67					33,25	
	718.00	1	100,11	31,48		0,49	34,99					33,14	
		2	100,12	32,1		0,83	34,33					32,86	
		3	100,22	31,74		0,6	34,71					33,16	
	722.50	1	99,9	31,49		0,83	34,85					32,73	
		2	100,25	31,59		0,58	35,33					32,76	
		3	100,32	31,46		0,6	35,44					32,82	
	724.50	1	99,02	31,63		0,99	32,9					33,5	
		2	99,48	31,96		1,09	33,08					33,35	
	725.50	1	100,03	32,23		0,71	33,81					33,28	
		2	100,08	32,48		0,51	33,78					33,31	
		3	100,16	30,34		0,76	35,94					33,11	
	727.50	1	99,99	31,08		0,36	34,19					34,37	
		2	100,02	31,87		0,64	34,59					32,92	
		3	100,12	31,19		0,4	34,05					34,47	
	729.50	1	99,97	31,85		0,69	34,41					33,02	
		2	100,13	31,95		0,55	34,49					33,13	
		3	100,25	32,14		0,64	34,06					33,41	
	731.50	1	100,21	31,97		0,69	34,33					33,21	
		2	100,3	32,61		0,73	32,94					34,02	
		3	100,36	32,76		0,51	33,11					33,98	
	733.50	1	99,87	30,4		0,7	35,24					33,53	
		2	100,18	31,52		0,89	34,45					33,33	
		3	100,26	32,06		0,78	34,03					33,38	
	735.50	1	99,91	31,53		0,63	34,34					33,41	
		2	99,57	32,56		0,6	33,12					33,28	
		3	99,59	32,26		0,55	33,47					33,31	
Ni-Put	722.50	1	100,07	32,54		1,72	32,78					33,03	
		2	100,08	32,59		2	32,15					33,35	
		3	100,26	32,37		1,6	32,9					33,39	
	724.50	1	99,5	32,29		1,69	32,48					33,04	
	725.50	1	100,11	32,98		1,65	32,23					33,25	
	727.50	1	100,4	32,78		1,65	32,67					33,3	
		2	100,55	32,86		1,65	32,71					33,34	
		3	100,64	32,73		1,79	32,81					33,3	

Минерал	Глубина м	№	Сумма	Fe	Mn	Ni	Cu	Pb	Zn	Cd	Se	S	O
			мас. %										
Cbn	715.00	1	100,05	41,28			23,3					35,47	
		2	100,12	41,17			23,51					35,44	
		3	100,18	41,39			23,23					35,56	
	716.00	1	100,26	41,44			23,19					35,63	
		2	100,2	41,57			23,16					35,46	
		3	100,11	41,21			23,31					35,59	
	718.00	1	99,22	41,05			23,05					35,12	
		2	99,57	41,02			23,38					35,18	
		3	100,33	41,23			23,59					35,51	
	722.50	1	100,04	41,11			23,45					35,48	
		2	100,05	41,13			23,26					35,66	
		3	100,32	41,34			23,47					35,51	
	725.50	1	100,55	41,75			23,06					35,75	
		2	101,16	42,02			23,42					35,72	
		3	100,72	41,69			23,49					35,55	
	727.50	1	100,29	41,31			23,39					35,59	
		2	100,36	41,37			23,66					35,32	
		3	100,38	41,33			23,53					35,51	
	729.50	1	99,34	40,92			23,1					35,32	
		2	99,59	41,12			23,04					35,43	
		3	99,72	41,24			23,16					35,31	
	731.50	1	99,88	41,47			23,31					35,1	
		2	99,97	41,51			23,35					35,1	
		3	100	41,49			23,18					35,34	
	733.50	1	99,32	40,85			23,52					34,94	
		2	99,12	40,84			23,24					35,04	
		3	99,64	41,02			23,42					35,2	
	735.50	1	99,79	41,18			23,29					35,32	
		2	100,03	41,27			23,17					35,58	
		3	100,2	41,21			23,54					35,46	
Bn	715.00	1	100,1	11,63			64,85					23,62	
		2	100,88	10,58			66,59					23,71	
		3	100,75	12,31			63,97					24,47	
	722.50	1	99,52	13,75			61,63					24,13	
	725.50	1	100,83	13,49			62,64					24,71	
	727.50	1	99,82	12,81			63,56					23,45	
	733.50	1	100,88	12,2			63,6					25,08	
		2	101,66	11,1			64,85					25,71	
		3	101,87	11,73			65,22					24,93	

Минерал	Глубина м	№	Сумма	Fe	Mn	Ni	Cu	Pb	Zn	Cd	Se	S	O
			мас. %										
Mgt	715.00	1	99,08	71,69	0,5								26,89
		2	99,78	72,46	0,38								26,94
		3	100,16	72,56	0,45								27,15
	716.00	1	101,04	72,75	0,84								27,44
		2	101,36	72,34	0,87								28,15
		3	101,39	72,59	0,85								27,95
	718.00	1	99,98	72,1	0,75								27,13
		2	100,07	71,82	0,73								27,52
		3	100,09	71,85	0,8								27,44
	722.50	1	99,53	71,15	0,78								27,6
		2	99,92	71,46	0,8								27,67
		3	100,77	71,89	0,77								28,11
	725.50	1	101,21	72,68	0,76								27,77
		2	100,51	72,31	0,73								27,47
		3	100,63	72,3	0,59								27,74
	727.50	1	101,22	72,03	0,71								28,48
		2	101,15	72,2	0,72								28,24
	729.50	1	98,92	71,12	0,74								27,06
		2	98,97	71,38	0,6								26,99
		3	98,78	71,53	0,74								26,51
	733.50	1	100,01	72,11	0,67								27,23
		2	100,09	72,1	0,61								27,37
		3	100,39	72,36	0,67								27,36
Smy	716.00	1	100,9	59,67		3,58	1,31					36,34	
		2	100,69	58,57		3,95	1,96					36,21	
		3	100,94	59,1		3,89	1,01					36,95	
	718.00	1	100,61	59,57		3,91	1,01					36,13	
		2	99,97	57,68		4,2	1,81					36,28	
	722.50	1	99,97	57,68		4,2	1,81					36,28	
		2	99,93	56,66		5,52	1,65					36,11	
	725.50	1	101,32	58,29		4,08	2,54					36,41	
	729.50	1	99	58,69		3,68	0,58					36,06	
		2	99,54	58,28		3,64	1,62					36	
		3	99,89	57,99		3,71	2,08					36,11	
	731.50	1	99,5	58,59		3,78	1,36					35,77	
		2	99,91	59,22		3,83	0,8					36,07	
		3	100,66	58,79		3,97	1,54					36,36	

Минерал	Глубина м	№	Сумма	Fe	Mn	Ni	Cu	Pb	Zn	Cd	Se	S	O
			мас. %										
Mn-Sly	716.00	1	100,21	27,9	4,18	0,66	30,08	4,69		1,6		31,1	
		2	100,48	29,46	5,44		30,07	2,65		1,17		31,7	
		3	100,63	28,51	4,53	0,78	30,03	3,28		1,73		31,76	
	718.00	1	100,4	27,67	3,87		30,15	7,37		1,31		30,03	
		2	100,49	27,47	3,58		30,55	7,18		1,44		30,27	
		3	100,54	27,14	4,03		30,18	7,19		1,43		30,56	
	722.50	1	100,21	26,76	4,02		31,16	6,58		1,39		30,31	
		2	100,26	27,26	4		30,42	7		1,39		30,18	
		3	100,27	27,6	4,38		30,54	5,53		1,45		30,77	
	724.50	1	100,13	27,74	5,08		30,79	3,74		1,48		31,29	
		2	100,3	28,04	4,88		31,04	3,36		1,74		31,25	
		3	100,07	27,81	5,37		31,09	2,72		1,54		31,54	
	725.50	1	100,02	28,28	5,63		30,95	2,31		1,05		31,8	
		2	100,03	28,23	4,91		30,64	3,76		1,19		31,32	
		3	100,15	28,03	4,46		30,37	4,89		1,34		31,06	
	727.50	1	100,23	26,88	3,7		29,77	7,64		2,25		29,98	
		2	100,27	27,21	3,67		30,26	7,58		1,28		30,25	
		3	100,45	26,91	3,53		30,14	7,69		1,98		30,19	
	729.50	1	98,85	27,3	3,33		29,32	5,39		2,99		30,51	
		2	99,08	27,03	2,84		28,96	6,99		3,21		30,06	
		3	99,59	27,38	2,08		29,13	7,33		3,89		29,78	
	731.50	1	99,86	28,14	2,79	0,98	28,96	5,14		3,39		30,46	
		2	99,96	28,02	2,35	1,83	28,04	6,03		3,29		30,4	
		3	100,31	27,98	2,55	1,34	28,36	6,33		3,41		30,32	
Gn	718.00	1	100,92	2,59			2,51	82,95				12,87	
		2	101,3	3,55			1,88	83,03				12,84	
		3	101,47	1,04			1,24	86,56				12,63	
	725.50	1	103,06	1,03			1,62	87,72				12,7	
	727.50	1	102,36	0,56			0,81	88,27				12,72	
		2	101,64	0,72			1,96	86,39				12,57	
		3	103,23	2,03			3,09	84,72				13,37	
	729.50	1	100,18	1,07			0,95	85,44				12,72	
		2	101,64	1,47			1,19	86,13				12,85	
		3	101,79	1,65			1,5	85,98				12,66	
	733.50	1	102,87	3,33			3,1	83,08			0,69	12,67	
		2	102,95	2,84			2,3	83,74			2,04	12,04	

Минерал	Глубина м	№	Сумма	Fe	Mn	Ni	Cu	Pb	Zn	Cd	Se	S	O
			мас. %										
Sp	716.00	1	99,58	9,06		0	1,8		54,57	0,9		33,26	
		2	99,88	9,03		0,75	1,77		53,62	1,01		33,7	
	718.00	1	99,42	9,44			2,17		54,2	0,43		33,17	
		2	99,29	8,88			2,17		53,88	0,8		33,56	
	722.50	1	99,57	7,35		0,45	2,27		55,7	0,54		33,26	
		2	99,85	8,81			1,87		54,53	1,09		33,54	
		3	99,74	9,13			2,54		53,63	0,89		33,54	
	727.50	1	100,68	10,34			2,27		54,09	0,97		33,01	
		2	100,17	9,14		0,57	2,54		53,92	1,13		32,88	
		3	100,38	10,49		0,31	2,24		53,52	0,78		33,04	
	731.50	1	99,81	9,96		0,34	2,1		51,56	2,69		33,16	
		2	99,36	9,69			4,43		51,99	1,36		31,9	
	733.50	1	100,98	8,33			5,47		50,93	3,33		32,92	
		2	101,19	9,27			4,63		51,02	3,46		32,81	
		3	102,11	8,8		0,25	4,16		52,98	3,01		32,91	
Fval	715.00	1	98,15	44,88	0,23		18,06					20,74	14,24
		2	98,2	44,85	0,22		18,01					20,87	14,25
		3	98,31	45,09			17,85					20,59	14,78
	718.00	1	96,94	35,4	6,25		20,71					20,16	14,42
		2	98,76	42,52	3,03		17,59					20,48	15,14
	722.50	1	99,22	40,65	4,47		17,88					20,83	15,38
		2	99,35	39,39	6,69		16,74					21,03	15,5
		3	99,64	40,69	5,87		16,39					21,23	15,46
	725.50	1	98,19	33,47	12,31		17,07					20,86	14,49
		2	98,33	33,74	12,43		16,54					21,05	14,57
		3	98,57	39,65	6,25		16,95					21,03	14,69
	727.50	1	98,87	39,65	6,83		16,5					20,82	15,06
		2	98,87	39,5	6,53		16,82					20,63	15,39
		3	98,99	39,92	6,9		16,21					20,86	15,1
	729.50	1	98,07	35,86	9,69		17,5					20,41	14,62
		2	98,25	36,16	9,17		18,19					20	14,73
		3	98,76	35,39	9,37		18,68					19,88	15,44
	733.50	1	99,63	45,25			17,99					20,77	15,63
		2	99,63	44,71			18,63					20,96	15,34
		3	99,64	44,73			18,67					20,54	15,69
	735.50	1	97,69	43,28	1,06		18,71					19,94	14,7
		2	97,78	44,26	1,41		17,05					20,24	14,81
		3	98,46	44,77	1,43		17					20,66	14,6

Приложение 3. Микронзондовые анализы Pd-содержащих пентландитов.

N	Pd	Ni	Fe	Co	S	Cu	Pt	Total
	мас. %							
1	0,0653	33,8295	31,3182	0,7416	33,9649	0,628	0,0872	100,6347
2	0,0734	34,1172	31,5641	0,6325	34,0647	0,3908	0	100,8427
3	0,0616	34,0337	31,7173	0,6655	33,9639	0,3556	0	100,7976
4	0,0644	34,3249	31,8115	0,6113	33,4024	0,243	0,0618	100,5193
5	0,0702	34,6131	31,3805	0,5279	33,3848	0,2198	0	100,1963
6	0,1325	34,4995	31,2743	0,663	33,3855	0,2517	0,0288	100,2353
7	0,0906	34,4696	31,5427	0,5978	33,6545	0,1194	0,0327	100,5073
8	0,1368	34,7228	31,232	0,6901	33,5481	0,217	0	100,5468
9	0,063	34,7522	31,054	0,7952	33,5108	0,1609	0,041	100,3771
10	0,0702	34,4914	31,3502	0,7012	33,6311	0,2409	0,0125	100,4975
11	0,0644	34,8652	31,1634	0,7552	33,6313	0,2793	0,0351	100,7939
12	0,0651	34,8871	30,8566	0,7985	33,5317	0,137	0,0288	100,3048
13	0,1578	34,6202	31,0899	0,8555	33,7445	0,2664	0,0423	100,7766
14	0,0925	34,5765	31,0995	0,9363	33,6115	0,3292	0	100,6455
15	0,0752	34,9191	31,3016	0,5092	33,5694	0,1582	0,0319	100,5646
16	0,5016	33,8513	31,6652	0,6301	33,7648	0,4305	0	100,8435
17	0,1857	34,1289	31,3125	0,7296	33,2851	0,3554	0	99,9972
18	0,3302	34,1284	31,2886	0,683	33,3514	0,37	0	100,1516
19	0,1831	34,5361	31,3993	0,5577	33,7588	0,1833	0,0635	100,6818
20	0,2365	34,3013	31,4256	0,6357	33,5976	0,2243	0	100,421
21	0,1432	34,7347	31,3012	0,6297	33,4968	0,2004	0	100,506
22	0,0607	34,938	31,0595	0,5939	33,1984	0,1192	0,0215	99,9912
23	0,0623	34,5177	31,1476	0,5498	33,6876	0,3308	0,0455	100,3413
24	0,3399	34,4754	31,1036	0,8578	33,559	0,1483	0,0375	100,5215
25	1,1178	33,3008	31,5481	0,8321	33,4683	0,2079	0	100,475
26	1,3713	32,643	31,8432	0,958	33,2609	0,2575	0	100,3339
27	0,8312	32,7825	31,9037	0,9136	33,1412	0,1972	0,0752	99,8446
28	0,5351	33,2028	32,1207	0,8679	33,457	0,1692	0,0198	100,3725
29	0,3218	34,4604	31,1481	0,8252	33,5572	0,1461	0,0153	100,4741
30	0,518	34,2092	31,2335	0,8261	33,3524	0,2701	0	100,4093
31	0,2178	34,7695	31,0391	0,8752	33,6841	0,1176	0,0173	100,7206
32	3,8479	30,3672	31,8867	0,8133	33,1442	0,5134	0,0548	100,6275
33	0,248	34,5659	31,3296	0,7487	33,3578	0,1079	0,0451	100,403
34	0,1324	34,6806	31,4498	0,7511	33,621	0,1393	0	100,7742
35	0,3392	34,2973	31,192	0,7786	33,5397	0,3186	0	100,4654
36	1,3919	32,9147	31,611	0,7063	33,4207	0,5319	0	100,5765
37	1,0032	33,1534	31,4147	0,7387	33,5238	0,572	0,0336	100,4394
38	4,8859	29,093	32,3623	0,6776	32,7531	0,5658	0,0138	100,3515
39	3,9757	29,8472	31,9984	0,8459	32,8085	0,4645	0,0569	99,9971
40	0,7402	33,7604	31,1882	0,8561	33,1253	0,1955	0	99,8657
41	0,4977	34,0079	31,2144	0,9795	33,7802	0,1687	0	100,6484

N	Pd	Ni	Fe	Co	S	Cu	Pt	Total
42	1,1194	33,3303	31,2607	0,8437	33,6902	0,3114	0,0208	100,5765
43	0,415	34,3691	30,9972	0,7044	33,2736	0,297	0	100,0563
44	0,3198	34,591	31,0341	0,7435	33,6014	0,2568	0,0114	100,558
45	0,3002	34,1576	30,9933	0,8807	33,5615	0,4387	0	100,332
46	2,3752	30,4293	32,9019	0,6625	33,0085	0,6343	0,0221	100,0338
47	0,2291	34,4057	31,1124	0,6791	33,3458	0,4051	0	100,1772
48	0,2739	34,286	31,1993	0,6552	33,5068	0,4724	0	100,3936
49	0,574	34,2663	31,1351	0,709	33,4591	0,339	0	100,4825
50	0,9965	33,4095	31,4319	0,723	33,3346	0,4409	0	100,3364
51	1,0988	33,1004	31,5414	0,7188	33,4284	0,4959	0,0353	100,419
52	0,3916	34,2233	31,1379	0,7182	33,4309	0,3077	0,0492	100,2588
53	0,3692	34,5361	30,9049	0,6555	33,414	0,2907	0,0267	100,1971
54	0,5779	33,7459	31,5427	0,6976	33,4116	0,4861	0	100,4618
55	1,0427	32,9391	31,9861	0,6515	33,4937	0,4828	0,0571	100,653
56	2,101	32,2946	31,7363	0,6888	33,258	0,5519	0,058	100,6886
57	2,5775	32,4049	31,1691	0,5939	32,9027	0,5032	0,0079	100,1592
58	5,7357	29,3285	31,5831	0,6169	32,6333	0,5433	0	100,4408
59	4,2126	30,5253	31,4945	0,7466	32,9883	0,5568	0,0182	100,5423
60	3,2073	31,4675	31,6487	0,6448	32,8263	0,391	0,0926	100,2782
61	2,5448	31,2855	32,0418	0,8079	32,9836	0,4812	0	100,1448
62	0,2686	34,7704	30,8526	0,8515	33,4615	0,3719	0,0457	100,6222
63	0,3298	34,1582	31,2722	0,7438	33,3979	0,4957	0,0706	100,4682
64	0,4101	33,8225	31,4544	0,6345	33,6226	0,5313	0,0267	100,5021
65	0,3262	34,5013	31,1322	0,6595	33,3871	0,3141	0,0239	100,3443
66	0,7806	33,7176	31,1438	0,6858	33,4383	0,483	0	100,2491
67	0,6684	33,9892	31,1121	0,7155	33,6184	0,5477	0,0332	100,6845
68	1,431	33,095	31,5715	0,7699	33,4807	0,2549	0	100,603
69	2,1766	32,0264	31,5047	0,7625	33,424	0,3473	0,0387	100,2802
70	1,7454	32,5909	31,5167	0,7426	33,4662	0,3075	0	100,3693
71	3,4573	31,1395	31,7402	0,732	33,1927	0,4308	0,0761	100,7686
72	3,376	31,0589	31,7188	0,7313	33,1744	0,3995	0	100,4589
73	8,8137	25,8681	32,0945	0,5439	32,3873	0,6284	0,097	100,4329
74	4,9237	30,1092	31,2934	0,6576	32,6383	0,4656	0	100,0878
75	4,9989	29,9993	31,2726	0,7194	32,8606	0,3833	0,0234	100,2575
76	5,4974	29,4056	31,5707	0,6908	33,2653	0,3904	0	100,8202
77	9,1485	26,5889	31,6207	0,6088	32,1919	0,4318	0	100,5906
78	9,6569	26,1399	31,7281	0,588	32,1801	0,478	0	100,771
79	8,0406	27,6732	31,4645	0,5864	32,3488	0,438	0,0086	100,5601
80	9,5096	26,1604	31,5264	0,5288	32,0579	0,6752	0	100,4583
81	8,7642	26,7911	31,5396	0,657	32,265	0,5428	0	100,5597
82	5,3822	29,768	31,3063	0,6297	32,6232	0,3966	0,0196	100,1256
83	5,8189	29,5444	31,3851	0,6785	32,8384	0,3812	0	100,6465
84	2,9838	32,3506	31,159	0,6379	33,2717	0,2158	0,0445	100,6633
85	2,9574	32,0376	31,1033	0,6228	33,4156	0,214	0	100,3507

N	Pd	Ni	Fe	Co	S	Cu	Pt	Total
86	3,1971	31,6557	31,4846	0,5749	33,2598	0,3683	0,0055	100,5459
87	3,6467	30,7366	31,1115	1,2056	33,4416	0,3034	0,0072	100,4526
88	2,3459	32,2552	31,0131	1,138	33,3511	0,4146	0,0304	100,5483
89	6,9915	28,2769	31,0312	0,9585	33,0165	0,4102	0,0127	100,6975
90	5,0851	29,4906	31,4554	0,9373	33,102	0,6906	0,0028	100,7638
91	2,5716	32,0868	31,2472	0,6243	33,3081	0,3835	0,0069	100,2284
92	0,0862	35,3255	30,4036	0,7079	33,8032	0,1486	0,0375	100,5125
93	0,1462	35,3449	30,3989	0,7211	33,3985	0,2361	0	100,2457
94	0,2274	34,9985	30,8061	0,603	33,6159	0,1345	0,0264	100,4118
95	1,7147	32,9646	31,101	0,6594	33,758	0,5948	0	100,7925
96	0,7957	34,0286	30,8055	0,7376	33,5767	0,4304	0,0066	100,3811
97	10,508	25,0071	31,7739	0,7208	32,3619	0,6361	0,0551	101,0629
98	11,0732	24,9032	31,6294	0,7147	31,849	0,3903	0,0115	100,5713
99	11,2621	24,6208	31,6228	0,6069	31,9085	0,4152	0	100,4363
100	7,5344	27,4681	31,8885	0,7044	32,7821	0,5325	0	100,91
101	8,8488	26,439	31,9534	0,5259	32,5195	0,4507	0,0562	100,7935
102	9,541	25,821	31,8383	0,5213	32,3652	0,6331	0	100,7199
103	8,8279	26,5968	31,8802	0,6121	32,4947	0,5295	0	100,9412
104	9,1099	26,2683	31,8923	0,6261	32,3329	0,6586	0,014	100,9021
105	3,2685	31,1122	31,9172	0,5934	33,4541	0,3192	0	100,6646
106	3,291	31,2742	31,6833	0,6829	33,2519	0,3471	0	100,5304
107	3,7045	30,9559	31,6364	0,6393	33,2356	0,522	0	100,6937
108	2,1897	32,0277	31,5127	0,6022	33,0336	0,4493	0	99,8152
109	2,5998	31,8721	31,7656	0,5606	33,4311	0,5238	0	100,753
110	3,1144	31,205	32,0586	0,5281	33,6922	0,5688	0,0429	101,21
111	1,4447	32,9823	31,575	0,635	33,3852	0,6251	0,0451	100,6924
112	1,0056	33,7243	31,1821	0,6342	33,5023	0,4258	0,0066	100,4809
113	1,1258	33,3159	30,9698	0,6288	33,4051	0,6593	0,0172	100,1219
114	1,0208	33,3518	31,1036	0,6518	33,5773	0,5819	0	100,2872
115	2,1519	32,1441	31,8159	0,54	33,3198	0,5218	0	100,4935
116	1,0437	33,897	30,8522	0,6699	33,5818	0,4774	0,0214	100,5434
117	1,6174	32,6638	31,1415	0,6265	33,335	0,6709	0,0134	100,0685
118	0,894	33,1489	30,8052	0,6977	33,4237	0,5321	0,0586	99,5602
119	1,1507	32,8149	31,7255	0,6374	33,4506	0,6971	0,0045	100,4807
120	0,6755	34,1242	31,1711	0,6699	33,7485	0,6461	0	101,0353
121	0,7544	33,9926	30,9506	0,7043	33,4026	0,477	0,039	100,3205
122	0,7858	33,9594	30,9233	0,5842	33,1697	0,342	0,0038	99,7682
123	0,5915	34,1614	31,0545	0,6095	33,43	0,359	0,0128	100,2187
124	0,3706	34,3162	31,0308	0,6766	33,3829	0,3421	0	100,1192
125	0,7542	33,4459	31,0633	0,6572	33,4162	0,443	0,0711	99,8509
126	1,4541	32,4642	31,7541	0,5732	33,2332	0,5464	0	100,0252
127	0,7896	33,8234	30,9481	0,6257	33,7557	0,698	0,0286	100,6691
128	3,8289	30,9511	31,011	0,7258	33,0445	0,6197	0	100,181
129	3,1504	31,137	31,6117	0,6648	33,0836	0,6403	0,0323	100,3201

N	Pd	Ni	Fe	Co	S	Cu	Pt	Total
130	3,3852	31,2787	31,6289	0,5915	33,1092	0,51	0	100,5035
131	6,2094	28,3662	32,0778	0,5702	32,4619	0,555	0,0448	100,2853
132	4,1207	30,0326	32,2929	0,8611	32,9899	0,55	0,0024	100,8496
133	1,4361	32,9724	31,2909	0,6734	33,3815	0,5893	0	100,4022
134	1,4691	33,3549	31,1841	0,666	33,388	0,5364	0	100,6514
135	1,602	32,9869	31,3739	0,6485	33,4796	1,6272	0,0276	100,6549
136	0,213	33,992	31,1702	0,7171	33,2139	0,4831	0	99,8867
137	0,2364	33,9231	31,0691	0,7311	33,4025	1,3451	0,0238	99,8691
138	0,2572	33,611	31,0833	0,6887	33,2421	1,5775	0	99,5684
139	0,9694	33,4255	31,1834	0,759	33,4737	0,8175	0	100,4692
140	0,6028	33,5474	31,4077	0,7377	33,3154	0,5528	0,0235	100,0409
141	0,7442	33,4949	31,1725	0,6896	33,0004	0,6121	0,0697	99,7241
142	0,1871	34,1906	31,257	0,7705	33,5249	0,6911	0,0428	100,585
143	0,3403	33,6081	31,0771	0,712	33,3777	1,1849	0	99,8063
144	0,1453	34,676	30,9849	0,6166	33,1921	0,2813	0,0466	99,8911
145	0,1329	34,6929	30,9702	0,6617	32,9661	0,776	0,0318	99,7369
146	1,1754	33,2491	31,5657	0,7784	33,1857	0,2794	0,0617	100,1997
147	1,9525	32,3401	31,7694	0,8116	33,4061	0,8435	0,0169	100,576
148	1,8009	32,6234	31,3794	0,832	33,0156	0,3996	0,022	100,1493
149	1,5291	32,9867	31,4914	0,5931	33,3036	0,5251	0	100,3035
150	1,9152	32,5551	31,6667	0,5005	33,4265	0,531	0,0306	100,6197
151	1,3342	33,0616	31,4182	0,5844	33,5441	2,6531	0,0762	100,5497
152	1,0631	32,8985	31,308	0,6166	33,3478	2,3254	0,0152	99,8679
153	0,6688	32,819	31,1385	0,6436	33,3155	0,6099	0	99,277
154	0,8958	32,4104	32,6237	0,6329	33,264	0,4559	0,0253	100,462
155	1,5438	31,9695	32,3896	0,5714	33,2588	2,6215	0,0779	100,2669
156	4,1536	29,9437	31,9226	0,6588	32,8677	0,7257	0,0664	100,298
157	1,4878	32,7162	31,3499	0,7184	33,5584	0,4635	0	100,4466
158	2,7805	31,2684	31,8039	0,7091	33,0017	0,5517	0,0365	100,0636
159	2,2492	31,4568	31,8996	0,8986	33,6429	0,9742	0,0352	100,734
160	0,8982	32,8476	32,0286	0,725	33,3553	0,5424	0	100,4667
161	0,3342	33,51	31,7113	0,7758	33,875	0,1843	0	100,7487
162	0,3972	34,0508	31,2185	0,7268	33,4605	0,4054	0,0661	100,1042
163	0,1913	33,7718	32,196	0,7019	33,5776	0,7968	0,024	100,868
164	0,3591	33,7171	31,9276	0,7496	33,7612	0,4047	0,0219	100,9637
165	0,0824	34,1201	31,5217	0,5428	33,337	0,4756	0,038	100,0467
166	0,2019	33,6147	31,2052	0,7448	33,7026	1,5722	0	99,9982
167	0,0661	34,4277	30,7518	0,5929	33,8798	0,3192	0,0607	100,2941
168	0,0676	34,8397	31,0189	0,6236	34,0852	1,2437	0,0154	100,9696
169	0,0754	33,4335	31,8682	0,6281	33,8582	0,3672	0	100,5505
170	1,2296	32,8725	31,8879	0,8208	33,42	0,2754	0	100,717
171	0,8408	33,3242	31,5063	0,8599	33,4353	0,2281	0,0281	100,27
172	0,9353	33,5032	31,7314	0,818	33,5174	0,5094	0,0616	100,795
173	0,2672	33,4779	31,9094	0,6391	34,1808	0,3824	0,0932	101,077

N	Pd	Ni	Fe	Co	S	Cu	Pt	Total
174	0,2834	34,1514	31,1576	0,5972	33,4039	0,4269	0	99,9759
175	0,4142	34,1714	31,7488	0,565	33,5835	0,3479	0,0288	100,9386
176	0,0603	34,5537	31,2698	0,7486	33,652	0,3511	0,0096	100,643
177	0,0654	33,2614	30,8973	0,687	33,495	0,5219	0,0003	98,9204
178	0,0897	34,0132	31,8052	0,7578	33,8603	0,7737	0,0093	100,8192
179	0,1528	33,7319	31,5694	0,6567	33,5452	1,5667	0,0178	100,304
180	0,1164	34,0471	30,9488	0,7189	33,6971	0,6314	0	100,1641
181	0,1845	33,6912	31,4775	0,7215	33,7443	0,8847	0	100,4504
182	3,4915	29,6018	31,8875	0,7642	33,2047	0,6363	0,0746	99,61
183	2,2263	30,9217	32,6305	0,8743	33,0591	0,642	0	100,3482
184	2,7985	30,5459	32,4557	0,8088	33,0899	0,3039	0,0563	100,3971
185	1,3065	33,01	31,5906	0,8479	33,2724	0,3458	0	100,3313
186	1,2039	33,112	31,6076	0,8307	33,6213	0,4626	0	100,7213
187	1,6983	32,509	31,8102	0,7637	33,256	0,4679	0	100,4998
188	0,669	32,9876	31,9472	0,8808	33,6172	1,0669	0	100,5697
189	0,0775	34,67	31,0737	0,7757	33,5098	0,5284	0	100,5575
190	0,1104	34,4307	31,2943	0,8079	33,4874	0,5026	0,0031	100,6622
191	0,0783	33,8655	31,1557	0,7595	33,592	1,2161	0,0127	99,9663
192	0,246	34,3297	31,4383	0,6959	33,7245	0,4613	0,0051	100,8936
193	0,264	34,2456	31,3569	0,6824	33,7248	0,5105	0,0791	100,8141
194	0,2531	34,1064	31,4057	0,6963	33,5956	0,888	0	100,5676
195	0,2659	34,0209	31,0452	0,7449	33,3671	0,4032	0	99,9997
196	0,1937	34,2215	31,14	0,7864	33,6678	0,2934	0	100,4126
197	0,1922	34,5297	30,7644	0,7563	33,4778	0,6003	0	100,0138
198	0,1211	34,1643	31,0168	0,7195	33,2223	1,1199	0	99,8443
199	0,0831	34,997	31,2591	0,7199	33,1258	0,2309	0	100,5902
200	0,2614	34,2784	31,7095	0,5271	33,3316	0,1445	0,0055	100,3444
201	0,0839	34,573	31,6816	0,3547	33,418	0,4012	0,0192	100,2749
202	4,0498	29,9763	32,0679	0,9357	32,71004	0,5151	0,027	100,1679368
203	5,3689	28,9004	32,3776	0,741	32,5404	0,3709	0,0028	100,4461982
204	5,3321	28,9395	32,3926	0,7967	32,48065	0,3072	0,0445	100,3569458
205	5,10856	29,3079	32,1575	0,7888	32,70479	0,2405	0,0788	100,4535507
206	2,509796	31,6973	31,818	1,1591	32,81429	0,2499	0	100,2389834
207	4,528788	29,9163	32,3381	0,8078	32,78164	0,4416	0	100,6225302
208	4,017067	30,2088	32,0319	0,9614	32,74181	0,5697	0,0586	100,4611751
209	3,099585	30,4383	31,8731	1,094	33,02017	0,2861	0	100,0948514
210	3,668948	30,7979	31,7714	0,898	32,66078	0,1827	0,0313	100,1144259
211	2,657488	31,6176	31,802	1,0249	32,87491	0,6484	0,0271	100,1867031
212	3,734841	30,4953	31,8478	0,825	32,94856	0,1466	0,1023	100,6022014
213	2,951401	31,3666	31,6935	0,8042	32,95915	0,4883	0,1064	100,0278521
214	2,728291	31,3932	31,5333	0,8195	33,21293	0,1444	0,1533	100,3288195
215	2,647079	31,4365	31,541	0,8208	33,10159	0,2422	0,2119	99,90326451
216	3,587246	30,5989	32,0545	0,6678	32,66126	0,4573	0,1206	99,93250931
217	2,659158	31,5093	32,2152	0,6432	32,83673	0,2289	0,0665	100,3873892

N	Pd	Ni	Fe	Co	S	Cu	Pt	Total
218	1,938861	32,2856	32,0599	0,6272	33,10946	0,201	0	100,2499159
219	1,183605	33,0593	31,9737	0,6396	32,95692	0,2012	0,0214	100,035521
220	1,765047	32,4932	31,9512	0,5291	32,9438	0,1233	0,0235	99,90704683
221	1,067925	33,4982	31,8234	0,565	33,36226	0,1125	0	100,4400864
222	0,176367	34,2975	31,5272	0,5728	33,38675	0,0953	0,0394	100,1125125
223	0,170573	34,5963	31,5099	0,5398	33,25374	0,1254	0,0172	100,1828088
224	0,125598	34,563	31,4981	0,5857	33,44698	0,1753	0	100,3447813
225	0,275647	34,3245	31,5353	0,6082	33,28279	0,1672	0,0025	100,2042332
226	0,436794	34,3373	31,597	0,5293	33,74942	0,2008	0,0232	100,8402089
227	0,47627	34,1481	31,3066	0,4954	33,65626	0,2649	0	100,28343
228	0,3928	34,0358	31,4632	0,5492	33,43663	0,324	0,0777	100,2202311
229	0,307268	34,2099	31,3115	0,5608	33,81256	0,1947	0,1102	100,6362228
230	0,34478	34,208	31,1983	0,567	33,75388	0,2407	0,1028	100,3694639
231	0,513193	33,9625	31,236	0,5128	33,42255	0,2915	0,1249	100,0126393
232	0,811328	33,767	31,4855	0,4896	33,59273	0,5826	0,0658	100,5034602
233	1,091297	32,9083	31,017	0,4655	33,50395	0,3396	0,1788	99,74744434
234	4,31972	30,3804	31,8376	0,663	32,73947	0,2682	0,0574	100,3371919
235	4,796874	29,828	32,0803	0,5747	32,98484	0,0968	0	100,5329161
236	1,441576	33,3853	31,6441	0,5757	33,29452	0,0885	0,0172	100,4551943
237	1,062426	33,7902	31,7393	0,5799	33,74028	0,1398	0,0201	101,0207102
238	0,992606	33,8399	31,6355	0,6033	33,52891	0,4271	0,0845	100,8245178
239	0,976501	33,5544	31,7443	0,5888	33,51949	0,1317	0,0232	100,8337906
240	0,653325	34,336	31,5025	0,5676	33,75466	0,0873	0,0504	100,9961854
241	0,473619	34,6271	31,4417	0,5811	33,52736	0,0824	0,0159	100,7540766
242	0,251981	34,6084	31,4336	0,6419	34,08357	0,1428	0,0282	101,1300511
243	0,218986	34,2286	31,2313	0,5714	33,00349	0,0486	0	99,39657902
244	0,166056	34,9556	31,5773	0,5366	33,66578	0,0315	0,0215	100,9714358
245	0,155451	34,8562	31,5124	0,5318	33,56786	0,0551	0,0571	100,7123151
246	0,137775	34,9915	31,4645	0,5273	33,53969	0,0941	0,012	100,7278691
247	0,271228	35,0158	31,4327	0,5436	33,48646	0,1354	0	100,8438913
248	0,197873	34,5528	31,4611	0,574	33,53532	0,1213	0,0148	100,4712963
249	0,24442	34,7834	31,5354	0,527	33,56942	0,1154	0,087	100,8679385
250	0,545206	34,6333	31,7822	0,4999	33,60915	0,307	0	101,1851545
251	0,669626	34,1903	31,685	0,4818	33,72727	0,1203	0,0394	101,1003937
252	0,485894	34,4571	31,5533	0,4965	33,54484	0,1319	0,0352	100,6931364
253	0,803374	33,9271	31,7095	0,5754	33,42973	0,0999	0,0151	100,5921085
254	0,390345	34,0592	31,496	0,654	33,57904	0,0659	0	100,2784804
255	0,862294	33,9709	31,4998	0,5759	33,48559	0,0965	0,026	100,4863829
256	0,931623	33,6715	31,6322	0,6183	33,45625	0,1746	0	100,4063764
257	2,236603	32,544	31,9045	0,5992	33,23274	0,4697	0,0383	100,7299418
258	2,908586	31,6803	31,9518	0,5539	32,93589	0,358	0	100,5001708
259	2,785148	31,7425	32,0245	0,6104	33,02923	0,4752	0,1045	100,654283
260	2,799387	31,4488	32,1221	0,5892	33,03516	0,3016	0,0077	100,4775474
261	3,474807	31,1924	32,157	0,5855	33,01379	0,2734	0	100,7250966

N	Pd	Ni	Fe	Co	S	Cu	Pt	Total
262	3,638506	31,0393	32,059	0,5705	33,3867	0,4347	0	100,9674086
263	11,06793	24,3921	32,1879	0,7251	32,00802	0,3345	0	100,8157489
264	10,59539	25,0797	32,062	0,6937	32,03114	0,4712	0,0312	100,8276293
265	10,52193	25,286	31,9616	0,7178	32,00938	0,4989	0	100,9679168
266	11,21228	24,5594	32,0349	0,5953	31,90545	0,3887	0	100,8062252
267	9,615155	25,9818	32,0006	0,5579	32,13887	0,5263	0,0194	100,7024229
268	10,84275	24,7045	32,1539	0,6605	31,93177	0,6264	0	100,819723
269	10,87938	24,7596	32,1073	0,6096	32,13965	0,4276	0,0014	101,1233268
270	10,78305	24,9702	32,1403	0,7315	32,01851	0,5516	0	101,0711616
271	10,57997	25,1156	32,037	0,7154	32,19715	0,2571	0	101,1967207
272	9,360129	25,7596	31,5615	0,6627	32,20152	0,3317	0,0142	99,8167515
273	10,2348	24,9678	31,788	0,5733	32,11808	0,5315	0,035	100,0486774
274	9,817545	24,9408	31,895	0,6259	32,20104	0,356	0	100,0117814
275	9,514893	25,2037	31,7323	0,6707	32,22173	0,4347	0	99,69931939
276	0,076989	33,7565	32,085	0,6349	33,53037	0,4286	0,031	100,5494581
277	0,129329	33,4333	31,9768	0,6329	33,69725	0,4286	0,0021	100,3002817