

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХАЛЬКОПИРИТОВОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА

Г.А. Кравченко

Институт геологии и минералогии Сибирского отделения Российской академии наук (ИМП СО РАН), Новосибирск, tanyuk@uiggm.nsc.ru

Для понимания условий образования кубанита CuFe_2S_3 , талнахита $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$, мойхукита $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ и хейкокита $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ в магматических Cu-Fe рудах Норильского типа методом охлаждения расплава от 1150–1100°C до комнатной температуры и последующего отжига при 600 и 800°C синтезированы фазовые ассоциации центральной части системы Cu-Fe-S: 50 ат.% S, Cu/Fe = 1.22–0.25, 47 ат.% S, Cu/Fe = 1.12–0.63 и 45 ат.% S, Cu/Fe = 1.44–0.69. Согласно полученным результатам, обогащенный медью (Cu/Fe \geq 0.5) кубический кубанит кристаллизуется в ассоциациях с тетрагональным халькопиритом $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$ и кубическим талнахитом. Получены новые данные, касающиеся устойчивых фазовых равновесий мойхукита с борнитом Cu_3FeS_4 и кубической рс фазы хейкокитового состава с обогащенным железом (Cu/Fe \leq 0.5) кубическим кубанитом, борнитом и пирротинном Fe_{1-x}S .

В статье 1 рисунок, 1 таблица, список литературы из 20 наименований.

Ключевые слова: система Cu-Fe-S, халькопиритовый твердый раствор, кристаллизация расплава.

Введение

К продуктам кристаллизации халькопиритового (Yund, Kullerud, 1966) или промежуточного (Merwin, Lombard, 1937) твердого раствора, установленного экспериментально в центральной части системы Cu-Fe-S при 800–300°C, относятся: кубический талнахит $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$, (Будько, Кулагов, 1963; Cabri, 1967), тетрагональный мойхукит $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ (Cabri, Hall, 1972; Муравьева и др., 1972), ромбический хейкокит $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ (Cabri, Hall, 1972) и кубический кубанит CuFe_2S_3 (Cabri, 1973). Совместно с халькопиритом CuFeS_2 эти минералы являются основными составляющими магматических Cu-Fe руд Норильского типа. Близкие составы и сложные сростания друг с другом и другими сульфидами затрудняют диагностику природных минералов, не позволяют однозначно определить их возрастные соотношения и связать особенности их состава и структуры с определенными условиями кристаллизации. Основные экспериментальные исследования системы Cu-Fe-S (Yund, Kullerud, 1966; Kullerud *et al.*, 1969; Cabri, 1973; Barton, 1973; Лихачев, 1973; Sugaki *et al.*, 1975; Воган, Крейг, 1981; Vaughan, Craig, 1997; Tsujimura, Kitakaze, 2004) касаются области существования халькопиритового раствора при 800–300°C. Представления о фазовых равновесиях при низких температурах не ясны и противоречивы, так как основаны на результатах исследования природных фазовых ассоциаций и результатах экстраполяции разрозненных экспериментальных данных в область низких температур (Воган, Крейг, 1981; Vaughan, Craig, 1997).

Целью данной работы является синтез устойчивых при комнатной температуре фазовых ассоциаций центральной части системы Cu-Fe-S для определения состава фаз и фазовых равновесий в области халькопиритового твердого раствора.

Методика

Наиболее полным экспериментальным исследованием фаз из области халькопиритового твердого раствора до настоящего времени остается работа Л.Дж. Кабри (Cabri, 1973). Построенная Кабри схема фазовых соотношений центральной части системы Cu-Fe-S при 600°C согласуется с соответствующей схемой Р.А. Юнда и Г. Куллеруда при 700°C (Yund, Kullerud, 1966) и является наглядной иллюстрацией высокотемпературных и возможных низкотемпературных фазовых ассоциаций по отношению к образованию тетрагонального халькопирита (557°C, Yund, Kullerud, 1966). Исходя из этого, схема Кабри (черные штриховые линии на рисунке) была использована в качестве основы для выбора исходных составов синтезированных в данной работе образцов. Как видно из рисунка, исходные составы синтезированных образцов соответствуют составам возможных фазовых ассоциаций с перечисленными выше продуктами кристаллизации халькопиритового твердого раствора (iss на рисунке).

Синтез образцов проводили из элементов: железо карбонильное А-2, медь ВЗ и сера ОСЧ, дополнительно обезвоженная плавлением в вакууме. Все образцы были синтезированы в вакуумированных кварцевых ампулах методом охлаждения расплава от

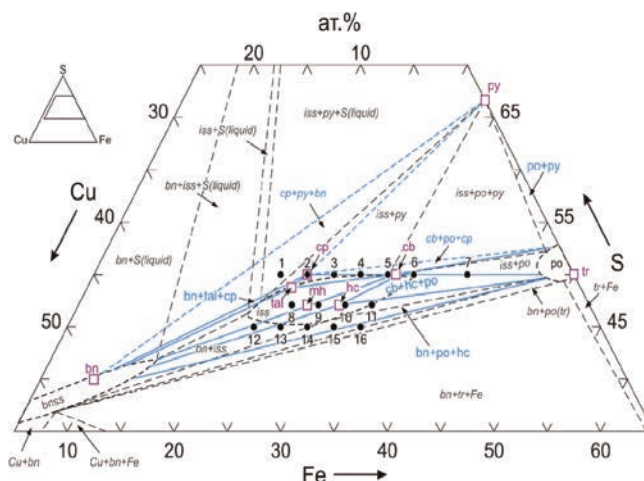


Рис. 1. Схема соотношений синтезированных в данной работе фаз (сплошные синие линии) на схеме фазовых соотношений центральной части системы Cu-Fe-S Кабри (Cabri, 1973) при 600°C (штриховые черные линии, Cabri, 1973). 1–16 – исходные составы синтезированных образцов. iss, bnss и po – области халькопиритового, борнитового и пирротинового твердых растворов. □ – стехиометрические составы минералов: тетрагонального халькопирита CuFeS_2 (cp), борнита Cu_3FeS_4 (bn), пирита FeS_2 (py), троилита FeS и продуктов кристаллизации халькопиритового твердого раствора (iss): таллахита $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ (tal), кубанита CuFe_2S_3 (cb), моухукита $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ (mh) и хейкокита $\text{Cu}_4\text{Fe}_3\text{S}_8$ (hc). Штриховыми синими линиями на рисунке обозначены равновесия с участием фаз, присутствующих в незначительном количестве (обозначены звездочкой в таблице), которые образуются после кристаллизации iss (Cabri, 1973).

1150–1100°C до комнатной температуры. Температура расплава ($\approx 1070^\circ\text{C}$) определена по результатам термического анализа наиболее тугоплавких исходных образцов. Режим охлаждения был подобран экспериментально с учетом данных о температурах кристаллизации iss. Охлаждение проводилось в две стадии. Первая стадия – быстрое охлаждение (по 50° в час) до 1000, 900, 850 или 800°C и выдержка при этих температурах от нескольких часов до 10 суток. Вторая стадия – медленное охлаждение (по 60° в день) до 300°C , выдержка при 300°C от нескольких часов до 3 месяцев, далее охлаждение до комнатной температуры с выключенной печью. Быстрое охлаждение проводилось для определения состава iss при температурах кристаллизации расплава ($1000\text{--}850^\circ\text{C}$, Yund, Kullerud, 1966) с учетом данных о существовании расплава при 800°C (Tsujiura, Kitakaze, 2004). Это режим I. Далее представительные части синтезированных образцов отжигались при 600°C в течение 1,5 месяцев, а при 800°C – в течение 20 дней с последующим охлаждением в холодной воде. Это режим II.

Синтезированные образцы были изучены методами оптической микроскопии и рентгенографии. Полированные аншлифы готовились из половины каждого образца (сечение по центру сверху вниз). Химический состав фаз определен микрозондовым анализом на микроанализаторе «Camebax-Micro» в каче-

стве стандарта использован халькопирит CuFeS_2 . Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов 40 нА, угол отбора 40° , время счета 10 сек. на каждой аналитической линии, диаметр зонда 2–3 мкм. Погрешность определения всех компонентов находится в пределах 2 отн.%. Предел обнаружения элементов S_{\min} рассчитан по 2 δ -критерию при уровне значимости 99%. S_{\min} в мас. %: Cu – 0,04; Fe – 0,03; S – 0,01. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3.

Результаты

Для синтезированных в данной работе фаз используются общепринятые названия их природных аналогов стехиометрического состава и соответствующей структуры: кубического таллахита $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$, тетрагональных борнита Cu_3FeS_4 , халькопирита CuFeS_2 и моухукита $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$, ромбических кубанита CuFe_2S_3 и хейкокита $\text{Cu}_4\text{Fe}_3\text{S}_8$. При этом в данной работе, как и в работе Кабри (Cabri, 1973), для синтезированных фаз кубанитового и хейкокитового состава установлена кубическая структура (fcc и pc соответственно).

Результаты синтеза фазовых ассоциаций центральной части системы Cu-Fe-S (образцы с составами: 50 ат. % S, Cu/Fe = 1.22–0.25; 47 ат. % S, Cu/Fe = 1.12–0.63 и 45 ат. % S, Cu/Fe = 1.44–0.69), содержащих перечис-

Таблица 1. Результаты синтеза образцов центральной части системы Cu-Fe-S

N образца Исх. состав: S, Cu, Fe, ат. % Cu/Fe	Синтез по режимам I					Синтез по режимам II			
	Фазы	Состав фаз, ат. %, мас. %			Сумма, мас. %	Состав фаз, ат. %, мас. %			Сумма, мас. %
		Cu	Fe	S		Cu	Fe	S	
1 50, 27.5, 22.5 1.22	cp	25.28	24.86	49.86		25.29	24.98	49.73	
		34.90	30.17	34.72	99.79	34.86	30.26	34.59	99.71
	bn	47.90	10.79	41.31		30.41	23.38	46.21	
		60.78	12.04	26.46	99.28	40.72	27.52	31.22	99.46
	py*						bn, bn		
1a 50, 27.5, 22.5 1.22	tal	27.64	23.34	49.02		26.92	24.63	48.45	
		38.00	28.19	33.99	99.79	36.64	29.45	33.27	99.36
	iss	32.70	20.51	46.79		32.31	21.33	46.36	
		43.76	24.13	31.59	99.48	43.08	25.00	31.19	99.27
					29.62	23.34	47.04		
					39.80	27.58	31.92	99.30	
						bn, bn			
5 50, 17.5, 32.5 0.54	tal + cb	25.54	25.81	48.65		27.72	24.53	47.75	
		34.97	31.07	33.61	99.65	37.68	29.30	32.74	99.72
8 47, 28, 25 1.12	tal	27.04	24.12	48.84		26.29	24.63	49.08	
		36.68	28.75	33.42	98.85	35.80	29.48	33.52	98.80
	cp	25.43	24.71	49.86			bn		
		34.86	29.76	34.48	99.10				
	bn	48.32	11.59	40.09					
		60.69	12.80	25.41	98.90				
2 50, 25, 25 1	cp	24.36	25.83	49.81		24.81	25.69	49.50	
		33.43	31.15	34.48	99.06	33.94	30.90	34.16	99.00
						24.98	26.06	48.96	
	bn*, py*					33.99	31.16	33.61	98.76
3 50, 22.5, 27.5 0.82	cp + cb	23.34	27.87	48.79		23.19	27.46	49.35	
		32.16	33.74	33.90	99.80	31.74	33.02	34.07	98.83
						23.16	28.59	48.25	
	py*					31.79	34.49	33.41	99.69
4 50, 20, 30 0.67	cp	22.72	27.67	49.61		19.82	30.14	50.04	
		31.50	33.72	34.70	99.92	27.56	36.84	35.09	99.49
	cb	17.64	33.08	49.28		20.08	30.30	49.62	
		24.54	40.44	34.59	99.57	27.71	36.78	34.56	99.05
5a 50, 17.5, 32.5 0.54	cp	22.08	28.28	49.64		20.93	29.29	49.78	
		30.47	34.23	34.49	99.13	28.86	35.50	34.63	98.99
	cb	18.15	32.48	49.37		17.34	33.13	49.53	
		25.20	39.62	34.58	99.40	23.92	40.17	34.46	98.55
	py*, po*					19.54	31.90	48.56	
	bn*					26.92	38.62	33.75	99.29
6 50, 15, 35 0.43	cb	16.33	34.07	49.60		16.56	34.06	49.38	
		22.86	41.90	35.03	99.46	23.10	41.73	34.73	99.56
	hc	22.41	30.65	46.94		23.66	30.46	45.88	
		30.38	36.52	32.10	99.51	31.78	35.95	31.07	98.80
	po	2.01	47.90	50.09		19.86	32.00	48.14	
		2.88	60.39	36.24	99.51	27.34	38.72	33.43	99.49
						po, po			

Таблица 1. Продолжение

7 50, 10, 40 0.25	cb	14.74	35.07	50.19		15.31	35.62	49.07	
		20.72	45.34	35.61	99.67	21.31	43.58	34.46	99.35
	po	1.08	48.50	50.42		17.37	33.75	48.88	
		1.55	61.30	36.58	99.43	24.00	41.00	34.08	99.08
						21.28	31.53	47.19	
						38.94	37.68	32.37	98.99
						po, po			
9 47, 25.5, 27.5 0.93	mh	25.64	27.21	47.15		25.81	27.52	46.67	
		34.74	32.34	32.25	99.33	35.03	32.83	31.97	99.83
	bn	45.37	13.68	40.95		bn			
						58.10	15.40	26.46	99.96
12 45, 32.5, 22.5 1.44	mh	25.82	27.17	47.01		25.95	27.19	46.86	
		34.91	32.29	32.07	99.27	35.11	32.33	31.98	99.42
	bn	46.19	12.92	40.89		31.75	23.46	44.79	
		59.04	14.51	26.37	99.92	42.06	27.31	29.93	99.30
						bn			
10 47, 23, 30 0.77	hc	23.29	29.19	47.52		22.79	29.37	47.84	
		31.73	34.96	32.68	99.36	30.94	35.05	32.77	98.76
		49.40	11.05	39.55		bn			
	bn	62.37	12.26	25.19	99.82				
13 45, 30, 25 1.20	hc	23.71	29.40	46.89		24.53	28.22	47.25	
		32.09	34.97	32.02	99.08	33.16	33.54	31.80	98.93
	bn	47.52	12.86	39.62		24.65	29.17	46.18	
		60.24	14.34	25.35	99.93	33.34	34.69	31.52	99.55
						bn, bn			
11 47, 20.5, 32.5 0.63	hc	22.56	30.12	47.32		22.66	29.68	47.66	
		30.75	36.09	32.55	99.81	31.00	35.69	32.91	99.60
	bn	49.20	10.85	39.95		bn, po			
		62.87	12.18	25.75	100.80				
	po	1.65	47.85	50.50					
	2.37	60.46	36.62	99.46					
14 27.5, 27.5, 45 1	hc	23.09	30.05	46.86		22.83	30.39	46.78	
		31.63	36.18	32.38	100.19	31.09	36.36	32.13	99.58
	bn	46.33	13.67	40.00		bn, po			
		58.76	15.24	25.60	99.60				
	po	1.27	48.46	50.27					
	1.81	60.85	36.24	98.90					
15 25, 30, 45 0.83	hc	22.56	30.45	46.99		23.54	29.84	46.62	
		30.60	36.30	32.16	99.06	31.94	35.58	31.90	99.42
	bn	44.52	14.90	40.58		23.65	29.94	46.41	
		56.50	16.62	25.99	99.11	32.22	35.85	31.90	99.97
	po	1.17	48.76	50.07		bn, po			
	1.68	61.88	36.47	100.03	bn, po				
16 45, 22.5, 32.5 0.69	bn	54.50	6.90	38.60		bn, po			
		67.73	7.54	24.20	99.47	bn, po			
	po	1.86	48.08	50.06					
		2.67	60.68	36.36	99.97				

Примечание: режимы: I – охлаждение образцов от 1150°C с разной скоростью в интервале 1000 – 850°C и далее до комнатной температуры, II – отжиг образцов, синтезированных по режиму I, при 600°C (обычный шрифт) и 800°C (курсив) с охлаждением до комнатной температуры в холодной воде. Для отожженных образцов (режим II) приведены составы продуктов кристаллизации твердого раствора *iss.* Состав других фаз (указанных значками) не определялся. Фазы: *cp* – халькопирит, *bn* – борнитовый твердый раствор, *pu* – пирит, *cb* – кубанит, *po* – пирротин, *tal* – таллахит, *mh* – мойхукит, *hc* – хейко-кит. * – фазы, присутствующие в незначительном количестве на поверхности или в порах синтезированных образцов.

ленные выше продукты кристаллизации *iss*, представлены в таблице и на рисунке. Для образцов, синтезированных охлаждением расплава от 1150°C до комнатной температуры (режимы I), представлен состав всех синтезированных фаз, а для образцов, синтезированных по режиму I с последующим отжигом при 600 и 800°C (режимы II) — только состав соответствующих продуктов кристаллизации *iss*. Влияние режима охлаждения на фазовый состав изученных продуктов кристаллизации расплава было установлено для образцов состава 1 и 5 и обсуждается ниже. Схема соотношений синтезированных фаз построена по результатам синтеза по режимам I (синие линии на рисунке). Синими штриховыми линиями на рисунке обозначены равновесия с участием фаз, присутствующих в незначительном количестве (обозначены звездочкой в таблице).

Талнахит $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ синтезирован в образцах 1 и 1а, имеющих состав 50 ат.% S, Cu/Fe = 1.22, и в образце 8 с содержанием серы 47 ат.% и отношением Cu/Fe = 1.12. В них талнахит находится в ассоциации с халькопиритом и борнитом. В образце 5 (50 ат.% S, Cu/Fe = 0.54) он ассоциирует с кубанитом. В образце 1, охлажденном быстро до 1000 или 900°C, талнахит и халькопирит образуют очень тонкую структуру распада, из которой определен только состав халькопирита. В образце 1а, такого же состава, как образец 1, но охлажденного быстро до 800°C, установлен талнахит и *iss*, состав которого находится на линии талнахит — борнит и соответствует крайнему, обогащенному медью *iss*, установленному при 600°C. Состав образца 5, охлажденного быстро до 1000°C, соответствует составу смеси кубанита с талнахитом, а после отжига при 600°C близок составу талнахита и исходному составу образца 8. В образце 8, который был быстро охлажден до 850°C и выдержан при этой температуре 4 дня, выделения халькопирита и талнахита, образующих структуру распада, крупнее, чем в образце 1, и обе фазы легко диагностируются. Кроме характерного для талнахита рефлекса 7.50, рентгенограмма смеси талнахита с халькопиритом отличается от рентгенограммы халькопирита раздвоением рефлекса 3.04, обратным соотношением интенсивностей тетрагональных дуплетов 1.870 — 1.856; 1.592 — 1.575 и смещением рефлексов 1.870 — 1.856 в сторону больших углов в соответствии с уменьшением межплоскостных расстояний, которое связано с увеличением отношения Cu/Fe. Раздвоение рефлекса 3.04 на рентгенограмме подтверждает присутствие двух фаз, а обратное соотношение интенсивностей тетраго-

нальных дуплетов 1.870 — 1.856; 1.592 — 1.575 соответствует большему содержанию кубического талнахита, по сравнению с тетрагональным халькопиритом. Таким образом, талнахит синтезирован при охлаждении расплавов: 47 — 50 ат.% S, Cu/Fe = 1.12 — 1.22 в ассоциации с халькопиритом и борнитом, а также из расплава 50 ат.% S, Cu/Fe = 0.54 в ассоциации с кубанитом.

Кубанит CuFe_2S_3 синтезирован в образцах 3 — 7, исходные составы которых расположены на линии халькопирит — кубанит — пирротин (рисунок). В образцах 3 — 5а (50 ат.% S, Cu/Fe = 0.82 — 0.54) кубанит находится в ассоциации с тетрагональным халькопиритом, в образце 6 (50 ат.% S, Cu/Fe = 0.43) — с пирротинном и хейкокитом, а в образце 7 (50 ат.% S, Cu/Fe = 0.25) — с пирротинном. При изменении состава образцов от халькопирита к кубаниту количество кубанита в них увеличивается. Фазы образуют структуру распада, часто не видимую при микронзондовом анализе, что затрудняет определение их состава и количественных соотношений. Раздельное определение состава халькопирита и кубанита оказалось возможным только в образцах 4 и 5а, которые были быстро охлаждены до 900 — 850°C и выдержаны при 850°C в течение 4 — 10 суток. В образце 5а, охлажденном быстро до 800°C, синтезирован только кубанит, состав которого близок исходному составу образца и соответствует составу кубанита, синтезированного в образце 5а, отожженном при 600°C (Cu 17.34, Fe 33.13, S 49.53). Рентгенограммы смеси халькопирита и кубанита соответствуют рентгенограмме тетрагонального халькопирита со смещением рефлексов 1.870 и 1.856 в сторону меньших углов в соответствии с увеличением межплоскостных расстояний при уменьшении отношения Cu/Fe. Кроме того, рентгенограмма смеси кубанита и халькопирита образца 5а с преобладающим содержанием кубанита, как и рентгенограмма смеси талнахита и халькопирита образца 8, отличается от рентгенограммы халькопирита раздвоением рефлекса 3.04 и обратным соотношением интенсивностей тетрагональных дуплетов: 1.870 — 1.856; 1.592 — 1.575. В образце 6 кубанит синтезирован в ассоциации с хейкокитом и пирротинном. В образце 7, синтезированном по режиму I, состав кубанита соответствует исходному составу образца 6 и составу крайнего, обогащенного железом *iss* при 600°C. В этом же образце, отожженном при 800°C, синтезирован кубанит стехиометрического состава в ассоциации с пирротинном и *iss*, состав которого находится на линии хейкокит

— пирротин и соответствует исходному составу образца 11. Как видно из таблицы и рисунка, состав кубанита образца 5а близок к составу стехиометрического кубанита со стороны халькопирита, а образца 6 — со стороны пирротина. Таким образом, обогащенный медью ($\text{Cu}/\text{Fe} \geq 0.5$) кубанит CuFe_2S_3 кристаллизуется в ассоциациях с халькопиритом или талнахитом (образец 5) в зависимости от режима охлаждения, а обогащенный железом ($\text{Cu}/\text{Fe} \leq 0.5$) — с хейкокитом и пирротинном.

Моихукит $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ синтезирован в образцах 9 (47 ат.% S, $\text{Cu}/\text{Fe} = 0.93$) и 12 (45 ат.% S, $\text{Cu}/\text{Fe} = 1.44$) в ассоциации с борнитом, независимо от режима синтеза. Как видно из рисунка и таблицы, исходный состав образца 9 близок составу моихукита, а образца 12 — находится на линии борнит — моихукит, и соответствует составу iss после отжига при 800°C . В отличие от кубанита и талнахита, которые кристаллизуются в виде структуры распада с халькопиритом, моихукит является гомогенной фазой и легко диагностируется.

Хейкокит $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ (фаза хейкокитового состава с кубической pc структурой) синтезирован в образцах 10 (47 ат.% S, $\text{Cu}/\text{Fe} = 0.77$) и 13 (45 ат.% S, $\text{Cu}/\text{Fe} = 1.20$) в ассоциации с борнитом, в образцах 11 (47 ат.% S, $\text{Cu}/\text{Fe} = 0.63$) и 14–15 (45 ат.% S, $\text{Cu}/\text{Fe} = 1–0.83$) в ассоциации с борнитом и пирротинном, а также в описанном выше образце 6 в ассоциации с обогащенным железом кубанитом и пирротинном. Также как и моихукит, хейкокит легко диагностируется.

Таким образом, методом охлаждения расплава синтезированы фазовые ассоциации центральной части системы Cu-Fe-S, определены составы фаз и фазовые равновесия в области кристаллизации халькопиритового твердого раствора.

Как видно из рисунка, построенная схема взаимоотношений синтезированных фаз согласуется с экспериментальными исследованиями системы Cu-Fe-S при 600°C (Cabri, 1973). Результаты исследования фазового состава, образцов, отожженных при 800°C , не согласуются с данными Т. Тсуджимура и А. Китаказэ (Tsujimura, Kitakaze, 2004) о неустойчивости равновесий bn-iss, bn-po и существованию расплава при 800°C . По результатам термического анализа исходных образцов кристаллизация расплава в исследованной области системы завершается при температуре 854°C . Это согласуется с данными Юнда и Куллеруда (Yund, Kullerud, 1966). Составы и фазовые взаимоотношения синтезированных в настоящей работе продуктов кристаллизации iss соответствуют данным литературы об

их природных аналогах (Будько, Кулагов, 1963; Cabri, 1967; Cabri, Hall, 1972; Муравьева и др., 1972; Филимонова и др., 1974; Генкин и др., 1981; Дистлер и др., 1996).

Обсуждение результатов

По составу и характеру кристаллизации синтезированные фазовые ассоциации делятся на две группы. Первая группа — ассоциации талнахита с халькопиритом и борнитом (образцы 1, 1а, 5, 8), а также обогащенного медью кубанита с талнахитом и халькопиритом (образцы 3–5а) — характеризуется сложными структурами распада и чувствительностью к режиму охлаждения. Вторая группа характеризуется равновесиями хейкокита с обогащенным железом кубанитом, пирротинном (образец 6), хейкокита с борнитом (образец 10), хейкокита с борнитом и пирротинном (образцы 11, 13–15). Как видно из рисунка, выделенные группы фазовых ассоциаций разделяет линия равновесия борнит-моихукит-кубанит. Выше этой линии — область кристаллизации фазовых ассоциаций первой группы, а ниже — второй. В соответствии с согласующимися данными Юнда, Куллеруда и Кабри (Yund, Kullerud, 1966; Cabri, 1973), фазовым ассоциациям первой группы соответствуют обогащенные серой области iss и iss + bn, а второй группы — области iss с пирротинном и борнитом (пунктирные линии без линии ru-iss на рисунке). Таким образом, после кристаллизации iss, охлаждение фазовых ассоциаций первой группы происходит в присутствии свободной серы и это обуславливает зависимость их фазового состава от режима охлаждения. Кристаллизация и охлаждение iss во второй группе фазовых ассоциаций происходит в условиях инвариантного равновесия и это, возможно, является основной причиной кристаллизации хейкокита в кубической (pc), а не в ромбической (Hall, 1975) форме. Разные условия охлаждения после кристаллизации iss разного состава подтверждаются различным поведением золота, серебра, платины и палладия в процессе кристаллизации расплава выделенных групп фазовых ассоциаций (Кравченко, 2009; Кравченко, Нигматулина, 2009). В настоящей работе не обсуждаются фазовые ассоциации борнит + пирит + халькопирит и халькопирит + кубанит + пирротин (синие штриховые линии на рисунке), которые присутствуют в незначительном количестве и, по данным Юнда и Куллеруда, образуются после кристаллизации расплава (Yund, Kullerud, 1966).

Выводы

1. Фазовые ассоциации: талнахит + халькопирит, халькопирит + кубанит, кубанит + талнахит, кубанит + пирротин, кубанит + пирротин + хейкокит, моихукит + борнит, хейкокит + борнит, хейкокит + борнит + пирротин, борнит + пирротин являются устойчивыми при комнатной температуре продуктами кристаллизации расплавов центральной части системы Cu-Fe-S (50 ат.% S, Cu/Fe = 1.22–0.25; 47 ат.% S, Cu/Fe = 1.12–0.63 и 45 ат.% S, Cu/Fe = 1.44–0.69). При этом в ассоциациях с халькопиритом или талнахитом кристаллизуется кубический fcc кубанит CuFe_2S_3 , обогащенный медью (Cu/Fe \geq 0.5), а в ассоциациях с хейкокитом и пирротинном – обогащенный железом (Cu/Fe \leq 0.5).

2. Установленные в работе фазовые равновесия: борнит – талнахит – халькопирит, талнахит – халькопирит – кубанит и моихукит – кубанит, были ранее предсказаны Л.Дж. Кабри и С. Холлом по результатам исследования природных ассоциаций и системы Cu-Fe-S (Cabri, 1967, 1973; Cabri, Hall, 1972). Эти же авторы предположили существование равновесий: моихукит – талнахит, моихукит – хейкокит – троилит и моихукит – хейкокит – медь. Однако установленное в настоящей работе равновесие кубанит – хейкокит противоречит равновесию моихукит – хейкокит – троилит, а равновесие борнит – хейкокит – пирротин – равновесию моихукит – хейкокит – медь. Для понимания причин существующих противоречий необходимо дальнейшее более детальное исследование синтезированных образцов и соответствующих природных минеральных ассоциаций.

Литература

- Бугько И.А., Кулагов Э.А. Природный кубический халькопирит // Докл. АН СССР. **1963**. Т. 152. № 2. С. 408–410.
- Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М.: Наука. **1981**. 575 с.
- Генкин А.Д., Дистлер В.В., Гладышев Г.Д. и др. Сульфидные медно-никелевые руды норильских месторождений. М.: Наука. **1981**. 235 с.
- Дистлер В.В., Кулагов Э.А., Служеникин С.Ф., Лапутина И.П. Закаленные сульфидные твердые растворы в рудах Норильского месторождения // Геол. рудн. месторожд. **1996**. Т. 38. № 1. С. 41–53.
- Кравченко Т.А. Образование Pt-Pd-Sn металлов в процессе кристаллизации Cu-Fe сульфидного расплава // Новые данные о минералах. **2009**. Вып. 44. С. 66–73.
- Кравченко Т.А., Нигматулина Е.Н. Экспериментальное исследование поведения золота и серебра в процессе кристаллизации Cu-Fe сульфидного расплава // Новые данные о минералах. **2009**. Вып. 44. С. 56–65.
- Лихачев А.П. Экспериментальное исследование парагенезисов системы Cu-Fe-S // Минералы и парагенезисы минералов рудных месторождений. Л.: Наука. **1973**. С. 3–19.
- Муравьева И.В., Евстигнеева Т.Л., Филимонова А.А., Малов В.С. Первая находка моихукита в медно-никелевых рудах Октябрьского месторождения (Норильский район) // Геол. рудн. месторожд. **1972**. № 3. С. 94–97.
- Филимонова А.А., Муравьева И.В., Евстигнеева Т.Л. Минералы группы халькопирита в медно-никелевых рудах норильских месторождений // Геол. рудн. месторожд. **1974**. № 5. С. 36–46.
- Barton P.B. Solid solutions in the system Cu-Fe-S. Part I: The Cu-S and Cu-Fe-S joins // Econ. Geol. **1973**. Vol. 68. P. 455–465.
- Cabri L.J. A new copper-iron sulfide // Econ. Geol. **1967**. V. 62. P. 910–925.
- Cabri L.J. New data on phase relations in the Cu-Fe-S system // Econ. Geol. **1973**. V. 68. P. 443–454.
- Cabri L.J., Hall S. Mooihoekite and haycockite, two new copper-iron sulfides, and their relationship to chalcopyrite and talnakhite // Amer. Mineral. **1972**. V. 57. P. 5–6.
- Hall S.R. Crystal structures of chalcopyrite series // Can. Mineral. **1975**. V. 13. P. 168–172.
- Kullerud G., Yund R.A., Moh G.H. Phase relations in the Cu-Fe-S, Cu-Ni-S, and Fe-Ni-S systems // Econ. Geol. Monograph. **1969**. V. 4. P. 323–343.
- Merwin H.E., Lombard R.H. The System Cu-Fe-S // Econ. Geol. **1937**. V. 32. № 2. P. 203–204.
- Sugaki A., Shima H., Kitakaze A., Harada H. Isothermal phase relations in the system Cu-Fe-S under hydrothermal conditions at 350°C and 300°C // Econ. Geol. **1975**. V. 70. P. 806–823.
- Tsujmura T., Kitakaze A. New phase relations in the Cu-Fe-S system at 800°C; constraint of fractional crystallization of sulfide liquid // N. Jb. Miner. Mh. **2004**. 10. P. 433–444.
- Vaughan D.J., Craig J.R. Sulfide ore mineral stabilities, morphologies, and intergrowth textures // Geochemistry of hydrothermal ore deposits. Barnes H.L. (Ed.) Wiley, John & Sons, third Edition. **1997**. P. 367–434.
- Yund R.A., Kullerud G. Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system // Jour. Petrology. **1966**. V. 7. P. 454–488.