

УДК 550.4.02

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ Fe–S–C ПРИ $P = 0.5$ ГПа, $T = 1100–1250^{\circ}\text{C}$: РАССЛОЕНИЕ Fe–S–C-РАСПЛАВА И ЕГО РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ МАГМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

© 2021 г. Н. С. Горбачев^{1,*}, член-корреспондент РАН Ю. Б. Шаповалов^{1,**}, А. В. Костюк^{1,***}, П. Н. Горбачев¹, А. Н. Некрасов¹, Д. М. Султанов¹

Поступило 19.11.2020 г.
После доработки 02.12.2020 г.
Принято к публикации 03.12.2020 г.

При частичном плавлении графит-насыщенной системы Fe–S–C при $P = 0.5$ ГПа, температуре 1150, 1200 и 1250°C жидкие фазы представлены несмесимыми (*ms*) Fe–S- и (*mc*) Fe–C-расплавами. В результате фракционирования элементов между сосуществующими жидкостями Fe, Ni, Pt, Au преимущественно концентрируются в Fe–C-расплаве, а Cu, Pd, Ag – в Fe–S-расплаве. Особенности геологической обстановки формирования магматических сульфидных месторождений Норильского района и химического состава руд свидетельствуют о контаминации Fe-сульфидного расплава углеродом с расслоением на Fe–C- и Fe–S-жидкости, сосуществующие с силикатным расплавом. С перераспределением рудообразующих элементов между ними и фракционированием Fe–C жидкости связано обогащение рудообразующего Fe-сульфидного расплава Cu, Pd, Ag, обеспечив тем самым Pd–Cu-специализацию сульфидных руд Норильского района.

Ключевые слова: расслоение, металл, сульфид, эксперимент, Норильск

DOI: 10.31857/S2686739721030026

Фазовые соотношения в системе Fe–S–C представляют интерес в связи с тем, что в отличие от бинарных систем Fe–S [1] и Fe–C [2], в которых существуют эвтектические соотношения между Fe–металлическим и обогащенными легкими элементами (S, C) Fe–S или Fe–C фазами, в тройной системе Fe–S–C существует область несмесимости между (*mc*) Fe–C- и (*ms*) Fe–S-расплавами. Опубликовано ограниченное число работ о фазовых соотношениях в системе Fe–S–C и распределении элементов между сосуществующими фазами [3, 4]. В работе [4] для нескольких составов графит-насыщенной системы Fe–S–C экспериментально изучено распределение ряда элементов между сосуществующими Fe–C- и Fe–S-фазами при $P = 1$ атм в интервале температур

950–1350°C при надсолидусных и надликвидусных условиях. Высоким сродством к Fe–C-расплаву (коэффициенты разделения между Fe–C- и Fe–S-расплавами $D^{mc/ms}$ до 100 и более) обладают W, Re, тяжелые платиноиды Os, Pt. Элементы с $D^{mc/ms} < 1$, характеризующие сродство к Fe–S-расплаву, имеют Mo, Ag, легкие платиноиды: Ru, Rh, Pd. В представленной работе приводятся результаты экспериментального изучения фазовых соотношений и распределения ряда элементов при частичном плавлении графит-насыщенной системы Fe–S–C при $P = 0.5$ ГПа, $T = 1150, 1200, 1250^{\circ}\text{C}$.

Эксперименты длительностью 24 ч проводились на установке высокого газового давления с внутренним нагревом УВД-10000. Исходную шихту, состоящую из равных весовых частей порошков пирротина из массивных пирротиновых руд Октябрьского месторождения Норильского района, металлического Fe (реактив марки ХЧ) с добавлением 10 мас. % сажи (углерод технический, марка П-803) в качестве дополнительного источника углерода, а также металлов Ag, Au, Re, Pt, Pd, W, Mo, Rh в элементарной форме или в ви-

¹ Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского Российской академии наук, Черноголовка, Московская область, Россия

*E-mail: gor@iem.ac.ru

**E-mail: shap@iem.ac.ru

***E-mail: nastya@iem.ac.ru

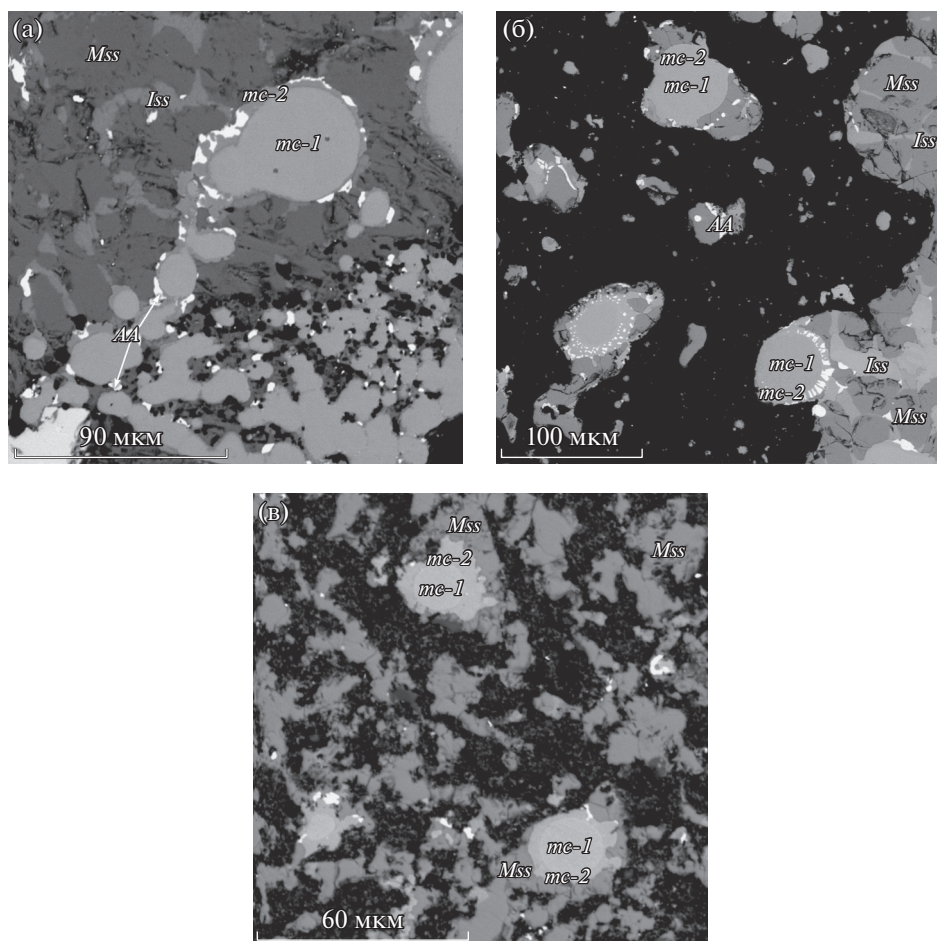


Рис. 1. Микрофотографии закалочных образцов в отраженных электронах, характеризующие фазовые соотношения при частичном плавлении углерод-насыщенной системы Fe–C–S при температурах: (а) 1150, (б) 1200 и (в) 1250°C.

де их сплавов, с концентрацией каждого из них, не превышающей 0.5 мас. %, загружали в графитовую ампулу с крышкой. Графитовая ампула помещалась в Pt-ампулу, которая герметически заваривалась. Полированные препараты закалочных образцов изучались и анализировались на цифровом электронном сканирующем микроскопе (PC-controlled Scanning Electron Microscope) VEGA TS 5130MM, оснащенный детекторами вторичных и отраженных электронов на YAG-кристаллах и энергодисперсионным рентгеновским (Energy Dispersive X-ray) микроанализатором с полупроводниковым Si(Li)-детектором “INCA Energy” 350. Расчеты результатов рентгеноспектрального микроанализа выполнялись с помощью программы “INCA” версии 4.06 с последующим пересчетом полученных результатов с помощью пакета программ, разработанного в ИЭМ РАН. Исследования выполнялись при ускоряющем напряжении 20 кВ. Погрешности измерений приведены для уровня доверия $P = 99.73\%$ (3 сигма).

На рис. 1 приведены микрофотографии закалочных образцов, характеризующих фазовые соотношения при частичном плавлении углерод-насыщенной системы Fe–C–S при 1150, 1200 и 1250°C, в табл. 1–2 составы сосуществующих фаз в отношении главных минерал-образующих элементов – Fe, Ni, Cu, S и элементов-примесей – Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Re, W а также межфазовые коэффициенты разделения ряда элементов между сосуществующими фазами.

При 1150°C Fe–C–S-жидкие фазы представлены несмесимыми Fe–сульфидным (ms) и Fe–карбидными (mc) расплавами, сосуществующими с реститом из металлического Fe (рис. 1а). Закаленный сульфидный расплав слагает матрицу образца представленной Fe–Ni–S-фазой *Mss* с включениями Fe–Cu–S фазы *Iss*. По соотношению Fe и S состав *Mss* отвечает троилит-пирротину ($\text{Fe}_{0.95-1.11}\text{S}_{1.0}$). Ni не превышает 0.02, Cu – 0.04 (ат. доли в формуле троилита при S = 1). *Iss*-фаза характеризуется аномальным составом $\text{Cu}_{2.2}\text{Fe}_{0.64}\text{S}_{2.0}$, от-

Таблица 1. Представительные составы сосуществующих фаз в системе Fe–S–C при $P = 0.5$ ГПа

Фаза	S	Fe	Ni	Cu	Mo	Rh	Pd	Ag	W	Re	Pt	Au	Сумма
1150°C													
<i>mc-1</i>	0.06	84.14	1.74	0.93	Н.о.	Н.о.	0.53	0.00	0.08	5.78	0.19	6.55	100
<i>mc-2</i>	0.13	81.93	12.58	1.50	Н.о.	Н.о.	2.17	0.01	0.27	0.23	0.15	1.05	100
<i>Iss</i>	25.89	16.61	0.10	55.47	Н.о.	Н.о.	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	1.66	100
<i>Mss</i>	33.16	63.37	0.45	1.63	Н.о.	Н.о.	0.10	0.08	0.11	0.16	0.21	0.72	100
<i>AA</i>	0.17	2.45	0.14	3.61	Н.о.	Н.о.	1.87	83.97	0.52	0.18	0.00	7.08	100
1200°C													
<i>mc-1</i>	0.56	91.80	1.28	0.52	0.67	0.17	0.11	0.07	0.48	1.06	0.90	2.39	100
<i>mc-2</i>	0.29	92.31	2.02	0.49	0.45	0.03	0.38	0.18	0.25	1.68	0.63	2.28	100
<i>Mss</i>	32.63	59.61	0.70	1.85	4.33	0.11	0.01	0.14	0.13	0.15	0.02	0.33	100
<i>Iss</i>	22.84	12.95	0.15	59.14	2.34	0.20	0.05	0.17	0.70	0.62	0.53	0.31	100
<i>AA</i>	0.00	4.94	0.18	3.74	0.78	0.00	0.48	69.15	0.00	0.00	1.86	18.89	100
1250°C													
<i>mc-1</i>	0.73	86.32	1.62	0.31	0.00	1.21	0.12	0.11	0.35	1.43	5.08	2.71	100
<i>mc-2</i>	0.00	92.02	2.94	0.69	0.49	0.63	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	2.94	100
<i>Mss</i>	31.15	60.44	0.37	0.78	6.21	0.00	0.04	0.05	0.00	0.00	0.58	0.38	100
<i>AA</i>	0.34	4.03	0.09	3.33	0.00	0.00	0.05	88.81	0.12	0.07	0.00	3.18	100

Примечание: *mc* – несмесимый Fe–C-расплав, имеющий зональное строение: *mc-1* центр, *mc-2* кайма; *Mss* – матрица сульфидного расплава с включениями *Iss*-фазы; *AA* – Ag–Au-фаза.

Таблица 2. Коэффициенты разделения $D^{mc/ms}$

$D^{mc/ms}$	1200°C		1250°C	
	1	2	1	2
S	0.01	0.05	0.01	0.05
Fe	1.48	1.38	1.40	1.38
Ni	3.18	0.80	5.71	0.81
Cu	0.37	0.09	0.72	0.10
Mo	0.11	31	0.02	34
Rh	1.30	Н.о.	8.86	Н.о.
Pd	11	0.87	3	0.73
Ag	0.53	0.01	0.69	0.01
W	2.10	480	5.67	610
Re	5.83	400	3.61	2400
Pt	45	60	8.7	42
Au	7.02	3.1	13.94	2.10

Примечание: 1 – наши данные, 2 – по [4].

личающимся по соотношению Cu–Fe–S от Fe–содержащих сульфидов меди – халькопирита ($CuFeS_2$), кубанита ($CuFe_2S_3$), борнита (Cu_5FeS_4), идаита (Cu_5FeS_6) дефицитом Fe и избытком Cu. Закалочные сульфидные фазы *Mss* и *Iss* характеризуются низкими концентрациями элементов-примесей, их сумарные концентрации не превышают 2 мас. %.

Сульфидная матрица содержит включения закаленного Fe–C-расплава в виде каплевидных выделений диаметром до 50 мкм, центральная часть (ядро) которых округлой формы, окружена реакционной каймой, толщина которой не превышает 1/10 радиуса глобулы. Кайма характеризуется резкими внутренними и внешними контактами (рис. 1а). Закаленный Fe–C-расплав содержит 81–85 мас. % Fe, кайма обеднена Re, Pt, Au, обогащена Ni, Cu, Pd. К кайме приурочены выделения Ag–Au-фазы (*AA*) переменного состава, с содержанием 83–84 мас. % Ag, 7–8 мас. % Au, порядка 4 мас. % Cu, 2 мас. % Pd и Fe (табл. 1).

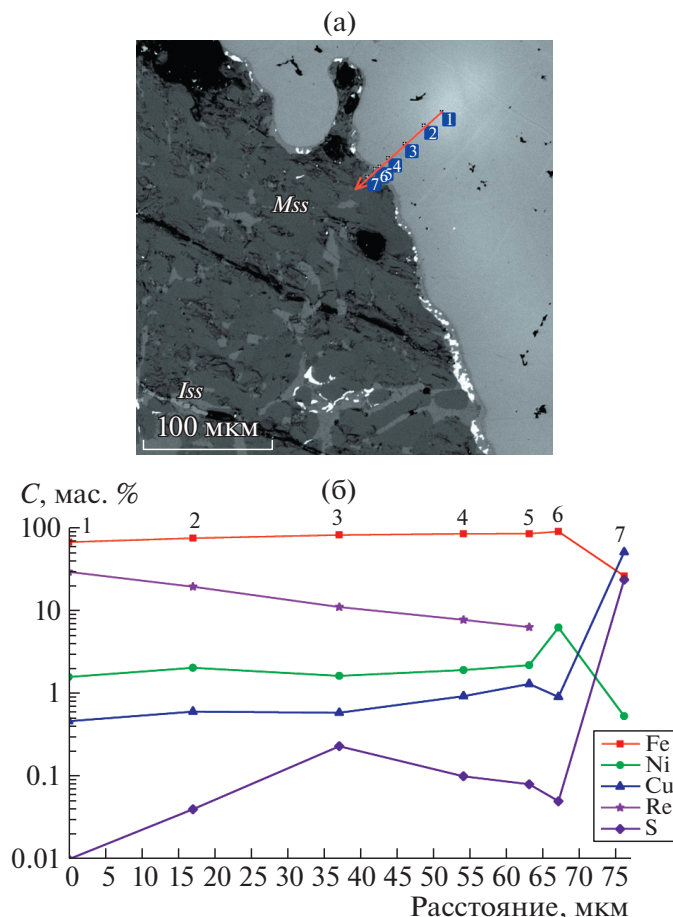


Рис. 2. Выделения зональной реститовой Fe–металлической фазы, локализованной в сульфидной матрице: (а) микрофотография закалочного образца в отраженных электронах; (б) распределение главных минералообразующих элементов вдоль линии сканирования.

Выделения реститовой Fe–металлической фазы ксеноморфной формы с овальными, оплавленными контурами, локализованы в сульфидной матрице, окружены тонкой, до 5 мкм, микрокаймой, к которой приурочены включения AA-фазы (рис. 2а). Реститовая Fe–металлическая фаза характеризуется геохимической зональностью, от центра к краю увеличиваются концентрации Fe, Ni, Cu, Au, уменьшаются Re, Pd, однако ее составы не выходят за интервалы составов Fe–C-глобулей (рис. 2б сканирование по точкам 1–7).

При 1200°C текстуры, фазовые соотношения и состав закалочных образцов сходны с образцами при 1100°C. Закаленный сульфидный расплав представлен ассоциацией *Mss* и *Iss*, а закаленный Fe–металлический расплав образует изолированные зональные глобулы, с реакционной каймой, контактирующей с *Mss*. На рис. 1б и в табл. 1 *mc-1* – центр, *mc-2* – кайма такой глобулы. Кайма содержит большое количество включений AA-фазы переменного состава, которые подобно “ожерелью” окружают ядро глобулей.

При 1250°C сульфидный расплав закаливается только в виде *Mss*-фазы, образующей изолированные ксеноморфные выделения с овальными, оплавленными контурами. Закаленный Fe–C-расплав сходен по текстуре и составу с глобулами при 1150 и 1200°C. Контакт каймы глобулы с окружающей сульфидной фазой неровный, зубчатый. В кайме редко встречаются включения AA-фазы (рис. 1в).

На рис. 3 и в табл. 2 приведены коэффициенты разделения $D^{mc/ms}$ ряда элементов между металлическим и сульфидным расплавами при 1200 и 1250°C и 0.5 ГПа. В наших экспериментах наиболее высокой сидерофильностью – сродством к металлическому расплаву с $D^{mc/ms}$ от 10 до 20 характеризуются Re, Au, Pt, умеренным сродством с $D^{mc/ms}$ от 2 до 10 – Rh, Pd, Ni, W. Элементы с $D^{mc/ms} < 1$ характеризуются халькофильными свойствами, которые возрастают с уменьшением $D^{mc/ms}$ в последовательности Ag → Cu → Mo → S. При повышении температуры от 1200 до 1250°C

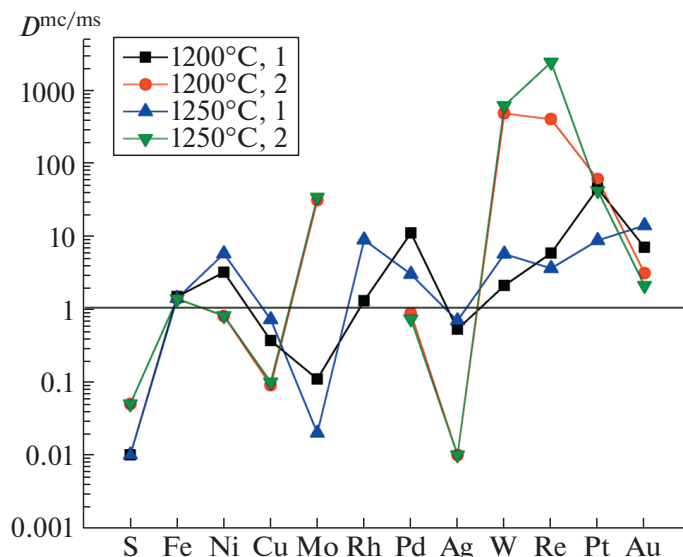


Рис. 3. Коэффициенты разделения $D^{mc/ms}$ ряда элементов между металлическим (mc) и сульфидным (ms) расплавами при $T = 1200$ и 1250°C . 1 – наши данные, 2 – данные [4].

наблюдаются незакономерные вариации $D^{mc/ms}$ с тенденцией к возрастанию $D^{mc/ms}$ у Ni, Cu, Rh, W, Au. На этом же рисунке приведены $D^{mc/ms}$ по экспериментальным данным Хайдена [4]. В целом коэффициенты разделения по экспериментальным данным Хайдена при 1 атм одного порядка с нашими данными, за исключением более высоких (на порядок) значений $D^{mc/ms}$ для Mo, Ag, W и Re.

Анализ особенностей текстуры и фазового состава закаленных образцов свидетельствует о том, что при частичном плавлении углерод-насыщенной системы Fe–S–C жидкие фазы представлены несмесимыми Fe–сульфидным и Fe–карбидными расплавами, сосуществующими с Fe-содержащим реститом. Однако при закалке сульфидного расплава при 1150 и 1200°C образуется двухфазная ассоциация *Mss* и *Iss*, в то время как при 1250°C сульфидный расплав закаливается только в виде *Mss*. Структурные соотношения *Mss* и *Iss* в сульфидной матрице отличаются от структур распада Fe–Ni–Cu-сульфидов, образующихся в субсолидусе при закалке сульфидных расплавов в экспериментальных образцах и природных рудах. К тому же состав закаленного *Iss* отличается от составов Fe–Cu–S-минералов. Поэтому существование двухфазной ассоциации *Mss* + *Iss* при закалке сульфидного расплава при 1150 и 1200°C и ее отсутствие при 1250°C скорее всего обусловлены надликвидусным расслоением сульфидного Fe–Ni–Cu-расплава на несмешивающиеся жидкости *Mss*- и *Iss*-составов, область существования которых ограничена при 1250°C. Ранее существование *Mss*–*Iss*-несмесимости в сульфидных Fe–Ni–Cu-расплавах было изучено

экспериментально [5], а его признаки прослеживались в сульфидных рудах месторождений Норильского района [6].

Особый интерес расслоение Fe–S–C-расплава на Fe–C- и Fe–S-жидкости представляет в связи с проблемами генезиса магматических сульфидных месторождений. Обычно в генетических моделях таких месторождений рассматривается равновесие Fe–сульфидного расплава с силикатным. Однако использование этой модели для оценки исходного состава сульфидного расплава не всегда позволяет объяснить наблюдаемые геохимические особенности месторождений, в частности Pd–Cu-специализацию сульфидных руд Норильского района.

Роль углерода в процессах формирования магматических сульфидных месторождений, за исключением А.А. Маракушева [7], практически не рассматривалась, не считая находок глыб металлического Fe в базальтах Норильского района [8], Гренландии, о. Диско [9]. Их образование связано с восстановлением FeO-силикатного расплава до металлического при взаимодействии базальтового расплава с углеродом (например, с пластами угля), однако рудообразующего значения этот процесс не имеет. Между тем, учитывая особенности геологической обстановки формирования магматических сульфидных месторождений Норильского района, таких как существование в верхах мантии и на разных уровнях земной коры фрагментов магматических очагов и подводящих каналов [10], наличие мощного, до 13 км осадочного чехла, состоящего из глинистых пород, эвапоритов (ангидрит, гипс, галит), карбонатов (известняки, доломиты), черносланцевых, нефtega-

зоносных и угленосных отложений, ассимиляция сульфидным расплавом не только серы, но и углерода из пород платформенного чехла не только возможна, но и неизбежна. С ассимиляцией коровой серы связано обогащение сульфидных руд месторождений Норильского района тяжелым изотопом серы $\delta S^{34} = +8\text{--}+13$ [11, 12]. Ассимиляция углерода должна приводить к расслоению Fe–S–C-расплава на несмешивающиеся Fe–C- и Fe–S-жидкости, сосуществующие с силикатным расплавом. Распределение рудообразующих халькофильных и сидерофильных элементов между ними влияет на состав Fe-сульфидного расплава. О существовании в ассоциации с силикатным расплавом Fe–C- и Fe–S-расплавов в процессе формирования месторождений свидетельствуют химические составы протосульфидного расплава и сульфидных руд. В работе [13] приводятся оценки химического состава сульфидного расплава, отделившегося от источника – трапповой магмы на ранней стадии рудообразующего процесса. Его состав – концентрации рудообразующих элементов C_s – оценивался по уравнению $C_s = C^0[D(R + 1)/(R + D)]$, описывающему распределение элементов между силикатным и сульфидным расплавами [14], с учетом исходного состава трапповой магмы C_0 , коэффициентов разделения элементов между сульфидным и силикатным расплавами $D^{mc/ms}$ и заданному R – весовому отношению силикат/сульфид. В работе [6] по данным минералогического и химического изучения главных минералогических типов сульфидных руд приведена оценка химического состава наименее фракционированных сульфидных руд пирротин-халькопиритового состава. Оказалось, что исходный сульфидный расплав и сульфидные руды различаются по химическому составу. Первые обогащены сидерофильными элементами Ni, Pt, Au, а вторые – халькофильными элементами Cu, Pd. Эти особенности коррелируются с величинами $D^{mc/ms}$, определяющими распределение элементов между Fe–C и Fe–S расплавами. Особенно показательно Pt/Pd-отношение, которое относительно постоянно в ходе дифференциации сульфидного расплава. В исходном расплаве Pt/Pd = 0.71, в руде – 0.23. Исходя из особенностей распределения элементов между Fe–C и Fe–S расплавами, высокое отношение Pt/Pd в исходном расплаве является результатом перераспределения более сидерофильной Pt в Fe–C-расплав, а более халькофильного Pd в рудообразующий Fe–S-расплав. Эта закономерность наблюдается также и для отношений Cu/Ni и Pd/Au. Более высокие их отношения в руде – 2.2 и 23.6 соответственно, по сравнению с исходным расплавом – 1.5 и 8.3, обусловлено предпочтительным распределением Ni и Au в Fe–C-расплав, а Cu и Pd в Fe–S-расплав.

Таким образом, исходя из предложенной модели, контаминация Fe-сульфидного расплава углеродом в процессе формирования магматических сульфидных месторождений Норильского района приводила к его расслоению на Fe–C- и Fe–S-расплавы, сосуществующие с силикатным. С перераспределением рудообразующих элементов между сосуществующими расплавами связано обогащение рудообразующего Fe-сульфидного расплава Cu, Pd и другими халькофильными элементами, обеспечив тем самым Pd–Cu-специализацию сульфидных руд Норильского района, а Fe-углеродного расплава – Ni, Pt и другими сидерофильными элементами. Не исключено, что при фракционировании Fe–C-расплава наряду с сульфидными рудами, могут формироваться рудные тела (“слитки” чугуна) в результате кристаллизации Fe–C жидкости.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в ИЭМ РАН по теме НИР АААА-А18-118020590151.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jones J.H., Hart S.R., Benjamin T.M. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1993. V. 57 P. 453–460.
2. Chabot N.L., Campbell A.J., McDonough W.F., Draper D.S., Agee C.B., Humayan M., Watson H.C., Cottrell E., Saslow S.A. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2008. V. 72. P. 4146–4158.
3. Dasgupta R., Buono A., Whelan G., Walker D. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2009. V. 73. P. 6678–6691.
4. Hayden L.A., Orman Van., James A., McDonough William F., Ash Richard D., Goodrich C.A. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2011. V. 75. P. 6570–6583.
5. Горбачев Н.С., Некрасов А.Н. // *ДАН*. 2004. Т. 399. № 4. С. 520–523.
6. Горбачев Н.С. Геология рудных месторождений. 2006. Т. 48. № 6. С. 540–556.
7. Маракушев А.А., Панях Н.А., Маракушев С.А. Сульфидное рудообразование и его углеводородная специализация. Москва. ГЕОС, 2014. С. 183.
8. Рябов В.В., Павлов А.Л., Лопатин Г.Г. Самородное железо сибирских траппов. 1985. Новосибирск. Наука. 169 с.
9. Solovova I.P., Ryabchikov I.D., Girnis A.V., Pedersen A., Hansteen T. // *Chem. Geol.* 2002. V. 183. P. 365–371.
10. Кривцов А.И., Кочнев-Первухов В.И., Конкина О.М. и др. // *Cu–Ni–МПГ месторождения Норильского типа*. М.: ЦНИГРИ, 2001.
11. Гриненко Л.Н. // *Геология рудных месторождений*. 1967. № 1. С. 3–15.
12. Горбачев Н.С., Гриненко Л.Н. // *Геохимия*. 1973. № 8. С. 1127–1136.
13. Горбачев Н.С. // *Геология рудных месторождений*. 2012. Т. 54. № 3. С. 195–220.
14. Campbell I.H., Naldrett A.J. // *Economic Geology*. 1979. V. 74. P. 1503–1505.

**PHASE RELATIONS IN THE Fe–S–C SYSTEM AT $P = 0.5$ GPa,
 $T = 1100–1250^{\circ}\text{C}$: THE Fe–S–C LIQUATION AND ITS ROLE
IN THE FORMATION OF MAGMATIC SULFIDE DEPOSITS**

**N. S. Gorbachev^{a,#}, Corresponding Member of the RAS Yu. B. Shapovalov^{a,##}, A. V. Kostyuk^{a,###},
P. N. Gorbachev^a, A. N. Nekrasov^a, and D. M. Soultanov^a**

*^a Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation*

[#]E-mail: gor@iem.ac.ru

^{##}E-mail: shap@iem.ac.ru

^{###}E-mail: nastya@iem.ac.ru

The liquid phases are represented by immiscible Fe–S and Fe–C melts at partial melting of the graphite-saturated Fe–S–C system at $P = 0.5$ GPa, $T = 1150, 1200, 1250^{\circ}\text{C}$. Fe, Ni, Pt, Au are predominantly concentrated in the Fe–C melt, and Cu, Pd, Ag – in the Fe–S melt as a result of fractionation of elements between coexisting liquids. The features of the geological setting of the formation of magmatic sulfide deposits in the Norilsk region and the chemical composition of ores indicate the contamination of the Fe-sulfide melt with carbon with liquation into Fe–C and Fe–S liquids, coexisting with the silicate melt. The enrichment of the ore-forming Fe-sulfide melt of Cu, Pd, Ag is associated with the redistribution of ore-forming elements between them, thereby providing Pd-Cu specialization of sulfide ores in the Norilsk region.

Keywords: liquation, metal, sulfide, experiment, Norilsk