УДК 550.89

МЕТАЛЛ-СУЛЬФИДНОЕ РАССЛОЕНИЕ РУДООБРАЗУЮЩЕГО РАСПЛАВА В СИСТЕМЕ Fe-Fe(CuNi)S-С И ЕГО РОЛЬ В ГЕНЕЗИСЕ МАГМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НОРИЛЬСКОГО РАЙОНА (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ И ГЕОЛОГИЧЕСКИМ ДАННЫМ)

© 2023 г. Н. С. Горбачев^{а, *}, А. В. Костюк^{а, **}, П. Н. Горбачев^а, А. Н. Некрасов^а, Д. М. Султанов^а

^а Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского, ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия *e-mail: gor@iem.ac.ru **e-mail: nastya@iem.ac.ru Поступила в редакцию 22.04.2022 г.

После доработки 03.10.2022 г. Принята к публикации 10.10.2022 г.

Приводятся результаты экспериментального изучения плавления графит-насыщенной системы Fe-Fe(CuNi)S-C при 0.5 ГПа и 1150-1250°C с добавлением примесных элементов Ag, Au, Re, Pt, Рd, Rh. Закаленный сульфидный расплав слагает матрицу образца, при 1150-1200°С представленную FeNiS-пирротиновой фазой (Mss) с включениями FeCuS-фазы (Iss), аномально обогащенной Си. При 1250°С сульфидный расплав закаливается в виде гомогенной пирротиновой Ms-фазы Fe(CuNi)S-состава. Смена Ms-состава закаленного сульфидного расплава двухфазной Mss + Iss ассоциацией рассматривается как свидетельство существования надликвидусного Mss и Iss расслоения сульфидного Fe-Ni-Cu расплава в интервале 1150-1250°C. В результате фракционирования элементов между несмесимыми Fe-сульфидным (Ms) и Fe-металлическим (Mc) расплавами, Fe, Ni, Рt, Re, Au преимущественно концентрируются в металлическом расплаве, а Cu, Ag – в сульфидном расплаве. Обсуждается роль надликвидусного Mss-Iss расслоения в генезисе сульфидного оруденения месторождений Талнахского рудного узла, в том числе в образовании расслоенных пирротинхалькопиритовых "капель" в пикритовых габбро-долеритах, а также пирротиновых и халькопиритовых типов руд зональных сульфидных залежей. Рассмотрена роль Мs и Мс расслоения Fe-сульфидного расплава при контаминации углеродом в Си-Рd-специализации магматических сульфидных месторождений Норильского района.

*Ключевые сло*ва: металл, сульфид, расслоение, эксперимент, руда, Норильск **DOI:** 10.31857/S0016777023010069, **EDN:** LAXFOA

введение

Плавление и фазовые соотношения в системе Fe–Fe(CuNi)S–C представляют интерес в связи с проблемами ранней дифференциации космических тел, фазового и химического состава метеоритов и магматических железо-сульфидных месторождений. Этот интерес обусловлен тем, что при контаминации сульфидного расплава углеродом наблюдается расслоение сульфидного расплава на Fe-металлический (Mc) и Fe-сульфидный (Ms) расплавы, несмесимые с силикатными (Radhavan, 1987, 1988; Банных и др., 1986). Учитывая различную сидерофильность и халькофильность элементов, можно ожидать их фракционирования в результате перераспределения между металлическим и сульфидным расплавами, что изменяет первичные соотношения и влияет тем самым на состав сульфидного расплава, сформировавшего оруденение. В ряде экспериментальных работ несмесимость металлического и сульфидного расплавов уже использовалась при исследовании процессов аккреции, ранней дифференциации планет, их спутников и метеоритов (Горбачев, Осадчий, 1980; Gorbachev et al., 1980; Маракушев и др., 1995). Хотя уже имеются публикации о влиянии давления на металл-сульфидное расслоение (Dasgupta et al., 2009; Gorbachev et al., 2021), распределении элементов между сосуществующими фазами системы Fe-S-C (Hayden et al., 2011; Горбачев и др., 2021) и о существовании надликвидусной Mss-Iss несмесимости в сульфидных Fe-Ni-Cu расплавах (Горбачев, Некрасов, 2004), однако фазовые соотношения в системе Fe-Fe(Cu,Ni)S-C, геохимия расслоения и его рудообразующее значение все еще недостаточно изучены.

Полученные экспериментальные данные в системе Fe–Fe(CuNi)S–C об условиях и геохимии расслоения сульфидных руд Норильского района представляют несомненный интерес и используются для обоснования роли Mc–Ms-расслоения в формировании магматических сульфидных месторождений и обособлении пирротиновых и халькопиритовых типов массивных руд (Горбунов, 1968; Генкин и др., 1981; Дистлер и др., 1989; Горбачев, Некрасов, 2004).

В отличие от Fe-FeS-C системы, содержащей Cu, Ni и микроэлементы, в сульфидных системах, не содержащих углерод, существуют эвтектические соотношения между Fe и сульфидными фазами с полной смесимостью надликвидусных расплавов (Синякова, Косяков, 2007, 2012; Косяков, Синякова, 2012; Косяков и др., 2012; Sinyakova et al., 2019). Результаты экспериментального исследования фракционной кристаллизации Cu-Fe-Ni сульфидных расплавов с добавками микроэлементов при квазиравновесной направленной кристаллизации расплава используются для моделирования процессов формирования минералогической зональности сульфидных руд месторождений Норильского района, и изучения поведения главных элементов и примесей благородных металлов при их кристаллизации. Выявленная в этих экспериментах последовательность выделения фаз из расплава и распределение главных элементов вдоль образца Mss (зона I)/Mss + + Iss (зона II)/Iss (зона III) (Mss – (Fe_zNi_{1 – z})S_{1 + δ}, Iss – (Fe_xCu_vNi_{1-x-v})_zS_{1-z}), сходны с наблюдаемой минералогической и геохимической зональностью в главных типах массивных руд Норильских месторождений – пирротиновые, пирротин-халькопиритовые, кубанитовые, халькопиритовые. Первостепенное значение имеют полученные данные по распределению макрокомпонентов с оценкой зависимости коэффициентов распределения между сульфидными твердыми растворами и сульфидным расплавом от доли закристаллизовавшегося расплава, а также данные о формах нахождения примесей в сульфидах и коэффициентах распределения между рудообразующими сульфидами и сульфидным расплавом.

Ниже рассмотрены некоторые особенности фазовых соотношений и распределения элементов в системе Fe–Fe(CuNi)S–C при P = 0.5 ГПа, $T = 1150-1250^{\circ}$ C, обсуждается их значение при формировании магматических сульфидных месторождений Норильского района.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходная шихта состояла из равных весовых частей порошков пирротина (1 г) и металличе-

ГЕОЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ том 65

ского железа (1 г) с добавлением 10 мас. % технического углерода (0.2 г), а также металлов Ag, Au, Re, Pt, Pd, Rh. Пирротин с микровключениями пентландита и халькопирита взят из массивных пирротиновых руд Октябрьского месторождения Норильского района, металлическое железо – химически чистый реактив, технический углерод представлен реактивом "сажа", марка П-803. Химический состав исходного пирротина (mac. %): Fe = 57.06, Ni = 5.62, Cu = 2.72, S = 34.60 (Fe_{0.94}Ni_{0.08}Cu_{0.03}S_{1.0}). Микроэлементы добавляли либо в элементарной форме, либо в виде сплавов (Pt-Rh), с концентрацией, не превышающей 0.5 мас. % (~ 0.01 г каждый). Общий вес исходной смеси ~2.3 г. Валовый состав смеси без учета микроэлементов и углерода (мас. %): Fe = = 78.5, Ni = 3.0, Cu = 1.5, S = 17.0; формульный состав: Fe_{1.41}Cu_{0.02}Ni_{0.05}S_{0.53}. В составе исходной смеси не учитывался углерод, добавленный в виде реактива, так как готовая смесь помещалась в графитовую ампулу с крышкой, которая служила дополнительным источником углерода в опыте, а ее вес в несколько раз превышал вес исходной навески. На диаграмме Fe-S (Банных, 1986) при таком составе в интервале $T = 1150 - 1250^{\circ}$ С исходная смесь попадает в поле Fe-L (фиг. 1).

Эксперименты длительностью 24 часа проводились на установке высокого газового давления (УВГД-10000) с внутренним нагревом. Преимущества в использовании этой установки заключаются в том, что газовые бомбы имеют большой внутренний объем и широкую безградиентную зону (Граменицкий и др., 2000). Графитовая ампула со стартовым материалом диаметром 4 мм помещалась в Pt ампулу диаметром 5 мм, которая герметически заваривалась. Температура определялась с точностью не выше $\pm 5^{\circ}$ С по калибровочной кривой с использованием термопар Pt30Rh/Pt6Rh, с толщиной электродов 0.3 мм, спай которых вводился в центральную позицию в ячейках.

После опыта ампулу распиливали поперек и запрессовывали в полистирол. Продукты экспериментов изучались с помощью цифрового сканирующего микроскопа Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDS) с полупроводниковым Si (Li) детектором INCA Energy 450 и волнодисперсионным спектрометром (WDS) INCA Wave 700 в режиме Energy Plus. Волнодисперсионный спектрометр использовался для анализа минимальных концентраций Ag, Au, Re, Pt, Pd, Rh. Исследования выполнялись при ускоряющем напряжении 20 kV, ток поглощенных электронов на цилиндре Фарадея составлял 82 нА, время набора спектра на EDS равнялось 200 секундам. Время набора данных WDS: стандартизация 40 сек; время набора спектра для S, Fe, Ni, Cu – 40 сек; для Ag, Au, Re, Pt, Pd, Rh -100 сек. Аналитические эталоны: S K_{α} ,

№ 1 2023



Фиг. 1. Фазовая диаграмма Fe–S (Банных, 1986). В температурном диапазоне 1150–1250°С выделена область стартового состава исследуемой системы.

 CuK_{α} , Ni K_{α} , Ag L_{β} , Pd L_{α} , Rh L_{α} , Au M_{β} , Pt M_{α} , Re M_{β} . При этих условиях пределы обнаружения с вероятностью 99.73% равны 3 сигма.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа обрабатывались в программе INCA ver. 4.06 с последующим пересчетом полученных результатов с помощью пакета программ, разработанного в ИЭМ РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На фиг. 2 представлены микрофотографии поперечного разреза платиновых ампул с графитовым вкладышем и закаленным образцом после опыта. На фиг. 3 приведены микрофотографии закалочных образцов, характеризующие фазовые соотношения при частичном плавлении углероднасыщенной системы Fe—Fe(CuNi)S—C при 1150, 1200 и 1250°C, в табл. 1 — составы сосуществующих фаз в отношении главных минералообразующих элементов – Fe, Ni, Cu, S и элементов-примесей – Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Re. Межфазовые коэффициенты разделения ряда элементов между сосуществующими фазами приведены в табл. 3.

При 1150°С жидкие фазы представлены несмесимыми Fe-сульфидным (Ms) и Fe-металлическим (Мс) расплавами, сосуществующими с реститом из металлического железа (Мс_в) (фиг. 3а). Закаленный сульфидный расплав слагает матрицу образца, представленную FeNiS-фазой (Mss) с включениями FeCuS-фазы (Iss). По соотношению Fe и S состав Mss отвечает троилит-пирротину $(Fe_{0.95-1.11}S_{1.0})$. Атомные доли Ni в составе троилита не превышают 0.02, Cu - 0.04. Iss-фаза характеризуется аномальным составом $Cu_{2.2}Fe_{0.64}S_{2.0}$, отличающимся по соотношению Cu-Fe-S от сульфидов меди и железа – халькопирита (CuFeS₂), кубанита $(CuFe_2S_3)$, борнита (Cu_5FeS_4) , идаита (Cu_5FeS_6) , талнахита (CuFeS_{1.8}) дефицитом Fe и избытком Си. Закалочные сульфидные фазы Mss и Iss характеризуются низкими концентрациями элементов-примесей, их сумарные концентрации не превышают 1 мас. %.

Сульфидная матрица содержит включения закаленного металлического расплава (Мс) в виде каплевидных выделений диаметром до 50 мкм. Зачастую эти выделения имеют зональное строение, в которых центральная часть (ядро) (обозначена на фиг. За и в табл. 1 как Мс-1) окружена реакционной каймой (на фиг. За и в табл. 1 обозначена как Мс-2), не превышающей 1/10 радиуса глобули. Кайма характеризуется резкими внутренними и внешними контактами. Ядро закаленного Мс-расплава содержит 81-85 мас. % Fe. Кайма обеднена Re, Pt, Au, обогащена Ni, Cu, Pd по сравнению с ядром. К кайме приурочены выделения Ag-Au-фазы (АА) переменного состава, с содержанием 83-84 мас. % Ag, 7-8 мас. % Au, около 4 мас. % Cu, 2 мас. % Pd и Fe (табл. 1). Не проводили специальных исследований о формах углерода в экспериментальных образцах. По данным (Buono et al., 2013), в Fe-C-системах в когените (Fe₃C) растворяется 5–7 мас. % углерода; в Fe-металлическом расплаве 3-5 мас. % углерода.

Выделения реститовой Fe-металлической фазы (Mc_R) ксеноморфной формы с овальными, оплавленными контурами локализованы в сульфидной матрице, окружены тонкой, до 5 мкм, микрокаймой, к которой приурочены включения AA-фазы (фиг. 4a). Реститовая Fe-металлическая фаза характеризуется зональностью, от центра к краю увеличиваются концентрации Fe, Ni, Cu, Au, уменьшаются Re, Pd, однако ее составы не выходят за пределы составов металлических глобул (фиг. 46, табл. 2).

При 1200°С текстуры, фазовые соотношения и состав закалочных образцов сходны с образцами



Фиг. 2. Микрофотографии поперечного разреза платиновых ампул с графитовым вкладышем и закаленным образцом после опыта. Эксперименты при: а – 1150, 6 – 1200, в – 1250°С.



Фиг. 3. Микрофотографии закалочных образцов в отраженных электронах, характеризующие фазовые соотношения при частичном плавлении углерод-насыщенной системы Fe–Fe(Ni,Cu)S–C при температурах: а – 1150; б – 1200; в – 1250°С. Мс-1 – центральная часть, Мс-2 – кайма каплевидных Fe-металлических выделений, AA – Au–Ag фаза; Mss – сульфидная матрица FeNiS состава, Iss – включения в сульфидной матрице FeCuS состава.

Фаза	S	Fe	Ni	Cu	Rh	Pd	Ag	Re	Pt	Au	Сумма
1150°C											
Mc-1	0.06	84.21	1.74	0.93	0.00	0.53	0.00	5.78	0.19	6.56	100
Mc-2	0.13	82.14	12.61	1.50	0.00	2.18	0.00	0.23	0.15	1.05	100
Mss	33.20	63.45	0.45	1.63	0.00	0.10	0.08	0.16	0.21	0.72	100
Iss	25.96	16.65	0.10	55.62	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.66	100
AA	0.17	2.46	0.14	3.63	0.00	1.88	84.42	0.18	0.00	7.12	100
1200°C											
Mc-1	0.57	92.86	1.29	0.53	0.17	0.11	0.07	1.07	0.91	2.42	100
Mc-2	0.29	92.04	2.01	0.49	0.03	0.38	0.18	1.68	0.63	2.27	100
Mss	34.15	62.39	0.73	1.94	0.12	0.01	0.15	0.16	0.02	0.35	100
Iss	23.56	13.36	0.15	60.99	0.21	0.05	0.18	0.64	0.55	0.32	100
AA	0.00	4.98	0.18	3.77	0.00	0.48	69.68	0.00	1.87	19.03	100
1250°C											
Mc-1	0.77	86.99	1.71	0.39	1.05	0.22	0.22	1.62	5.03	2.01	100
Mc-2	0.16	90.25	3.92	0.86	0.72	0.42	0.06	0.35	0.27	2.99	100
Ms	32.09	63.78	0.33	1.55	0.27	0.13	0.28	0.17	0.74	0.67	100
AA	0.23	2.90	0.03	3.20	0.00	0.00	85.28	0.00	0.51	7.84	100

Таблица 1. Представительные составы (мас. %) сосуществующих фаз при частичном плавлении углерод-насыщенной системы Fe–FeS–C при *P* = 0.5 ГПа

Примечание: Mc-1 – ядро, Mc-2 – кайма металлической фазы; Mss – FeNiS фаза; Iss – FeCuS фаза; AA – Ag-Au фаза.

Таблица 2. Химический состав зонального Fe-металлического рестита

Элемент	1	2	3	4	5	6	7
S	0.00	0.04	0.23	0.00	0.08	0.05	23.29
Fe	65.55	73.39	80.21	82.77	83.03	88.65	25.84
Ni	1.56	2.02	1.61	1.90	2.17	6.21	0.53
Cu	0.46	0.60	0.58	0.92	1.29	0.91	50.07
Pd	1.08	0.85	0.91	0.98	0.43	2.05	0.00
Ag	0.00	0.21	0.00	0.00	0.01	0.00	0.07
Re	28.89	19.05	10.87	7.62	6.24	0.00	0.00
Pt	0.00	0.00	0.05	0.03	0.20	0.00	0.00
Au	2.46	3.84	5.54	5.78	6.54	2.13	0.20
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Примечание. Сканирование от центра к краю вдоль точек 1-7 на фиг. 4б.

при 1150°С. Закаленный сульфидный расплав представлен Mss и Iss ассоциацией, а закаленный Fe-металлический расплав образует изолированные зональные глобули, с реакционной каймой, контактирующей с Mss. На фиг. Зб и в табл. 1 Мс-1 – центр, Мс-2 – кайма такой глобули. Кайма содержит включения АА-фазы переменного состава.

При 1250°С сульфидный расплав закаливается только в виде гомогенной пирротиновой Ms-фазы, образующей изолированные ксеноморфные выделения с овальными, оплавленными контурами. Закаленный Mc-расплав сходен по текстуре и составу с глобулями при 1150 и 1200°С. Контакт каймы глобули с окружающей сульфидной фазой неровный, зубчатый. В кайме редко встречаются включения AA-фазы (фиг. 3в).

Таблица 3. Коэффициенты разделения D^{Mc/Ms}

DMc/Ms	120	0°C	1250°C			
D	1	2	1	2		
S	0.02	0.05	0.02	0.05		
Fe	6.95	1.38	1.36	1.38		
Ni	8.37	0.80	5.24	0.81		
Cu	0.01	0.09	0.25	0.10		
Rh	0.83	н.о	3.93	Н.О		
Pd	2.16	0.87	1.71	0.73		
Ag	0.40	0.01	0.79	0.01		
Re	1.68	400	9.63	2400		
Pt	1.67	60	6.79	42		
Au	7.56	3.1	2.99	2.10		

Примечание. 1 – наши данные, 2 – Hayden et.al., 2011.

ГЕОЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ том 65 № 1 2023



Фиг. 4. Выделения зональной реститовой Fe-металлической фазы (Mc_R), локализованной в сульфидной матрице FeNiS состава (Mss): а – микрофотография закалочного образца в отраженных электронах; б – распределение главных минерал-образующих элементов вдоль линии сканирования (точки 1–7). Эксперимент при 1150°C.

На фиг. 5 и в табл. 3 приведены коэффициенты разделения $D^{Mc/Ms}$ ряда элементов между металлическим и сульфидным расплавами при 1200 и 1250°С и 0.5 ГПа. На этом же рисунке приведены $D^{Mc/Ms}$ по экспериментальным данным Хайдена (Hayden et al., 2011). Для расчета коэффициентов разделения элементов между металлической и сульфидной фазами было решено не брать в расчет кайму металлических капель и включения Iss в сульфидной матрице Mss пирротинового состава. Расчеты проводились для Mc-1 и прилегающей к ней Mss фазы.

ством к металлическому расплаву с $D^{Mc/Ms}$ от 5 до 10 — характеризуются Ni, Pt, Re, Au, умеренным сродством — $D^{Mc/Ms}$ от 2 до 5 — Pd. Элементы с $D^{Mc/Ms} < 1$ характеризуются халькофильными свойствами, которые возрастают с уменьшением $D^{Mc/Ms}$ в последовательности S \rightarrow Cu \rightarrow Ag. При повышении температуры от 1200 до 1250°С наблюдаются незакономерные вариации $D^{Mc/Ms}$ с тенденцией к возрастанию $D^{Mc/Ms}$ у Cu, Rh, Pt, Re, обратный эффект наблюдается у Ni и Au. В целом коэффициенты разделения, по эксперименталь-

Наиболее высокой сидерофильностью - срод-



Фиг. 5. Коэффициенты разделения D^{Mc/Ms} ряда элементов между металлическим и сульфидным расплавами при 1200 и 1250°С. 1 – наши данные (распределение между Mc-1 и Mss), 2 – данные (Hayden et al. 2011).



Фит. 6. Фазовая диаграмма Fe–Cu–S. Составы: 1 – исходный пирротин, 2 – стартовая смесь, 3 – сульфидная матрица Mss (FeNiS coctaba) при 1150–1200°С, 4 – включения в сульфидной матрице Iss (FeCuS coctaba) при 1150–1200°С, 5 – сульфидный расплав (Ms) при 1250°С.

ным данным Хайдена, при 1 атмосфере одного порядка с нашими данными, за исключением более высоких (на порядок) значений $D^{Mc/Ms}$ для Pt и Re.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В экспериментах, при плавлении исходной навески, состоящей из Fe–Fe(NiCu)S–C фаз, образуются несмесимые Fe-сульфидный и Fe-металлический расплавы, сосуществующие с реликтом Fe-фазы – тугоплавким остатком от плавления. При 1150 и 1200°С при закалке сульфидного расплава образуется 2-фазная ассоциация FeNiS (Mss) и FeCuS (Iss) составов, в то время как при 1250°С сульфидный расплав закаливается только в виде Ms. В ассоциации Mss—Iss доля Iss фазы в закаленных образцах не превышает 5%. На фазовой Fe—Cu—S диаграмме (фиг. 6) приведены составы S-содержащих компонентов системы, исходных веществ: пирротина и исходной навески, а также сульфидных фаз, образующихся при закалке сульфидного расплава: Mss и Iss при 1150— 1200°С и Ms при 1250°С. На диаграмме отчетливо



Фит. 7. Фотографии пикритового габбро-долерита с расслоенными халькопирит-пирротиновыми сульфидными "каплями": а – в штуфе: 1 – Ро, 2 – Сср, 3 – Srp (фото П. Лайтфута); б – в отраженных электронах. Состав (в мас. %): Сср (Iss) Fe = 35.1, Ni = 0.4, Cu = 32.3, S = 32.2; Ро (Mss) Fe = 59.3, Ni = 0.6, Cu = 0.3, S=39.6.

выражено контрастное расслоение сульфидного расплава на Mss и Iss при 1150 и 1200°С.

Структурные соотношения Mss и Iss - включения Iss-фазы в виде удлиненных, овальной формы выделений в сульфидной матрице Mss-состава, 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 2-фазной ассоциации Mss + Iss в этих экспериментах при 1150 и 1200°С и в виде Ms при 1250°С, скорее всего, обусловлено надликвидусным расслоением (ликвацией) сульфидного Fe-Ni-Cu расплава на несмешивающиеся жилкости Mss и Iss составов. Область существования гомогенного надликвидусного расплава ограничена 1250°С. Следовательно, расслоение Fe-Ni-Cu-сульфидного расплава на Mss-Iss жидкости происходило при 1250 > T > 1200°C, до начала кристаллизации пирротина. В таком случае разделение сульфидного расплава на пирротиновую и халькопиритовую зоны в расслоенных "сульфидных" каплях в пикритовых габбро-долеритах Норильских интрузивов (фиг. 7) происходило раньше начала кристаллизации в каплях пирротина.

О реальности такого процесса свидетельствуют сульфидные жилы нижнего экзоконтакта рудоносного интрузива Норильск I с явными признаками жидкостной Mss—Iss несмесмости. Состав Mss отвечает Ni-содержащему пирротину, состав Iss-жидкости отвечает кубаниту — первый тип расслоения; второй тип расслоения наблюдается в высокомедистой области, включает обедненную никелем халькопиритовую фазу, сосуществующую с аномально обогащенной Ni и Cu фазой (Дистлер и др., 1996).

Mss—Iss расслоение сульфидного расплава и образование расслоенных халькопиритпирротиновых сульфидных "капель" в пикритовых габбро-долеритах

Наблюдаемое в экспериментах Mss-Iss pacслоение сульфидного расплава может рассматриваться как микромодель формирования расслоенных халькопирит-пирротиновых сульфидных "капель" в пикритовых габбро-долеритах рудоносных интрузивов Норильского района. Как правило, их формирование связывают с фракционной кристаллизационно-гравитационной дифференциацией Fe-Ni-Cu-содержащего сульфидного расплава (Годлевский, 1967). Первым кристаллизовался пирротин, оседающий на дно "капли" и отжимающий обогащенный медью и летучими расплав в верхнюю часть капли. Затем, при понижении температуры, кристаллизовался халькопирит. При взаимодействии летучих с силикатным субстратом вокруг халькопиритовой части капель формировалась реакционная кайма, представленная серпентином (Srp) (фиг. 7). Mss-Iss расслоение сульфидного расплава, наблюдаемое в экспериментах, происходило при температурах больше 1200°С, превышающих температуру плавления пирротина. Следовательно, исходя из результатов эксперимента, халькопирит-пирротиновое расслоенние сульфидных "капель" в пикритовых габбро-долеритах происходило в надликвидусных условиях, до начала кристаллизации пирротина с последующей кристаллизацией Mss и Iss расплавов.



Фиг. 8. Схема Талнахского рудного поля. 1 — Талнахское месторождение; 2 — Октябрьское месторождение; 3 — залежи сплошных сульфидных руд ([1] — Главная (Хараелахская) сульфидная залежь, ГСЗ); 4 границы рудников (I–VII); 5 — контуры интрузива (Додин и др., 1998; Додин и др., 2000, с изменениями). Рудники: I — Северный, II — Глубокий, III — Таймырский, IV — Скалистый, V — Октябрьский, VI — Комсомольский, VII — Маяк.

Mss—Iss расслоение сульфидного расплава и формирование пирротиновых и халькопиритовых типов сплошных руд сульфидных залежей месторождений Талнахского рудного узла

Mss—Iss расслоение сульфидного расплава может рассматриваться как микромодель не только при образовании расслоенных халькопирит-пирротиновых сульфидных "капель" в пикритовых габбро-долеритах, но и при формировании минералогической зональности сплошных руд сульфидных залежей Норильских месторождений, крайними членами которой являются пирротиновые и халькопиритовые минеральные типы руд (Дистлер и др., 1975; Горбачев, 2006). Ликвационная природа пространственно обособленных пирротиновых и халькопиритовых руд в зональных рудных телах рассматривалась и раньше (Горбунов, 1968, Генкин и др., 1981, Дистлер и др., 1989). Впервые явные признаки жидкостной



Фиг. 9. Минералогическая зональность сплошных руд ГСЗ: 1) Po, Po–Сср; 2) Cbn–Po–Сср; 3) Сср–Сbn; 4) Po–Сср–Cbn; 5) Cbn–Mh; 6) Mh (Stekhin, 1994).

Mss—Iss несмесимости наблюдались В.В. Дистлером с соавторами (1996) в сульфидных жилах нижнего экзоконтакта рудоносного интрузива Норильск I. Так как минеральный состав сульфидной жилы отвечал зональности распределения минеральных типов руд в залежах сплошных сульфидных руд, то авторами публикации было высказано предположение о происхождении минералогической зональности пирротин-халькопиритового типа в результате Mss—Iss расслоения сульфидного расплава.

Исходным материалом для обоснования предположения о формировании минералогической зональности сплошных сульфидных руд в результате Mss-Iss расслоения сульфидного расплава служили особенности их минерального состава, а также данные о распределении содержаний рудных элементов в образцах сплошных сульфидных руд. Образцы для исследований были отобраны из керна разведочных скважин и горных выработок Октябрьского месторождения (рудники Октябрьский, Таймырский, Комсомольский), анализировались в лабораториях Университета г. Торонто (Канада) И Геологической службы провинции Онтарио (Канада) методом инструментального нейтронно-активационного анализа М. Азифом по методике, описанной раннее (Asif, Parry, 1989). Аналитические данные, характеризуюшие реальное содержание металлов, пересчитывались на 100% сульфидов. Часть этих данных использовалась в ряде публикаций с участием автора (Naldrett et al., 1992; Горбачев и др. 1993; Naldrett et al., 1998; Горбачев, Налдретт, 2000; Горбачев, 2006, 2012).

Особый интерес в этом отношении представляют сплошные руды, образующие ряд линзовидных залежей, локализованные в подошве Хараелахского интрузива (фиг. 8). Геологические данные свидетельствуют о разрыве во времени между становлением интрузива, содержащего сингенетическую вкрапленность сульфидов, и внедрением сульфидного расплава, формирующего залежи сплошных сульфидных руд. Это дает основание говорить о существовании самостоятельной сульфидной магмы, с внедрением и кристаллизацией которой связаны формирование сплошных руд, особенности их минерального и химического состава и околорудного ореола.

Среди сплошных руд выделяется размерами (4 × 2 км), мощностью (до 50 м), совершенством и масштабами минералогической и геохимической зональности Главная (Хараелахская) сульфидная залежь (ГСЗ) Октябрьского рудника (фиг. 9). Центральная часть главной сульфидной залежи характеризовалась ярко выраженной минералогической зональностью, основная ее часть за более чем тридцатилетнюю эксплуатацию уже отработана. Минералогическая зональность заключалась в смене главных минеральных типов руд в последовательности (от флангов к центру): пирротиновые (Po), кубанитовые (Cbn), халькопиритовые (Сср), талнахитовые (мойхукитовые) (Tal-Mh). Во всех типах руд присутствует пентландит (Pn). Переход между ними осуществлялся через промежуточные разновидности (подтипы) руд – пирротин-халькопиритовые, пирротинхалькопирит-кубанитовые, кубанит-халькопиритовые (Горбачев, 2006). Для сравнения использовались составы сплошных руд из рудника Комсомольский.

Вариации главных рудообразующих минералов и элементов в сплошных рудах показаны на фиг. 10. От пирротиновых руд к халькопиритовым увеличивается содержание халькопирита и Си, уменьшается – пирротина, Fe и S. Кубанитовые руды характеризуются максимальными содержаниями Cbn и минимальными – Po и Ccp. Хотя содержание пентландита и Ni варьирует в относительно узких пределах, все-таки намечается отрицательная зависимость Ni от Cu с небольшими максимумами в пирротиновых и кубанитовых рудах.

В отношении главных рудообразующих элементов минеральные типы руд в наибольшей степени различаются по содержанию Cu и отношению Cu/(Cu + Ni), которые варьируют от 2.7 мас. % и 0.3 в пирротиновых до 26 мас. % и 0.9 в халькопиритовых типах руд соответственно. Столь широкие вариации Cu и отношения Cu/(Cu + Ni) в рудах позволяют использовать эти параметры в качестве критерия дифференциации сульфидной магмы для анализа поведения рудных элементов в



Фиг. 10. Вариации содержаний главных рудообразующих элементов (1–3) и минералов (4–5, 7–9), в зависимости от содержания Cu в сплошных рудах: 1 – Ni, 2 – Fe, 3 – S, 4 – Ccp, 5 – Pn, 6 – 100*Cu/(Cu+Ni), 7 – Po, 8 – Cbn, 9 – Mt.

этом процессе. Применительно к кристаллизации сульфидного расплава содержание Си и отношение Cu/(Cu + Ni) играют такую же роль, как MgO и магнезиальность mg* = Mg/(MgO + FeO) в магматической петрологии.

В геохимическом отношении от Ро к Сср рудам увеличиваются содержания несовместимых с моносульфидным твердым раствором (Mss) элементов – Си, Pt, Pd, Au, отношение Cu/(Cu + Ni), уменьшаются содержания серы, железа. Распределение Mss-совместимых элементов – Ir, Os, Rh и Ru – более сложное. Их содержание уменьшается от пирротиновых к высокомедистым халькопиритовым типам руд.

Наряду с системой Fe-FeS-C, содержащей Cu, Ni и микроэлементы, в которой наблюдается Mss-Iss несмесимость при ликвации углерод-содержащего сульфидного расплава, в системах, не содержащих углерод, существуют эвтектические соотношения между Fe и сульфидными фазами с полной смесимостью надликвидусных расплавов (Синякова, Косяков, 2007, 2012; Косяков, Синякова, 2012; Косяков и др., 2012; Sinyakova et al., 2019). Полученные результаты экспериментального моделирования формирования минералогической и геохимической зональности сульфилных руд Норильских месторождений с использованием методов фракционной кристаллизации Cu-Fe-Ni сульфидных расплавов с добавками микроэлементов свидетельствуют о том, что при фракционном затвердевании сульфидных расплавов в процессе квазиравновесной направленной кристаллизации возникает зональность, со-

2023

ГОРБАЧЕВ и др.

Си, мас.%	Ni, мас.%	Аи, мг/т	Pd, мг/т	Pt, мг/т	Os, мг/т	Ru, мг/т	Ir, мг/т	Rh, мг/т
Комсомольское месторождение								
2.87	6.00	33.39	6924.88	1263.10	186.37	527.83	287.98	2357.49
3.89	5.59	43.97	5256.58	1002.67	88.13	247.57	120.75	1284.84
2.02	6.27	32.43	5982.30	1056.03	124.05	481.89	190.61	1717.67
3.79	6.22	111.51	11 272.12	2612.96	45.36	80.33	108.41	1698.94
3.70	5.78	45.19	9549.53	2101.71	82.09	147.77	105.59	742.43
3.27	5.69	85.36	6338.00	1511.02	201.78	423.30	279.36	1600.38
3.77	5.53	80.13	5862.56	1178.00	188.23	272.54	276.25	1412.44
4.16	6.73	99.41	7477.32	1210.38	256.70	478.64	271.19	1635.50
3.69	5.79	36.67	3907.45	1061.28	128.60	224.78	187.54	1334.15
2.72	5.63	29.39	6452.18	1457.54	10.26	3.99	15.78	347.05
4.02	4.92	56.43	4655.00	856.17	23.16	40.29	40.65	786.87
3.03	5.11	41.83	4259.04	807.98	22.75	30.94	28.44	680.23
22.44	4.16	3301.82	52416.65	20381.77	10.26	15.24	2.78	17.83
12.66	4.83	812.46	29779.25	4487.00	2.00	12.63	10.77	147.51
20.41	3.98	6901.97	42172.94	14297.36	80.44	137.51	75.38	211.24
31.31	3.80	4368.15	41 557.16	27382.03	17.98	37.87	3.11	17.67
33.09	3.69	6422.53	61 123.23	19289.64	19.44	45.46	2.36	18.22
31.97	6.50	2108.37	77416.22	25484.81	30.55	19.24	1.66	9.38
14.69	3.13	4080.72	10925.91	3211.56	46.76	15.85	22.18	138.76
14.72	6.29	2978.97	50734.77	21651.33	129.65	380.48	165.35	1574.77
12.68	7.83	1947.85	26924.48	7871.70	200.40	70.51	157.60	712.40
28.45	3.22	4706.71	77 161.40	16814.27	127.79	107.42	0.73	3.94
15.08	7.54	3235.59	68690.98	19540.92	30.58	35.09	158.28	1453.35
29.52	3.03	4526.42	71446.86	16675.25	222.37	395.18	0.39	3.11
27.41	3.77	4840.01	63731.86	25409.52	85.12	28.94	18.00	90.65
			Октябрь	ское местор	ождение		I	I
6.57	5.07	415.61	11976.26	4257.48	189.16	14.87	4.60	234.03
6.09	4.27	182.33	9753.86	3045.40	1032.47	105.22	18.53	3.01
5.90	4.64	93.19	10141.34	1980.12	291.40	23.09	17.23	8.25
7.90	4.51	363.31	9519.17	4306.29	150.18	14.34	17.21	20.44
6.94	5.31	193.96	15595.69	3209.20	294.99	20.64	20.91	10.80
3.32	4.49	88.65	6696.03	1242.01	417.20	16.55	63.18	25.28
5.02	4.69	1201.00	23914.64	2756.18	353.65	27.32	10.51	61.22
6.45	5.24	51.86	6367.73	4201.68	799.07	10.51	7.35	23.47
3.51	4.60	95.58	8009.27	850.04	224.30	29.49	24.13	28.11
4.64	4.59	218.20	10394.72	1823.56	487.50	7.35	33.06	8.62
5.37	4.72	1601.37	25477.34	2120.49	34.24	24.13	37.95	13.55
33.10	2.54	2081.72	36638.28	6454.04	30.41	2.66	8.76	25.40

Таблица 4. Концентрации основных рудных элементов в массивных рудах Октябрьского и Комсомольского месторождений

ГЕОЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ том 65 № 1 2023

Таблица 4. Окончание

11.66	3.23	880.79	22079.89	5447.14	155.25	14.31	42.79	142.17	
13.63	3.79	1460.68	15269.67	4206.69	509.16	64.50	5.49	0.24	
25.55	3.06	4141.81	47 122.55	12451.96	6.65	0.72	14.96	1.49	
26.67	1.83	363.47	37654.22	12145.56	8.92	0.88	17.53	24.26	
12.76	3.75	766.36	17 376.56	3690.40	42.84	1.89	13.23	32.00	
23.36	2.24	1865.08	17615.89	5956.78	114.22	14.47	24.26	24.00	
15.69	3.85	1307.03	22270.07	6517.77	201.94	17.10	13.36	16.22	
12.02	5.37	755.53	17835.11	4244.15	203.61	21.36	16.55	69.10	
14.14	5.07	848.84	14135.40	6746.33	167.60	13.36	0.91	64.34	
19.00	2.12	1905.44	30959.43	4347.58	3.15	0.91	31.78	160.03	
17.40	3.04	1928.60	33078.47	8832.80	831.89	63.18	24.18	60.83	
19.35	3.54	2255.34	43 169.61	12706.75	233.32	24.18	58.60	45.85	
27.26	3.15	885.02	13 117.06	14468.67	11.44	11.07	12.84	26.29	
20.19	2.56	328.76	14268.04	14960.54	158.29	12.84	61.85	49.61	
11.21	5.42	256.86	23619.71	5203.48	489.01	61.85	29.49	131.20	
20.15	2.03	128.33	9887.80	2956.59	57.34	33.06	37.96	47.13	
	•		•	•	•	•	•	•	

ответствующая наблюдаемой зональности в главных и переходных типах массивных руд. Эти результаты представляют большой интерес для выяснения особенностей кристаллизационной дифференциации сульфидной магмы. Они подтверждают важную индикаторную роль меди в процессах дифференциации сульфидного расплава (Горбачев, 2000), которая, по мнению М.Н. Годлевского, ведет себя в этом процессе как вполне подвижный компонент (Годлевский, 1967). Однако эти результаты не объясняют обособление пирротиновых и халькопиритовых типов массивных руд и прерывистые тренды распределения в них меди и других элементов, которые связывают с Mss-Iss несмесимостью при кристаллизации сульфидного расплава (Горбунов, 1968; Генкин и др., 1981, Дистлер и др., 1989; Горбачев, Некрасов, 2004).

Распределение рудных элементов в сплошных рудах Октябрьского и Комсомольского рудников

В табл. 4 приведены представительные составы массивных руд Октябрьского и Комсомольского рудников, на фиг. 11 — распределение рудных элементов в зависимости от концентрации меди в рудах. Особенность в распределении рудных элементов заключается в том, что на геохимических диаграммах, характеризующих распределение элементов в сплошных рудах, их содержания образуют три изолированные области. *Первая* охватывает пирротиновые и халькопиритпирротиновые типы руд, с концентрацией меди до 10 мас. %, *вторая* — кубанитовые и халькопи-

ритовые типы руд с концентрацией меди до 20 мас. %. Третья область, не имеющая отношения к рассматриваемому Mss-Iss расслоению, связана с наиболее поздними, обогащенными Си (до 30 и более мас. %), обедненными серой рудами, с главными сульфидными минералами талнахитом и мойхукитом, характеризующимися дефицитом Fe и S и избытком Cu. Формирование этого типа руд связано с расплавами низкотемпературного этапа, обогащенными летучими и легкоплавкими элементами (Pb, Sn, Bi, Sb, As), в которые могут трансформироваться остаточные сульфидные расплавы (Годлевский, 1968). В этих рудах с этими элементами связаны основные минеральные типы платинометального оруденения (Спиридонов, 2010).

Рассмотренные геохимические особенности магматических сульфидных месторождений Норильского района интересно было бы сравнить с подобного типа месторождениями, приуроченными к различным геологическим обстановкам развития сульфидного Cu-Ni-оруденения: к плюмовому магматизму платформ (Норильск), архей-протерозойским коматиитам (Камбалда), астроблемам (Садбери) и другим. Особенности составов таких сульфидных месторождений рассмотрены в монографии Налдретта (Naldrett, 1989). Важными параметрами, определяющими специфику месторождений, являются соотношения в них Cu-Ni и Pt-Pd, выраженных на петрохимических диаграммах отношениями мольных долей этих элементов: X Pt = Pt/Pt + Pd, X Cu == Cu/Cu + Ni. Месторождения Ar-Pr коматиитов



Фиг. 11. Вариации содержаний основных рудных элементов в зависимости от концентрации меди в рудах (а) Комсомольского и (б) Октябрьского и месторождений. I – Ро–Сср, II – Cbn и Ccp, III – Tal–Mh типы руд.

имеют низкие, практически постоянные мольные доли меди X Cu = 0.1-0.2, при переменных мольных долях платины X Pt от 0.28 до 0.55. Месторождения базальтоидных магматических формаций характеризуются отрицательной зависимостью X Pt от X Cu: X Pt в месторождениях этого типа уменьшаются от 0.8 до 0.2, а X Cu увеличиваются от 0.2 до 0.8. По соотношению X Pt и X Cu Норильские руды попадают в среднюю часть интервала месторождений базальтоидных магматических формаций, по данным Налдретта – X Pt = = 0.28, X Cu 0.68. По нашим данным, рассчитан-

ным из более чем 50 анализов массивных сульфидных руд на месторождениях Талнахского рудного узла (рудники Октябрьский и Комсомольский), X Pt 0.22 и 0.24, а X Cu 0.76 и 0.72 соответственно.

По данным А. Налдретта, распределение сидерофильных элементов в месторождениях имеет экстремальный характер с минимумами у Os, Ir, Ru, Rh, с максимумами у Ni, Cu и Pt, Pd. Максимальные концентрации этих элементов характерны для Pt-метальных месторождений — риф Меренского в Бушвельде, J-М риф Стиллуотера, промежуточные — для месторождений базальтоидных магматических формаций и коматиитов, минимальные — для месторождений, связанных с астроблемами — Садбери.

Расслоение сульфидного расплава при контаминации углеродом в генезисе сульфидных месторождений Норильского района.

Особый интерес расслоение Fe–S–C расплава на Mc и Ms 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 Cu–Pd-специализацию сульфидных руд Норильского района.

Роль углерода в процессах формирования магматических сульфидных месторождений, за исключением А.А. Маракушева (Маракушев и др., 2014), практически никем не рассматривалась, не считая находок глыб металлического железа в базальтах Норильского района (Рябов, 1985) и Гренландии, о. Диско (Pedersen, 1979). 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, такие как: существование в верхах мантии и на разных уровнях земной коры фрагментов магматических очагов и подводящих каналов (Кривцов и др., 2001); наличие мошного, до 13 км, осадочного чехла, обогащенного не только серой (ангидрит, пирит), но и углеродом (черносланцевые, нефтегазоносные и угленосные отложения) – ассимиляция сульфидным расплавом серы 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 $6S^{34} =$ = +8... +13 (Гриненко, 1967; Горбачев, Гриненко, 1973). Ассимиляция углерода должна приводить к расслоению Fe–S–C расплава на несмешивающиеся Fe–C и Fe–S жидкости, сосуществующие с силикатным расплавом. Фракционирование рудообразующих халькофильных и сидерофильных элементов между металлическим и сульфидным расплавами приводит к предпочтительному распределению Ni и Pt в Mc-расплав, а Cu и Pd в Msрасплав, влияя на состав сульфидного расплава и обеспечивая тем самым Cu–Pd-специализацию сульфидных руд Норильского района.

Для протекания такого процесса не требуется восстановительных условий, отвечающих С- $CO-CO_2$ буферу, $f(O_2)$ которого при атмосферном давлении ниже равновесия Fe-FeO. Такие восстановительные условия существовали при формировании интрузивов в ходе траппового магматизма района, о чем свидетельствует ряд трапповых интрузивов (Джальтульский, Хунгтукунский, Хининдинский, Маймечинский, Чуйский) с полупромышленными концентрациями магматогенного самородного железа, содержащего Аи, платиновые металлы, образовавшихся в процессе магматической металлизации базальтового расплава ювенильными метан-водородными флюидами (Олейников, Копылова, 1995; Олейников и др., 1999).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при частичном плавлении графит-насыщенной системы Fe-Fe(CuNi)S-С при давлении 0.5 ГПа и температурах 1150, 1200, 1250°С жидкие фазы представлены несмесимыми сульфидным и металлическим расплавами, сосуществующими с Fe-металлическим реститом. В результате фракционирования элементов между сосуществующими жидкостями Fe, Ni, Pt, Re, Au, Pd преимущественно концентрируются в металлическом расплаве, a S, Cu, Ag – в сульфидном расплаве. При 1150 и 1200°С сульфидный расплав закаливается с образованием Fe-Ni-S- и Fe-Си-S-фаз, при 1250°С – гомогенной Мs-фазы. Существование 2-фазной ассоциации Mss + Iss в этих экспериментах при 1150 и 1200°С, и в виде Ms при 1250°C, свидетельствует о существовании надликвидусного расслоения сульфидного Fe-Ni-Cu-расплава на несмешивающиеся жидкости Mss- и Iss-составов. Область существования гомогенного надликвидусного расплава ограничена 1250°C.

Пирротин-халькопиритовые "капли" в пикритовых габбро-долеритах рудоносных интрузивов, а также пирротиновые и халькопиритовые руды контрастно расслоенных залежей сплошных сульфидных руд с дискретным характером распределения в

2023

них металлов, формировались при участии процессов расслоения сульфидного расплава на Mss и Iss жидкости, с их разделением и последующей кристаллизационной дифференциацией при остывании.

Особенности геологической обстановки формирования магматических сульфидных месторождений Норильского района: существование в верхах мантии и на разных уровнях земной коры фрагментов магматических очагов и подводящих каналов; наличие мощного, до 13 км, осадочного чехла, обогащенного углеродом (черносланцевые, нефтегазоносные и угленосные отложения) способствовали ассимиляции сульфидным расплавом углерода из пород платформенного чехла, его расслоению на Мс и Мѕ расплавы, их разделению. Фракционирование элементов при металлсульфидном расслоении сульфидного расплава приводило к обогащению рудообразующего Feсульфидного расплава Cu, Pd и другими халькофильными элементами, обеспечив тем самым Cu-Pd специализацию сульфидных руд Норильского района.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН FMUF-2022-0001, а также при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-17-00119.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа // Металлургия. 1986. С. 440.

Генкин А.Д., Дистлер В.В., Гладышев Г.Д. Сульфидные медно-никелевые руды Норильских месторождений. М.: Наука, 1981. С. 236.

Годлевский М.Н. О дифференциальной подвижности компонентов при формировании сульфидных медноникелевых руд // Геология руд. месторождений. 1967. С. 17–31.

Годлевский М.Н. Магматические месторождения // Генезис эндогенных рудных месторождений. М.: Недра, 1968. С. 7–84.

Горбачев Н.С. Минералогическая и геохимическая зональность сплошных сульфидных руд Октябрьского месторождения и ее генезис // Геология руд. месторождений. 2006. Т. 48. № 6. С. 540–556.

Горбачев Н.С. Источники и условия формирования сульфидно-силикатных магм Норильского района // Геология руд. месторождений. 2012. Т. 54. № 3. С. 195–220.

Горбачев Н.С., Гриненко Л.Н. Изотопный состав серы сульфидов и сульфатов Октябрьского месторождения сульфидных руд (Норильский район) в связи с вопросами его генезиса // Геохимия. 1973. № 8. С. 1127.

Горбачев Н.С., Налдретт А.Д. Кристаллизационная и флюидно-расплавная дифференциация сульфидной магмы (на примере Октябрьского Pt-Cu-Ni месторождения, Норильский район) // ДАН. 2000. Т. 371. № 3. С. 362-365.

Горбачев Н.С., Некрасов А.И. Расслоение сульфидных расплавов Fe−Ni−Cu: экспериментальное изучение и геологические приложения // ДАН. 2004. Т. 399. № 4. С. 520–523.

Горбачев Н.С., Осадчий Е.Г. Несмесимость в расплавах как фактор ранней дифференциации метеоритов и планет // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 3. С. 693–697.

Горбачев Н.С., Бругманн Г., Налдретт А. и др. Окислительно-восстановительные условия и распределение платиновых металлов в сульфидно-силикатных магматических системах // ДАН. 1993. Т. 331. № 2. С. 220– 223.

Горбачев Н.С., Шаповалов Ю.Б., Костюк А.В., Горбачев П.Н., Некрасов А.Н., Султанов Д.М. Фазовые соотношения в системе Fe–S–C при P = 0.5 ГПа, $T = 1100-1250^{\circ}$ С: расслоение Fe–S–C расплава и его роль в формировании магматических сульфидных месторождений // ДАН. 2021. Т. 497. № 1. С. 23–29.

Горбунов Г.И. Геология и генезис сульфидных медноникелевых месторождений Печенги. М.: Недра, 1968. С. 352.

Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Батанова А.М., Щекина Т.И., Плечов П.Ю. Экспериментальная и техническая петрология. М.: Научный мир, 2000. 416 с.

Гриненко Л.Н. Источники серы никеленосных и безрудных интрузий габбро-долеритов на северо-западе Сибирской платформы // Геология руд. месторождений. 1967. №1. С. 3–15.

Дистлер В.В., Генкин А.Д., Филимонова А.А., Хитров В.Г., Лапутина И.П. Зональность медно-никелевых руд Талнахского и Октябрьского месторождений // Геология руд. месторождений. 1975. № 2. С. 16–27.

Дистлер В.В., Гроховская Т.Л., Евстигнеева Т.Л., Служеникин С.Ф., Филимонова А.А., Дюжиков О.А., Лапутина И.П. Петрология сульфидного магматического рудообразования. М.: Наука, 1989.

Дистлер В.В., Кулагов Э.А., Служеникин С.Ф., Лапутина И.П. Закаленные сульфидные твердые растворы в рудах Норильских месторождений // Геология руд. месторождений. 1996. Т. 38. № 1. С. 41–53.

Додин Д.А., Оганесян Л.В., Чернышов Н.М., Яцкевич Б.А. Минерально-сырьевой потенциал платиновых металлов России на пороге XXI века. М.: ЗАО "Геоинформ марк", 1998.

Додин Д.А., Чернышов Н.М., Яцкевич Б.А. Платинометальные месторождения России. СПб.: Наука, 2000.

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-Fe-S) // Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 9. С. 1126–1153.

Кривцов А.И., Кочнев-Первухов В.И., Конкина О.М. Си-Ni-МПГ месторождения норильского типа // Руды и металлы. 2001. №. 6. С. 89а-89.

Маракушев А.А., Панеях Н.А., Маракушев С.А. Сульфидное рудообразование и его углеводородная специализация. М.: ГЕОС, 2014. 183 с.

Маракушев А.А., Шаповалов Ю.Б. Зиновьева Н.Г., Митрейкина О.Б. Экспериментальное исследование процессов образования хондритов // Доклады академии наук СССР. 1995. Т. 345. № 6. С. 797-801.

Олейников Б.В., Копылова А.Г. Золото в металлической фазе земных базитов // Докл. АН СССР. 1995. Т. 345. № 5. С. 660–662.

Олейников Б.В., Копылова А.Г., Коробейников А.Ф., Колпакова Н.А. Платина и палладий в металлической фазе земных базитов // ДАН. 1999. Т. 364. № 1. С. 107–109.

Рябов В.В., Павлов А.Л., Лопатин Г.Г. Самородное железо сибирских траппов. Новосибирск: Наука, 1985. С. 169.

Синякова Е.Ф., Косяков В.И. Экспериментальное моделирование зональности сульфидных медно-никелевых руд // ДАН. 2007. Т. 417. № 4. С. 522–527.

Синякова Е.Ф., Косяков В.И. Поведение примесных благородных металлов при фракционной кристаллизации Си-Fe-Ni-сульфидных расплавов, содержащих As и Co // Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 10. С. 1374–1400.

Спиридонов Э.М. Рудно-магматические системы Норильского рудного поля // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 9. С. 1356–1378.

Asif M., Parry S.J. Elimination of reagent blank problems in the fire-assay pre-concentration of the platinum group elements and gold with a nickel sulphide bead of less than one gram mass // Analyst. 1989. V. 114. $\mathbb{N}9$ 9. P. 1057–1059.

Buono A.S., Dasgupta R., Lee C.T.A., Walker D. Siderophile element partitioning between cohenite and liquid in the Fe–Ni–S–C system and implications for geochemistry of planetary cores and mantles // Geochim Cosmochim Acta. 2013. V. 120. P. 239–250.

Dasgupta, R., Buono, A., Whelan, G., Walker, D. High-pressure melting relations in Fe–C–S systems: Implications for formation, evolution, and structure of metallic cores in planetary bodies // Geochim Cosmochim Acta. 2009. V. 73. № 21. P. 6678–6691.

Gorbachev N. S., Osadchii E. G., Baryshnikova G. V. Immiscibility in ore-silicate melts as a factor in the early differentiation of meteorites and planets // Lunar and Planetary Science Conference. 1980. V. 11. P. 348–350.

Gorbachev N.S., Kostyuk A.V., Gorbachev P.N., Nekrasov A.N., Sultanov D.M. Phase relations and distribution of elements in the Fe-S-C system // Experiment in Geosciences. 2021. V. 27. \mathbb{N} 1. P. 42–44.

Hayden L.A., Van Orman J.A., McDonough W.F., Ash, R.D., Goodrich, C.A. Trace element partitioning in the Fe–S–C system and its implications for planetary differentiation and the thermal history of ureilites // Geochim Cosmochim Acta. 2011. V. 75. No 21. P. 6570–6583.

Naldrett A.J. Magmatic sulfide deposits. Oxford Monographs on Geology and Geophysics. № 14. 1989.

Naldrett A.J., Fedorenko V.A., Lightfoot P.C., Gorbachev N.S., Doherty W., Asif M., Johan Z. A model for the formation of the Ni–Cu–PGE deposits of the Noril'sk region // International platinum. Theophrastus Publication. 1998. St Petersburg. P. 92–106.

Naldrett, A. J., Lightfoot, P. C., Fedorenko, V., Doherty, W., Gorbachev, N. S. Geology and geochemistry of intrusions and flood basalts of the Noril'sk region, USSR, with implications for the origin of the Ni-Cu ores // Econ Geol. 1992. V. 87. № 4. P. 975–1004.

Pedersen A.K. Basaltic glass with high-temperature equilibrated immiscible sulphide bodies with native iron from Disko, central West Greenland // Contrib. Mineral. Petrol. 1979. V. 69. \mathbb{N} 4. P. 397–407.

Raghavan V. The C–Fe–S (Carbon–Iron–Sulfur) system // J. Alloy Phase Diag. 1988. V. 4. № 2. P. 133–142.

Raghavan V. Phase diagrams of ternary iron alloys. I // ASM International, 1987. P. 226.

Sinyakova E., Kosyakov V., Palyanova G., Karmanov N. Minerals experimental modeling of noble and chalcophile elements fractionation during solidification of Cu-Fe-Ni-S melt // Minerals. 2019. V. 9. № 9. P. 531.

Stekhin A.I. Mineralogical and geochemical characteristics of the Cu–Ni ores of the Oktyabr'sky and Talnakh deposits // Proceedings of the Sudbury-Noril'sk Symposium: Ontario Geological Spec. 1994. V. 5. P. 217–230.