

На правах рукописи



**ГУСЕВ Виктор Александрович**

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

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

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата геолого-минералогических наук

**НОВОСИБИРСК – 2023**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук» ИГМ СО РАН, г. Новосибирск.

**Научные руководители**

Толстых Надежда Дмитриевна, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник ИГМ СО РАН (г. Новосибирск)

Синякова Елена Фёдоровна, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник ИГМ СО РАН (г. Новосибирск)

**Официальные оппоненты**

1. Служеникин Сергей Фёдорович кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник ИГЕМ РАН (г. Москва)

2. Васильева Инга Григорьевна, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ИНХ СО РАН (г. Новосибирск)

**Ведущая организация**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИГХ СО РАН), г. Иркутск

Защита диссертации состоится 14 марта 2024 г. в 10-00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.050.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГМ СО РАН и на официальном сайте института по ссылке: [https://www.igm.nsc.ru/images/diss/loadfiles\\_dzubenko/gysev/dis-Gysev.pdf](https://www.igm.nsc.ru/images/diss/loadfiles_dzubenko/gysev/dis-Gysev.pdf)

Отзывы направлять ученому секретарю диссертационного совета по адресу:

630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, д. 3, ИГМ СО РАН.

Факс: +7 (383) 333-27-92. Электронная почта: [kotlyarov@igm.nsc.ru](mailto:kotlyarov@igm.nsc.ru)

Автореферат разослан 12.02.2024 г.

Учёный секретарь совета, к.г.-м.н.



Котляров А.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность исследования

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

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

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

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

Наряду с изучением образования основных рудообразующих минералов при фракционной кристаллизации сульфидных расплавов большое внимание уделяется изучению поведения примесей благородных металлов в этом процессе. Эта информация позволяет выявлять особенности их поведения на основе как природных наблюдений (Cabri, 2002; Genkin, Evstigneeva, 1986), так и экспериментальной информации (Makovicky, 2002; Ballhaus et al., 2001; Helmy et al., 2007; Синякова, Косяков, 2007; 2009, 2012; Holwell, McDonald, 2010 и др.).

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

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

- 1) определить значения коэффициентов распределения микропримесей между кристаллической матрицей и расплавом и их зависимость от состава расплава;

2) установить формы выделения микроэлементов в виде самостоятельных минералов, а также условия их образования;

3) использовать данные по распределению микроэлементов как индикаторов процессов фазовых превращений в системе, образованной макрокомпонентами.

#### **Объект исследования**

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

#### **Цель исследования**

Выявление типов зональности сплошных рудных тел норильских месторождений и установление закономерности концентрирования благородных металлов в халькопиритовых рудах Талнахского и моихукитовых рудах Октябрьского месторождений, с последующим сопоставлением этой информации с данными, полученными при изучении направленно закристаллизованного слитка, имитирующего богатые медью руды.

#### **Задачи исследования**

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

#### **Фактический материал**

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

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

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

Для характеристики сульфидных и благороднометалльных фаз природных руд суммарно выполнено около 7000 анализов методом сканирующей электронной микроскопии, около 2000 микророндовых анализов. Изготовлено и проанализировано методом ICP-MS 15 и 19 валовых проб для характеристики разрезов по скважинам ЕМ-7 и 441 соответственно.

Направленно закристаллизованный слиток (длиной 105 мм, диаметром 8 мм), который имитирует зональность богатых медью сплошных руд, был распилен на шайбы толщиной 3мм. Было отобрано 20 шайб с интервалом 0-6мм, из которых были изготовлены аншлифы. Для характеристики сульфидных и благороднометалльных фаз слитка выполнено около 1500 анализов методом сканирующей электронной микроскопии.

#### **Научная новизна**

Выполнено сравнение двух типов руд, образовавшихся из обогащенных медью расплавов. Выявлено, что линза «моихукитовых» руд на самом деле сложена пуроранитовыми рудами. Предложен механизм ликвации станидной и плюмбидной жидкостей в сульфидных расплавах в

дополнение к ранее известному механизму ликвации арсенидных и теллуридных жидкостей (Helmy et al., 2007). Сделана находка пентландита с содержанием палладия до 11,26 мас. %, что в несколько раз выше ранее известных значений (Dare et al., 2010; Brovchenko et al., 2020 и др.). Статистическими методами определена схема замещения катионов палладием, проведён количественный расчёт замещения. Впервые минералогический состав изученных руд сопоставлен с результатами эксперимента по кристаллизационной дифференциации имитационного сульфидного расплава, и сделана физико-химическая интерпретация процесса рудообразования.

### **Теоретическая и практическая значимость**

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

### **Защищаемые положения**

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

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

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

### **Апробация результатов**

Результаты работы изложены в двух статьях:

1) Kalugin, V.; Gusev, V.; Tolstykh, N.; Lavrenchuk, A.; Nigmatulina, E. Origin of the Pd-Rich Pentlandite in the Massive Sulfide Ores of the Talnakh Deposit, Norilsk Region, Russia. *Minerals* 2021, 11, 1258.

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

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

### **Структура работы**

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

### **Благодарности**

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

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

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

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность исследования, сформулирована цель, поставлены задачи, указаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, описан фактический материал и основные методики работы.

**Первая глава** посвящена обзору литературных данных по кристаллизационной дифференциации сульфидной жидкости в природных условиях и в экспериментах.

Месторождения Норильского района уникальны тем, что в них присутствуют большие объемы сульфидных руд по отношению к объему интрузивных силикатных пород.

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

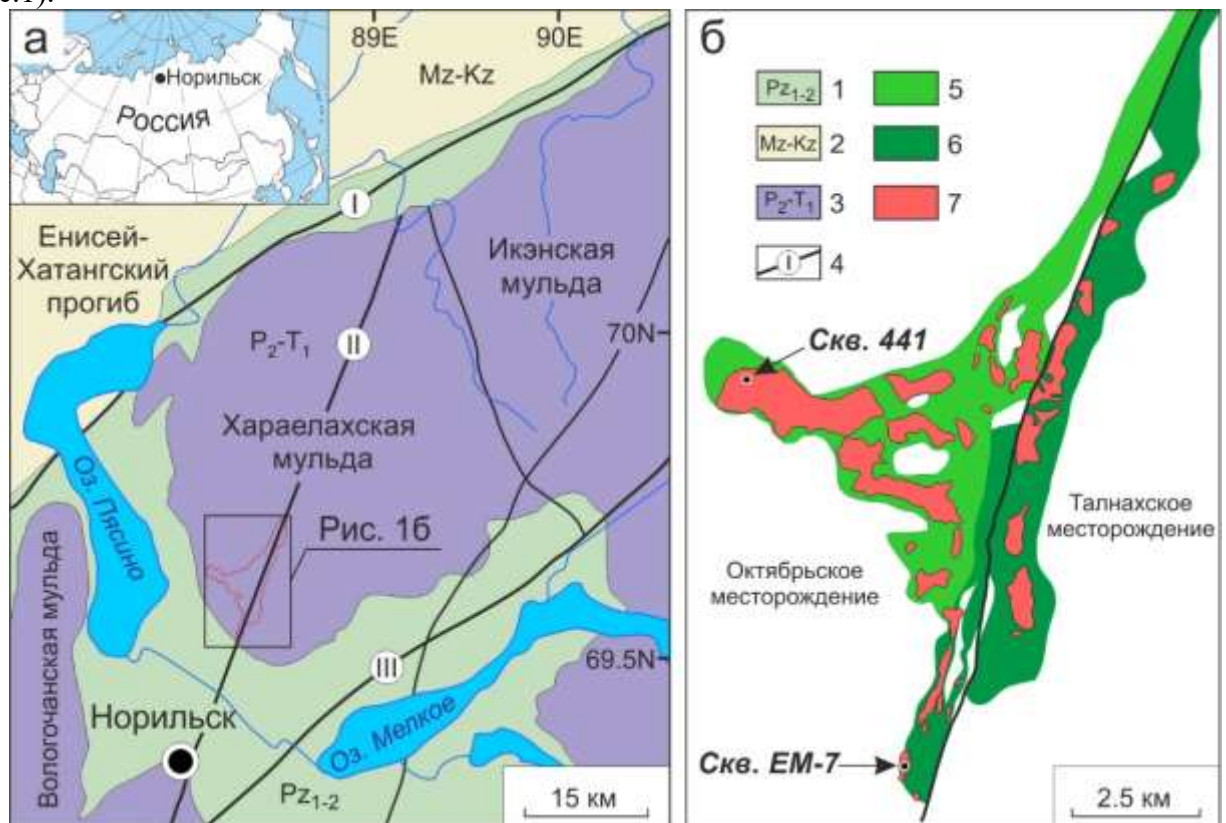
Общепринятая модель образования сульфидных руд основывается на механизме кристаллизационной дифференциации, подтвержденном экспериментальными исследованиями и природными наблюдениями. Он представляет собой непрерывный процесс эволюции сульфидного расплава в результате кумуляции моносульфидного твердого раствора (MSS) с высоким содержанием железа и отделившейся остаточной обогащенной медью сульфидной жидкости, включающей несовместимые элементы, которая впоследствии кристаллизуется в виде промежуточного твердого раствора (ISS) (Kullerud et al., 1969; Naldrett, 2004; Синякова, Косяков, 2009; Barnes, Ripley, 2016; Duran et al., 2017). Сульфидная жидкость, обогащенная медью, мигрировала из MSS с формированием жил, которые простираются во вмещающую породу (Налдретт, 2004). Также существует ликвационно-кристаллизационная модель, включающая расслоение сульфидного расплава на предкристаллизационной стадии на медь- и

железосодержащие жидкости, которые затем эволюционируют раздельно (Дистлер и др., 1975; Лихачев, 2006; Генкин и др., 1981).

Обе эти модели признаны в норильских месторождениях и объясняют различные типы рудной зональности. Дистлер и др., (1975) описал два типа зональности: простая первого типа от пирротина до халькопирита, тогда как зональность второго типа является сложной и скачкообразной. Она включает недосыщенные серой талнахит и мойхукит. Примером первой зональности является обогащенное медью рудное тело «Южная линза-2» в Талнахской интрузии, а примером зональности второго типа - Основное рудное тело Октябрьского месторождения Хараелахской интрузии.

Для изучения зональности рудных тел обычно проводят эксперименты по изучению образцов заданного состава, полученных длительным отжигом при постоянной температуре с последующей закалкой. Множество таких экспериментов позволяет строить изотермические сечения фрагментов фазовой диаграммы системы Cu-Fe-Ni-S. Совокупность таких сечений позволяет понять основные особенности фракционной кристаллизации. Однако, для количественного описания этого процесса необходимо провести большой объем экспериментов и построить математическую модель фазовой диаграммы в широкой области составов и температур. Именно такие данные необходимы для расчета изменения фазового и химического состава закристаллизованных образцов. Более эффективным способом моделирования процессов формирования зонального строения рудных тел является непосредственное проведение экспериментов по направленной кристаллизации сульфидных расплавов, состав которых имитирует составы природных сульфидных магм.

Во второй главе описаны положение и геологическое строение Талнахского рудного узла (рис.1).



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

Дана краткая характеристика основных геологических структур региона, описаны вулканиты и терригенно-осадочные породы, в общем виде охарактеризованы положение и строение рудоносных интрузий, минералогия сплошных сульфидных руд. Показано местоположение скважин EM-7 и 441, вскрывающих линзы сплошных халькопиритовых и моихукитовых руд, образцы которых легли в основу работы.

В третьей главе указаны материалы, использованные в исследовании. Приводится методика экспериментальных работ, позволяющих получить направленно закристаллизованный слиток, имитирующий природные руды. Описана методика проведения дифференциального термического анализа, приведены аналитические (оптическая и сканирующая электронная микроскопия, микрозондовый анализ, ICP-MS) и расчётные методы.

Четвёртая глава содержит результаты изучения природных руд. Она разделена на три смысловые части.

Первая часть главы описывает строение, зональность и минералогию линзы моихукитовых руд Октябрьского месторождения. Также в этом разделе приведены данные по изменениям главных (Cu, Fe, Ni, S) и примесных (Bi, Te, Pb, As, Pt, Pd, Sb, Sn, Au, Ag, Se, Zn, Ru, Rh, Ir, Os) элементов по разрезу, показаны составы пентландита (т.к. минералы переменного состава несут информацию об эволюции сульфидного расплава), описана кристаллизация сульфидного и ЭПГ-содержащего расплава и субсолидусные преобразования первичных фаз.

Тело моихукитовых руд было вскрыто скважиной 441 в его северо-западной части в интервале глубин 715-737,5 м. Здесь оно имеет мощность 22,5 м и сложено одним слоем пентландит-кубанит-путоранитовой руды.

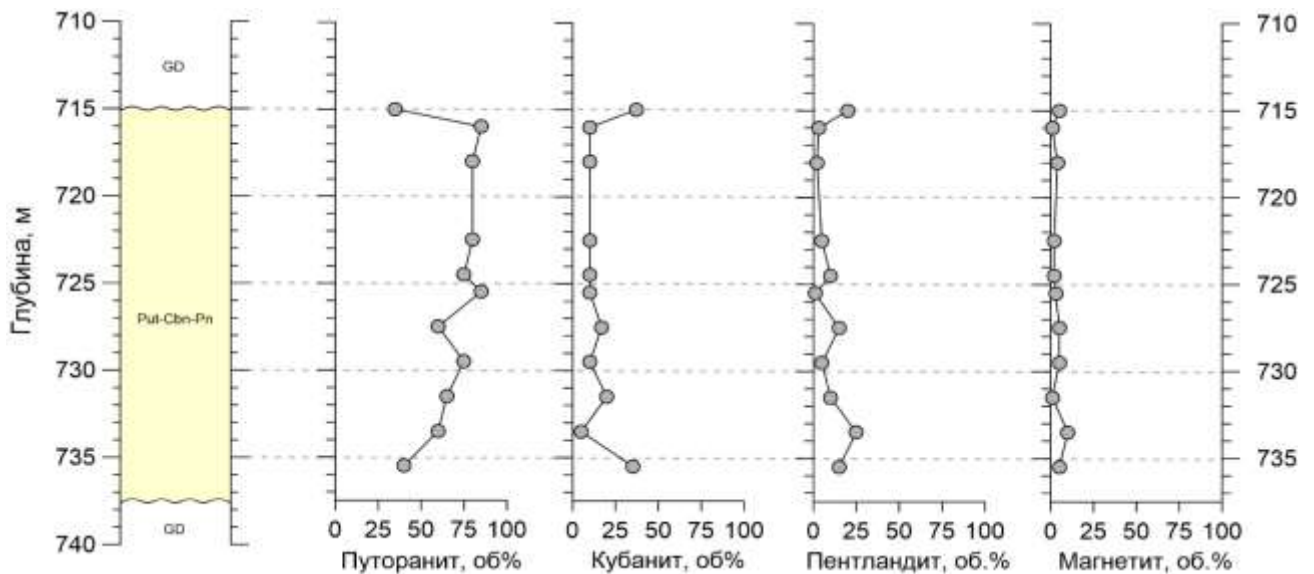


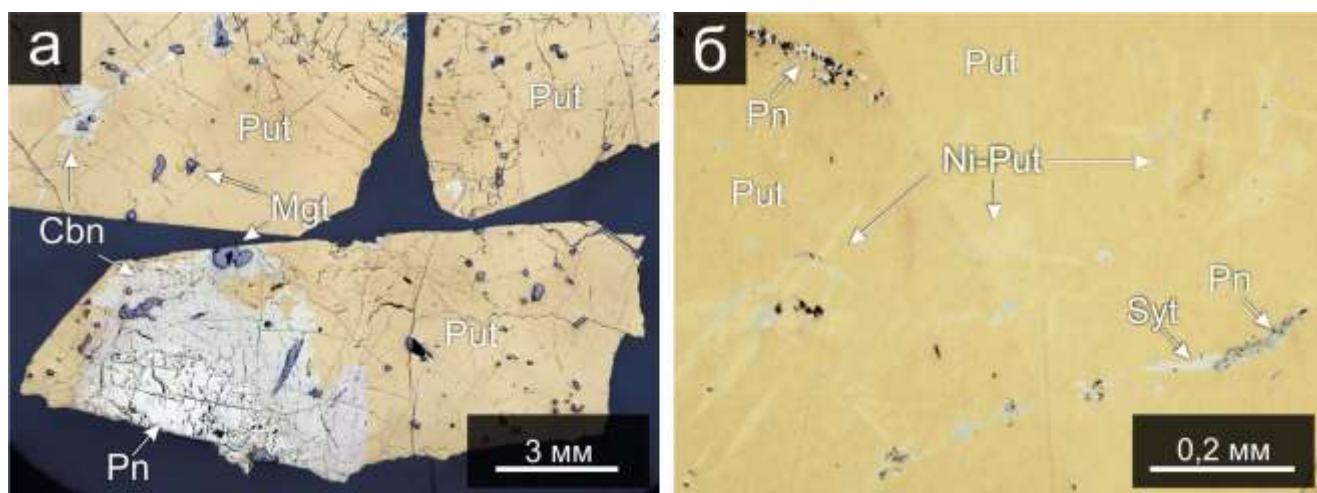
Рисунок 2. Разрез линзы моихукитовых руд по скважине 441 и соотношение рудообразующих минералов в анилифах.

Примечательно, что в разрезе руд, представленных как моихукитовые, не был обнаружен моихукит  $Cu_{1,125}Fe_{1,125}S_2$ , а главным рудообразующим минералом является путоранит  $Cu_{1,1}Fe_{1,2}S_2$  (рис.3).

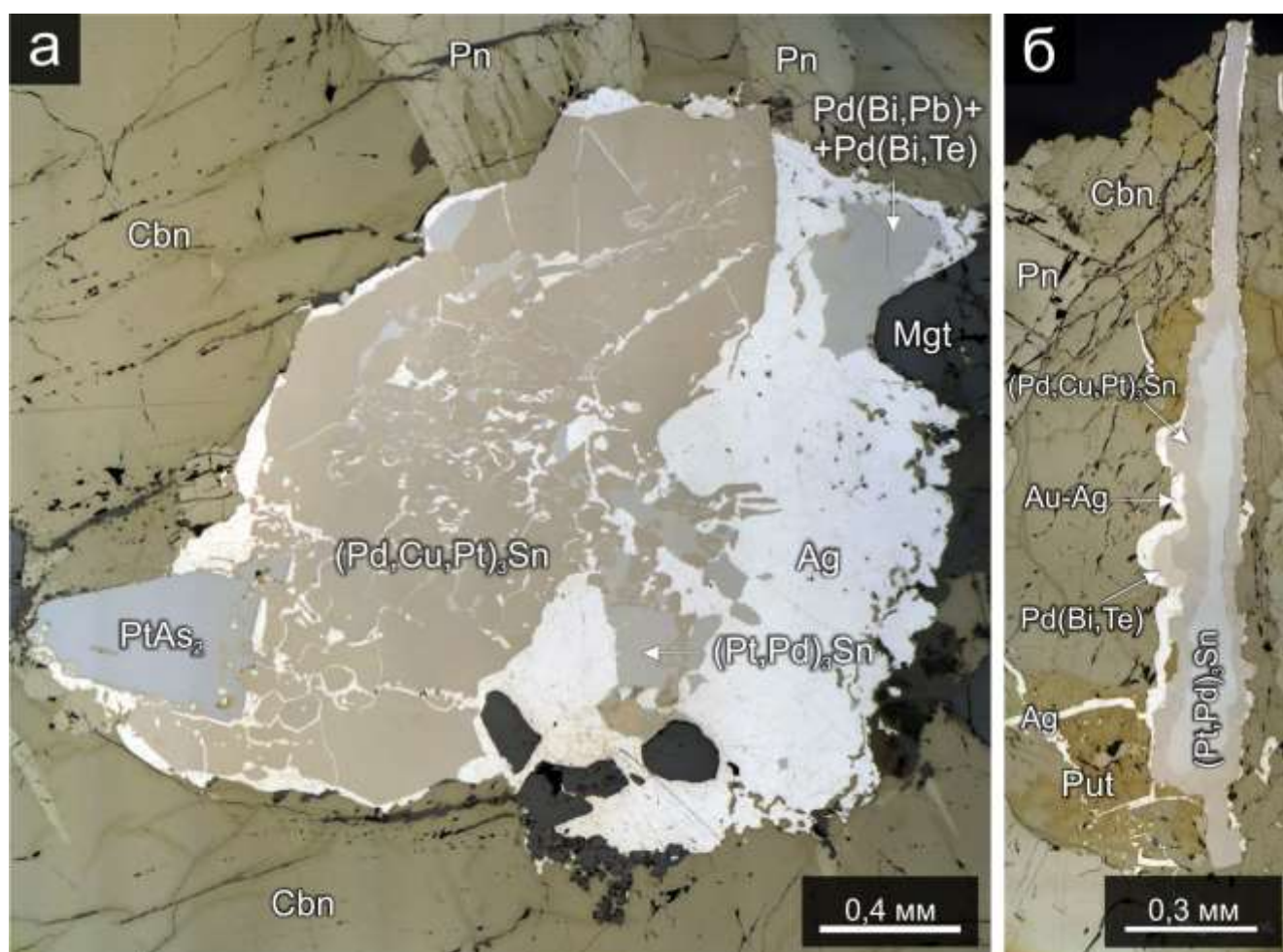
Во всех образцах содержится до 10% магнетита. Второстепенными минералами являются никелистый путоранит, борнит, галенит, сфалерит, ферроваллериит, манганошадлуит, смизит, которые встречаются по всему разрезу, однако в очень незначительных количествах – до 1 об. %.

По всему разрезу распространены крупные (до 2 мм) многофазные агрегаты МПГ (рис.4), сложенные рустенбургитом ( $Pt_3Sn$ ), таймыритом ( $(Pd,Cu,Pt)_3Sn$ ), тетраферроплатиной ( $PtFe$ ), поляритом ( $Pd(Bi,Pb)$ ), соболевскитом ( $Pd(Bi,Te)$ ) и сперрилитом ( $PtAs_2$ ). Самородное серебро и Au-Ag сплавы обнаружены в сростаниях с как МПГ, так и с сульфидами. Нередко встречаются одиночные кристаллы сперрилита, а также мелкие одно-двухфазные МПГ.





**Рисунок 3.** «Моихукитовые» руды скважины 441. а – сростания путоранита с кубанитом, магнетитом и пентландитом; б – решетка распада путоранит-никелистый путоранит, в которой расположены ламели пентландита и смизит. Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.



**Рисунок 4.** Крупные агрегаты МПП в линзе моихукитовых руд, скважина 441. а – агрегат, сложенный преимущественно таймыритом и серебром. Внутри агрегата находятся кристаллы рустенбургита и сперрилита, в краевых частях – наросты полярита и соболевскита. Трещины заполнены серебром и Au-Ag сплавами; б – зональное строение агрегата МПП. Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.

Вторая часть главы описывает строение, зональность и минералогию линзы халькопиритовых руд Талнахского месторождения («Южная линза-2»). Также в этом разделе приведены данные по изменениям главных (Cu, Fe, Ni, S) и примесных (Bi, Te, Pb, As, Pt, Pd, Sb, Sn, Au, Ag, Se, Zn, Ru, Rh, Ir, Os) элементов по разрезу, показаны составы пентландита, описывается кристаллизация сульфидного и ЭПГ-содержащего расплавов и субсолидусные преобразования первичных фаз.

Тело халькопиритовых руд «Южная линза-2» было вскрыто скважиной ЕМ-7 в его центральной части в интервале глубин 69,4-79 м. Здесь его мощность составляет 9,6 м. Рудное тело имеет ярко выраженную зональность и состоит из четырёх слоёв (рис.5), которые существенно различаются минеральным составом.

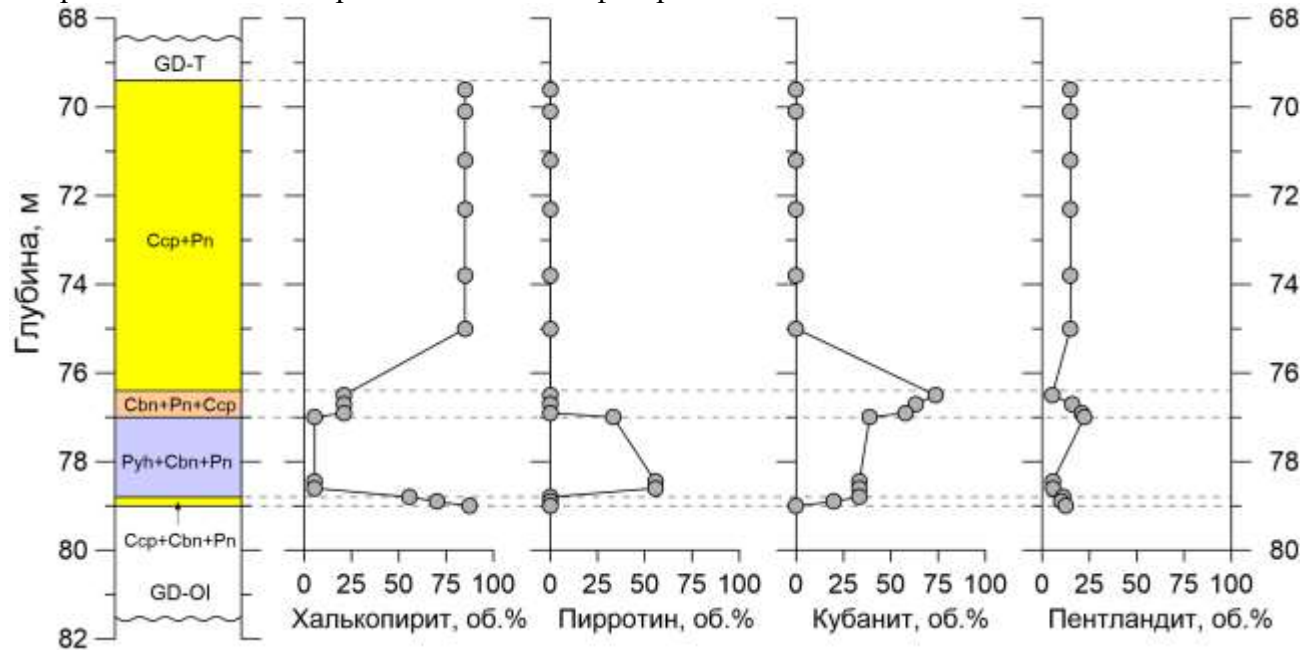
1) Верхний халькопиритовый слой (рис.6а), мощность 7 м (глубина 76,4-69,4 м). Сложен халькопиритом и пентландитом. Нижняя граница проведена по первому появлению кубанита нижележащего слоя. Верхняя граница – контакт с вмещающими породами.

2) Кубанитовый слой (рис.6б), мощность 0,55 м (глубина 76,95-76,4 м). Сложен кубанитом, пентландитом и халькопиритом. Нижняя граница проведена по первому появлению пирротина нижележащего слоя.

3) Пирротиновый слой (рис.6в), мощность 1,85 м (глубина 78,8-76,95 м). Сложен пирротином, кубанитом, пентландитом и халькопиритом. Нижняя граница слоя проведена по первому появлению пирротина.

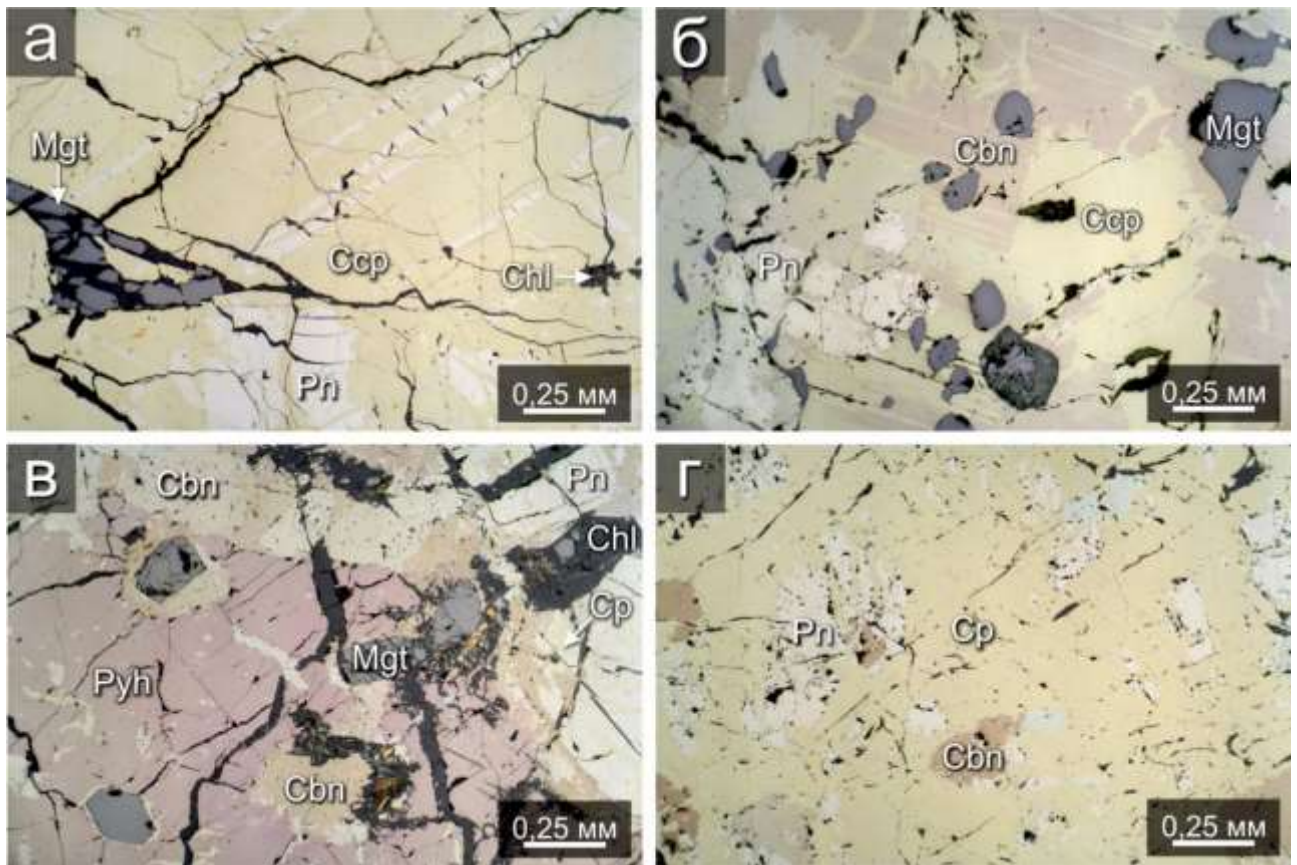
4) Нижний халькопиритовый слой (рис.6г), мощность 0,2 м (глубина 79-78,8 м). Сложен халькопиритом, кубанитом и пентландитом. Нижняя граница слоя – контакт с вмещающими породами.

В рудном теле присутствует до 10% магнетита и до 30% силикатных минералов. Второстепенными минералами являются сфалерит и смизит.

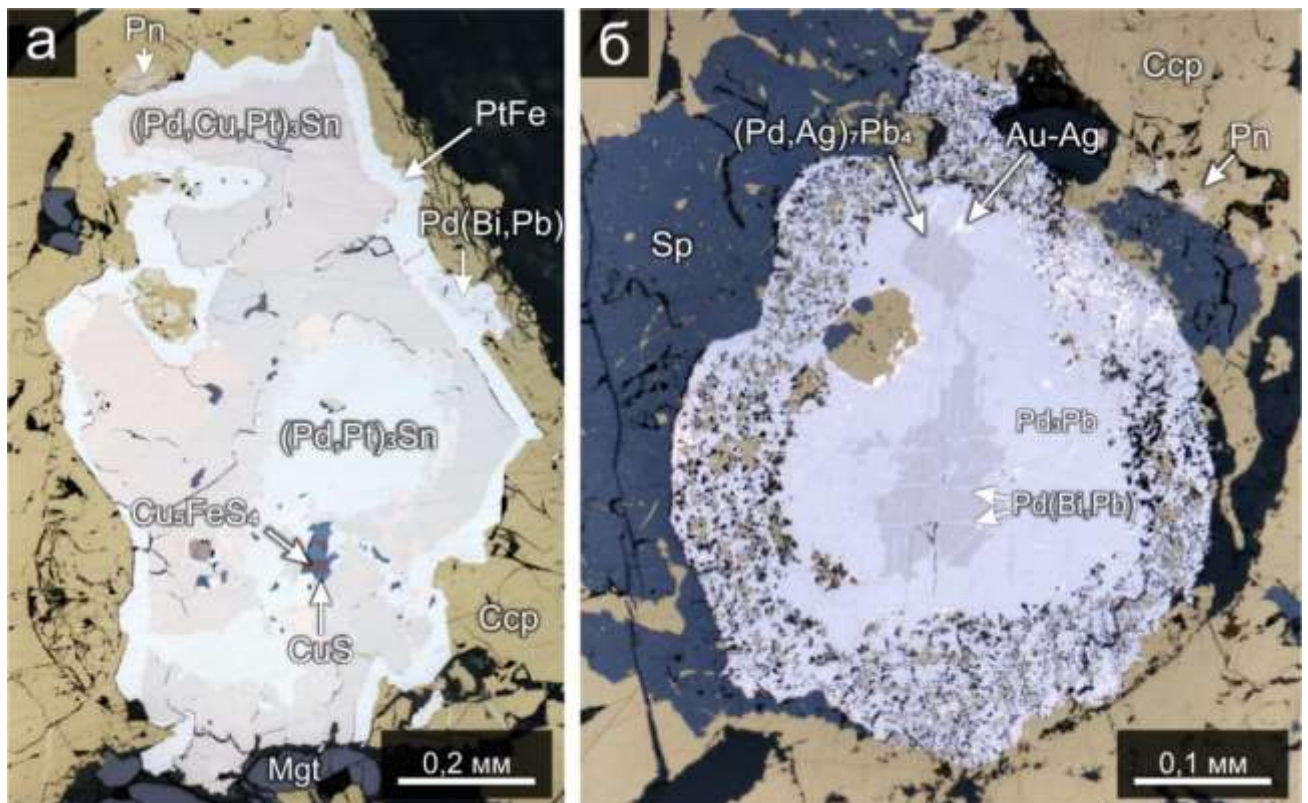


**Рисунок 5.** Разрез тела халькопиритовых руд «Южная линза-2» по скважине ЕМ-7 и соотношение рудообразующих минералов в анилифах.

Два верхних слоя разреза содержат большое количество крупных (до 2 мм) многофазных агрегатов МПГ двух типов (рис.7). Первый тип представлен преимущественно станнидными МПГ, такими как атоцит  $Pd_3Sn$ , рустенбургит  $Pt_3Sn$ , таймырит  $(Pd,Cu,Pt)_3Sn$ , в сростании с тетраферроплатиной  $PtFe$ . Агрегаты второго типа представлены преимущественно плюмбидными МПГ: норильскитом  $(Pd,Ag)_7Pb_4$ , звягинцевитом  $Pd_3Pb$ , поляритом  $Pd(Bi,Pb)$ , соболевскитом  $Pd(Bi,Te)$ . По всей длине разреза встречаются мелкие (первые мкм) арсенидные МПГ, такие как меньшековит  $(Pd_3Ni_2As_3)$ , палладоарсенид  $(Pd_2As)$ , стиллуотерит  $(Pd_8As_3)$ .



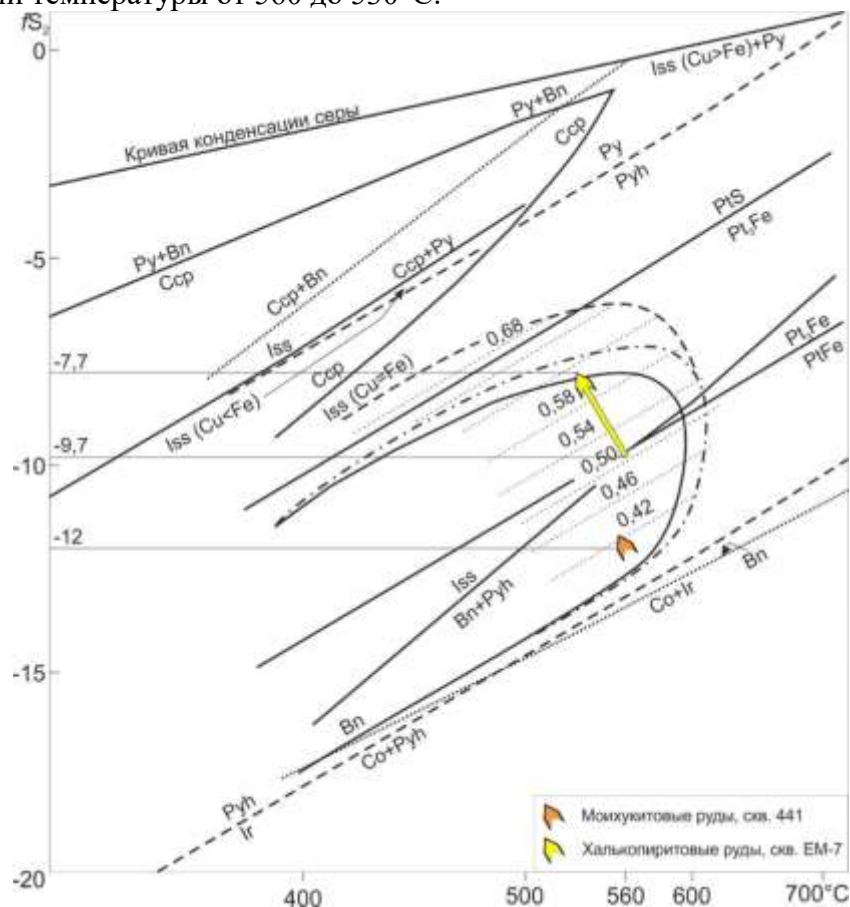
**Рисунок 6.** Главные типы руд вдоль разреза рудного тела «Южная линза-2» по скважине EM-7. а – пентландит-халькопиритовая руда (верхний халькопиритовый слой); б – халькопирит-пентландит-кубанитовая руда (кубанитовый слой); в – пентландит-кубанит-пирротиновая руда (пирротиновый слой); г – пентландит-кубанит-халькопиритовая руда (нижний халькопиритовый слой). Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.



**Рисунок 7.** Минералогия крупных агрегатов МПГ: а – станидного, б – плюмбидного.

Показано, что и моихукитовые, и халькопиритовые руды образовались в ходе кристаллизации высокофракционированных расплавов. Фугитивность серы  $fS_2$  определялась по отношению  $Ni/(Ni+Fe)$  в пентландитах (рис.8). Согласно экспериментальным данным в области стабильности пентландита (Перегоедова, 1999; Колонин и др., 2000), богатый никелем пентландит мог образовываться при температурах не выше  $500^{\circ}C$ , тогда как пентландит с относительно невысокими содержаниями никеля кристаллизовался при температуре  $560-570^{\circ}C$  (Vaughan, Craig, 1978).

Отношение  $Ni/(Ni+Fe)$  в пентландите моихукитовых руд варьирует крайне незначительно (0,40-0,42), что свидетельствует об очень узком интервале и относительном постоянстве летучести серы в рудоформирующей системе, и отвечает  $-12 fS_2$  при температуре  $560^{\circ}C$ . Отношение  $Ni/(Ni+Fe)$  в пентландите халькопиритовых руд увеличивается снизу-вверх по разрезу от 0,51 в слое пирротина до 0,52 в кубанитовом слое, и до 0,61 в верхней части халькопиритового слоя, с некоторыми незначительными отклонениями от общей тенденции в верхнем и нижнем эндоконтакте. Это свидетельствует о повышении летучести серы в процессе фракционной кристаллизации рудного тела снизу-вверх по разрезу, с повышением  $fS_2$  от  $-9,7$  до  $-7,7$  при снижении температуры от  $560$  до  $530^{\circ}C$ .



**Рисунок 8.** Диаграммы зависимости состава пентландита  $Ni/(Ni+Fe)$  в поле его устойчивости от летучести серы. Цветные векторы показывают изменения фугитивности серы.

Распределение главных (Cu, Fe, Ni, S) и примесных (Bi, Te, Pb, As, Pt, Pd, Sb, Sn, Au, Ag, Se, Zn, Ru, Rh, Ir, Os) элементов по разрезам рудных тел свидетельствуют о направлении кристаллизации снизу-вверх и для моихукитовых, и для халькопиритовых руд.

Минералогия и зональность рудных тел позволяет понять процесс их формирования. Так, моихукитовые руды, имеющие монотонный состав по разрезу, были сформированы при субсолидусных преобразованиях ISS, кристаллизовавшегося из сильно фракционированного сравнительно низкосернистого расплава. Линза халькопиритовых руд зональна, исходный сульфидный расплав также был сильно фракционирован, однако был богат серой. Пирротинный слой образован при субсолидусных преобразованиях MSS, кубанитовый – более

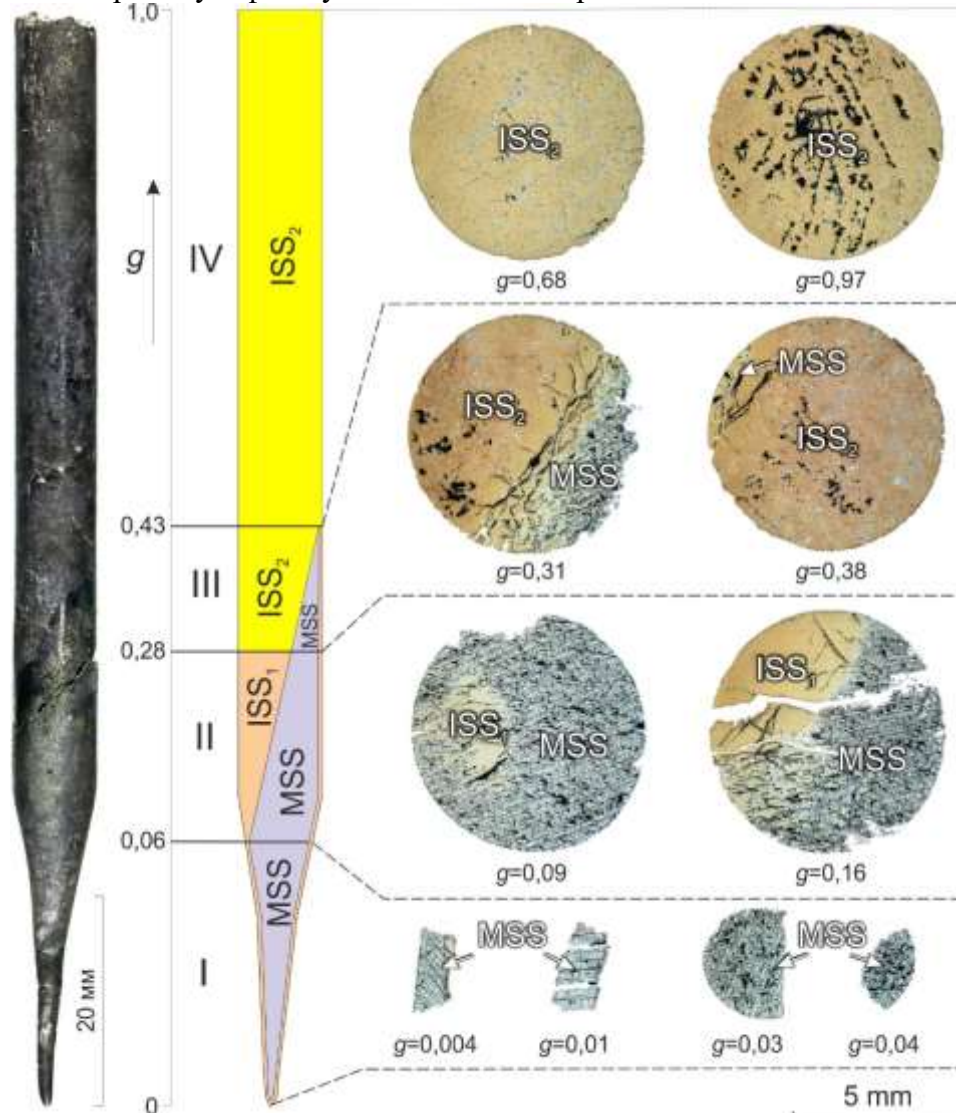
железистого  $ISS$ , верхний халькопиритовый – менее железистого  $ISS$ . Нижний халькопиритовый слой не связан с процессом фракционной кристаллизации исходного сульфидного расплава.

Крупные агрегаты МПГ в рудах образовались при отделении станидной и плюмбидной жидкостей от сульфидной. Подобные ликвационные явления были подтверждены экспериментально (Helmy et al., 2007; Sinyakova et al., 2023). Мелкие МПГ, имеющие сравнительно простой состав, кристаллизуются напрямую из сульфидного расплава.

Глава завершается выводами и формулировкой первого защищаемого положения.

**Пятая глава** посвящена результатам изучения направленно закристаллизованного слитка, имитирующего природные богатые медью сплошные руды.

Слиток состоит из четырех зон с характерными микроструктурами (рис.9). Исследования аншлифов показали, что при переходе от одной зоны к другой резко изменяется микроструктура образца. На фотографиях образцов можно выделить крупные структурные элементы, состоящие из одной или нескольких фаз. В них находятся мелкие включения в виде зерен и ламелей. Можно предположить, что эти многофазные образования возникли в результате распада зерен фаз, образовавшихся из расплава. Определение их среднего состава с учетом известных данных о высокотемпературных фазах в системе позволило идентифицировать эти первичные фазы и реконструировать первичную фазовую зональность образца.



**Рисунок 9.** Направленно закристаллизованный образец, схема первичной зональности и характерная микроструктура зон I-IV.  $MSS$  – моносльфидный твердый раствор,  $ISS_1$  – промежуточный твердый раствор кубанитового состава и  $ISS_2$  – промежуточный твердый раствор пуроранитового состава.  $g$  – доля закристаллизовавшегося расплава. Фото в отраженном свете.

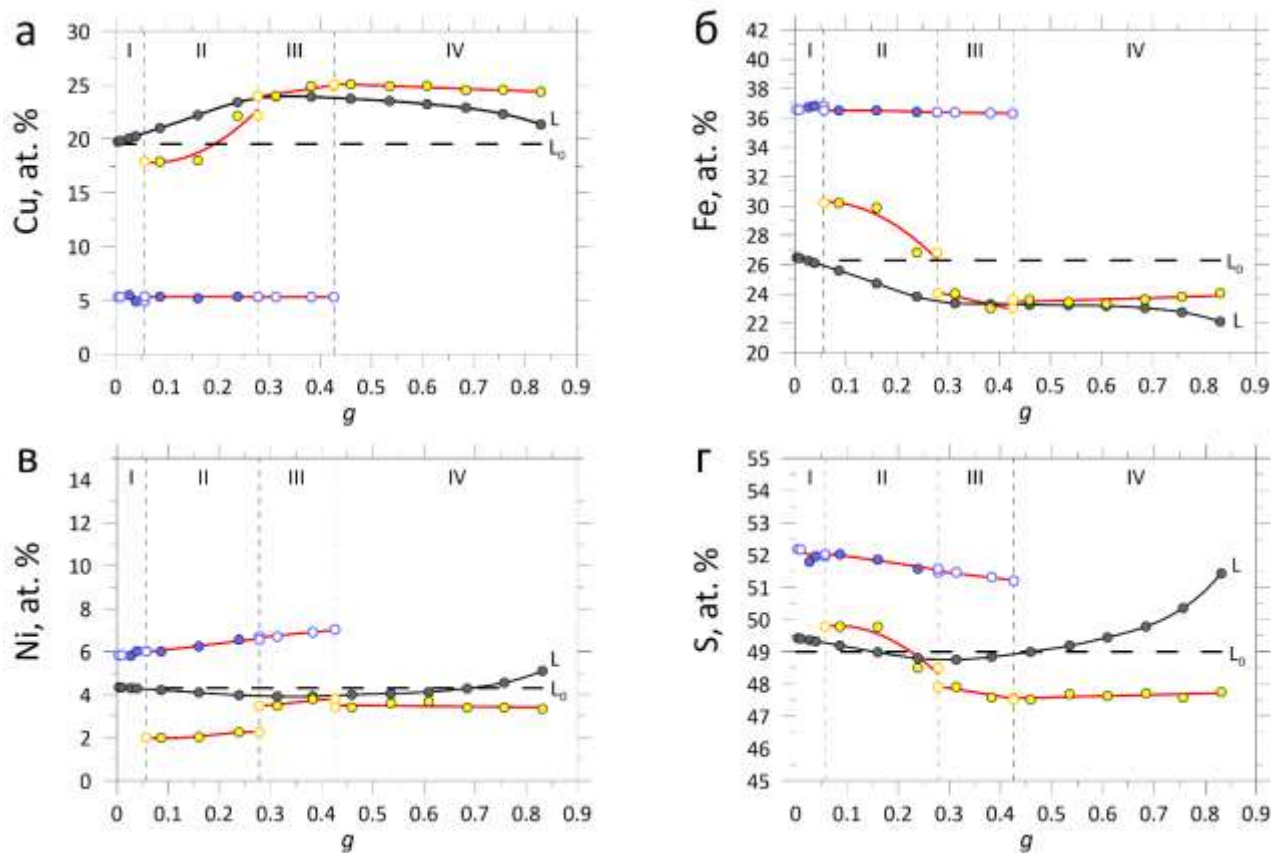
Направленная кристаллизация расплава осуществлялась в четыре стадии, соответствующие четырем первичным зонам слитка. На рис. 9 приведены кривые распределения Cu, Fe, Ni S в твёрдых фазах.

В зоне I ( $0 \leq g \leq 0,06$ ) кристаллизуется слиток, усредненный состав которого  $Fe_{36.7}Ni_{5.9}Cu_{5.2}Co_{0.3}S_{51.9}$  соответствует богатому Fe моносльфидному твердому раствору с примесью Cu и слабо меняется в процессе кристаллизации. При кристаллизации Fe и Ni преимущественно переходят в твердый раствор ( $k_{Fe}, k_{Ni} > 1$ ), а Cu отгоняется в расплав ( $k_{Cu} < 1$ ). Сера имеет слабо выраженную тенденцию концентрироваться в твердом слитке ( $k_S = 1,06$ ).

В зоне II ( $0,06 \leq g \leq 0,28$ ) кристаллизуется двухфазная котектика (MSS + ISS<sub>1</sub>), в которой включения промежуточного твердого раствора кубанитового состава  $Fe_{29}Ni_{2.1}Cu_{19.4}Ag_{0.1}S_{49.4}$  ISS<sub>1</sub> находятся в матрице MSS  $Fe_{36.5}Ni_{6.3}Cu_{5.3}Co_{0.3}S_{51.8}$  (рис. 9). Количество ISS<sub>1</sub> в образце увеличивается с ростом  $g$ . По данным среднего химического анализа этих фаз исследовано распределение компонентов в MSS и ISS<sub>1</sub> (рис. 10). Состав ISS<sub>1</sub> обогащается медью к концу зоны.

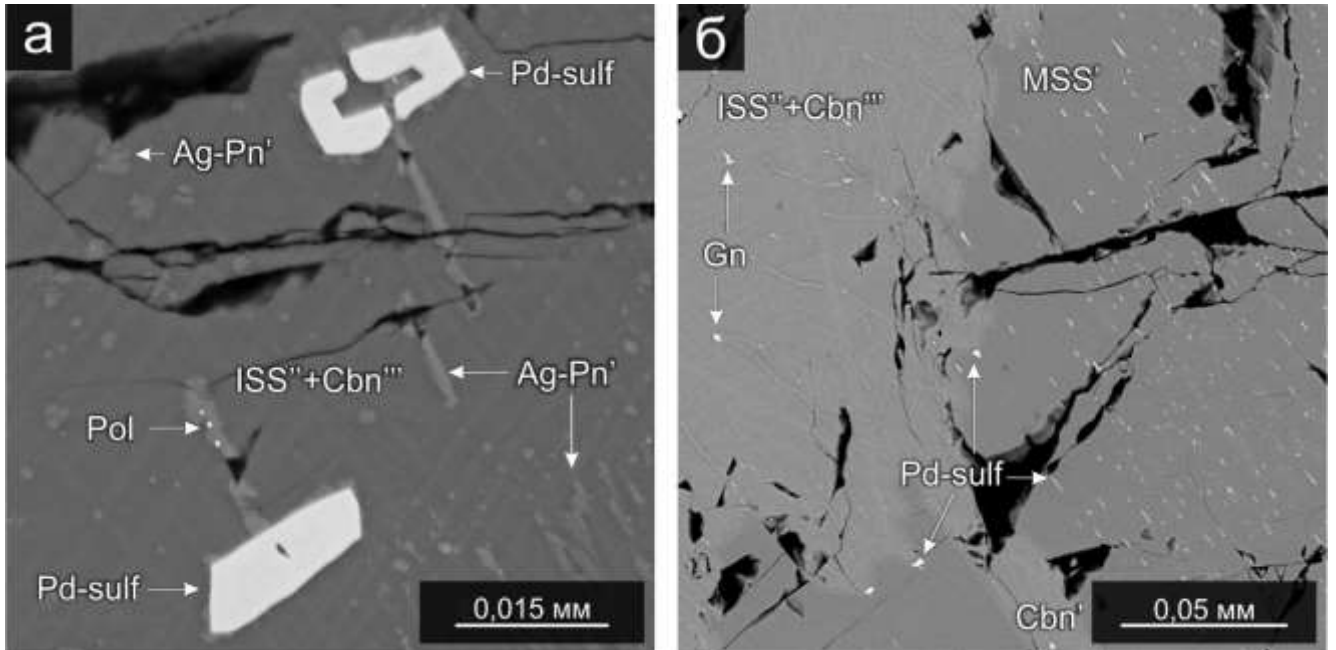
Микроструктура зоны III ( $0,28 \leq g \leq 0,45$ ) представлена котектикой из моносльфидного  $Fe_{36.4}Ni_{6.8}Cu_{5.3}S_{51.4}$  и промежуточного твердых растворов  $Fe_{23.5}Ni_{3.6}Cu_{24.4}Ag_{0.4}S_{47.8}$  (MSS + ISS<sub>2</sub>). Однако в ней размер и количество зерен MSS резко уменьшается, и он практически исчезает к концу зоны, в то время как количество фазы промежуточного твердого раствора ISS<sub>2</sub> резко возрастает (рис. 9). Усредненный состав зерен ISS<sub>2</sub> скачкообразно обогащается медью по сравнению с ISS<sub>1</sub> в зоне II и близок к составу пугоранита (рис. 10).

Зона IV занимает большую часть слитка ( $0,43 \leq g \leq 1,0$ ) (рис.9). Его усредненный состав  $Fe_{23.6}Ni_{3.5}Cu_{24.7}S_{47.6}$  соответствует Ni-содержащему ISS<sub>2</sub> пугоранитового состава. При кристаллизации расплав обогащается Ni и S и обедняется Cu и Fe. Коэффициент распределения Fe близок к 1.



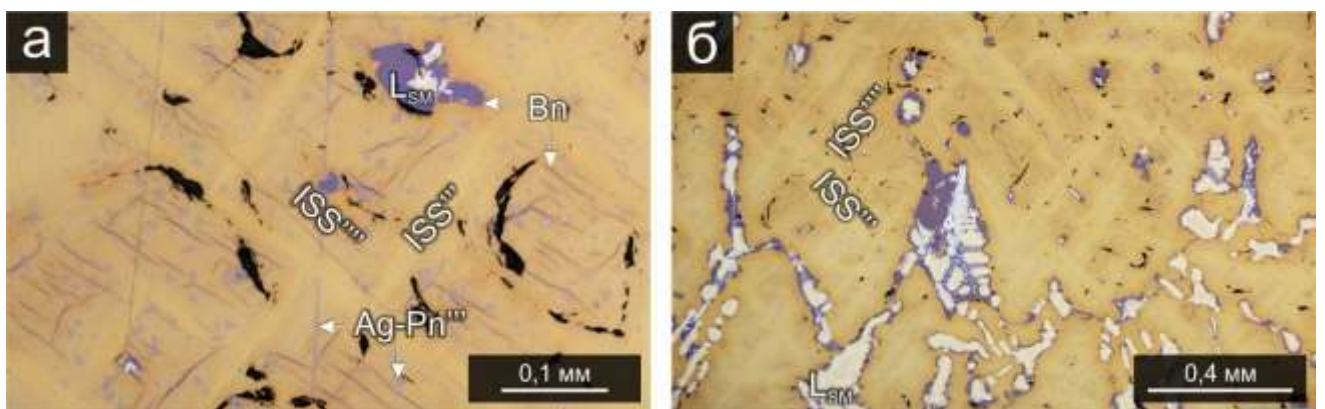
**Рисунок 10.** Кривые распределения элементов в твёрдых фазах по зонам слитка. а – Cu, б – Fe, в – Ni, г – S. L – рассчитанный состав расплава, L<sub>0</sub> – исходный состав расплава. Синие кружки – усредненный состав твёрдой фазы MSS, жёлтые кружки – валовый состав твёрдой фазы ISS. Красные линии – изменение состава твёрдой фазы в зависимости от  $g$ , черные линии – изменение состава расплава.

Первичная зональность и продукты распада  $MSS$ ,  $ISS_1$  и  $ISS_2$  сопоставимы с таковыми в природных рудах. Примеси благородных металлов присутствуют в виде твердых растворов в основных сульфидных минералах (например,  $Rh$  в  $MSS$ ,  $Ag$  – в  $ISS$ ), либо образуют собственные фазы по разным механизмам: 1) кристаллизация из сульфидного расплава (например, фаза  $Pd-sulf$ , по составу близкая к высококиту  $PdS$ ) (рис.11а); 2) образование при субсолидусном распаде основных сульфидов (например,  $Pd-sulf$  (рис.11б) и полярит (рис.11а)).

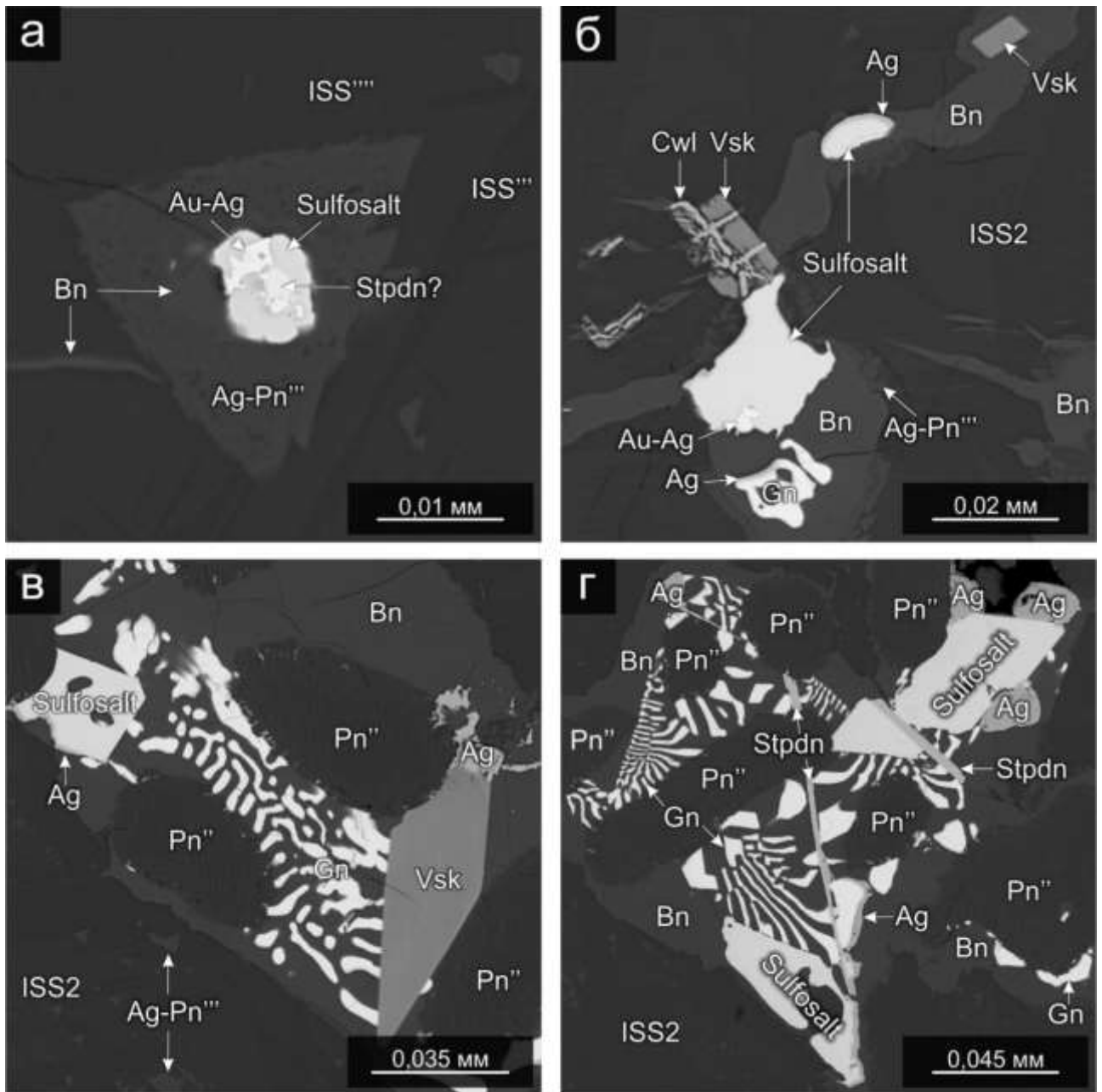


**Рисунок 11.** Акцессорные минералы зоны II. а – кристаллы  $Pd-sulf$  в матрице  $ISS'' + Cbn''''$  и мелкие включения полярита в  $Ag-Pn'$ ; б –  $Pd-sulf$  в пламенивидных структурах внутри  $MSS'$ .

В зонах III и IV в матрице, представленной продуктами распада  $ISS_2$ , равномерно расположены каплевидные анклавы, представленные срастаниями борнита, пентландита, галенита и минералов благородных металлов и полуметаллов (рис.12,13):  $Au-Ag$  сплава,  $Ag$ ,  $(Pd,Ni)S$ ,  $Pd_5Sb_2$ ,  $Pd_3Ag_2S$ , свинцово-висмутовой сульфосоли  $Pd$ . Фазы в этих анклавах являются продуктами кристаллизации расплава подсистемы  $Cu(Fe, Ni) - S(Pb, Bi, Sb) - ЭПГ(Ag, Au)$ , возникшего при расщеплении материнского сульфидного расплава на сульфидную и сульфидно-металлоидную  $L_{SM}$  жидкость, и дальнейших субсолидусных преобразований этих фаз при охлаждении до комнатной температуры.



**Рисунок 12.** Взаимоотношения фаз, образованных в результате кристаллизации двух расплавов: сульфидного сульфидно-металлоидного ( $L_{SM}$ ) в зоне IV. а – решетка распада первичного  $ISS''''$  пенторанитового состава на  $ISS''''$  (никелистый пенторанит) и  $ISS''''$  (пенторанит),  $Bn$  – борнит,  $Ag-Pn''''$  – серебросодержащий пентландит; б – анклавы  $L_{SM}$ , и решетка распада, имеющие схожую ориентировку. Фото в отраженном свете, николи скрещены не полностью.



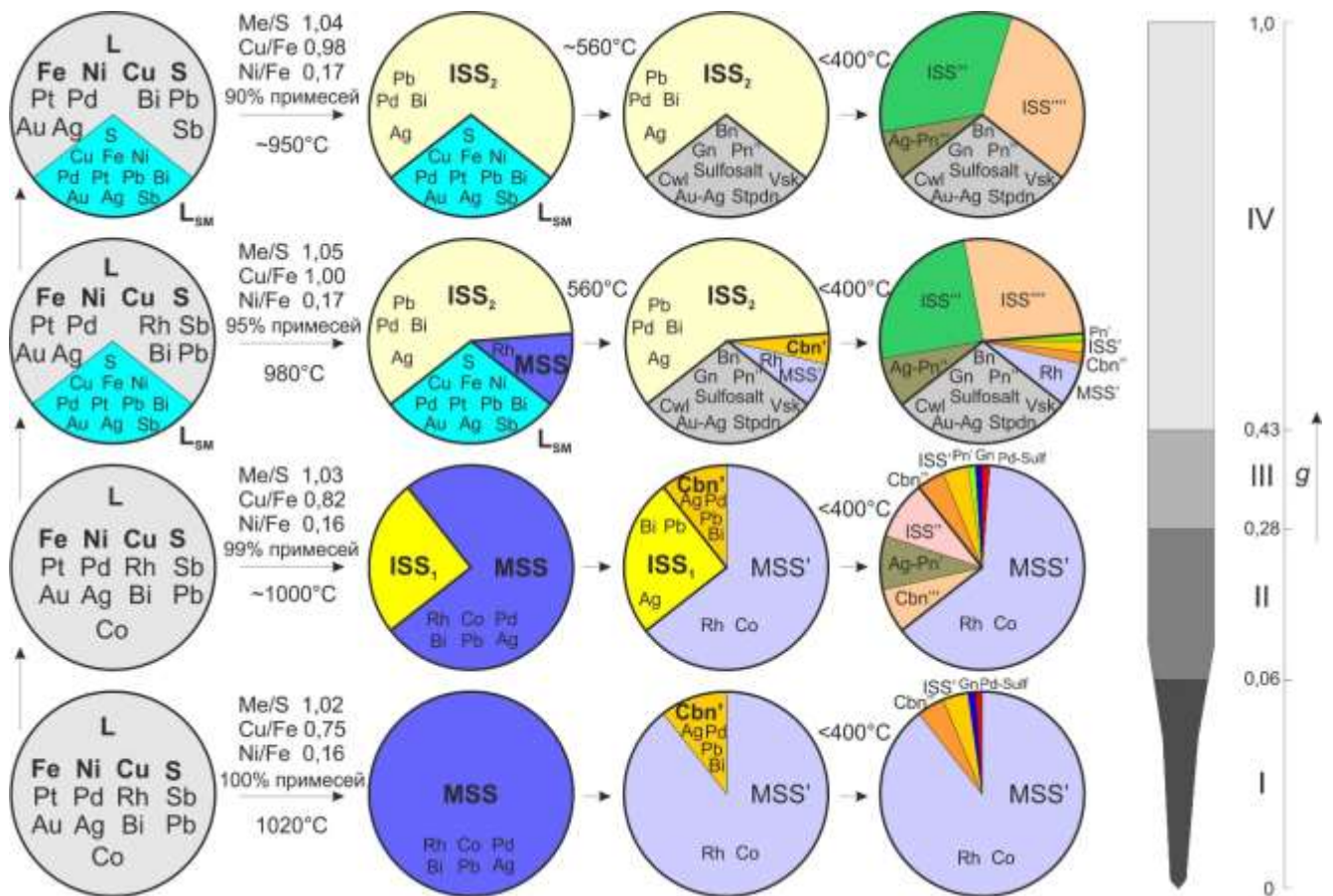
**Рисунок 13.** Фазовый состав анклавов закристаллизованной сульфидно-металлоидной-жидкости зоны IV. а – срастание борнита, сульфосоли, Au-Ag сплава и стибипалладинита в кристалле Ag-Pn'''; б – срастания борнита с галенитом, внутри которых находятся сульфосоли, серебро и Au-Ag сплавы, а также кристаллы висоцкита с ламелями колдвеллита; в, г – эвтектоидные срастания борнита с галенитом, внутри которых находятся округлые зерна Pn'', субидиоморфные кристаллы висоцкита и сульфосоли, игольчатые кристаллы стибипалладинита и серебро. Фото в BSE.

В конце главы обсуждаются результаты эксперимента и сопоставляются с данными по изучению природных руд. Методом направленной кристаллизации богатого медью Fe,Cu,Ni-сульфидного расплава с примесями благородных и халькофильных элементов получен четырехзонный образец с последовательностью выделения первичных фаз из расплава (MSS / котектика MSS+ISS<sub>1</sub> / котектика MSS+ISS<sub>2</sub> / ISS), соответствующей распределению основных рудообразующих элементов вдоль образца. Определена зональность вторичных минералов MSS' + Cbn' / MSS'+ Cbn' + Fe-Pn' / MSS'+ Put + Fe-Pn' / / Put + Fe-Pn', образующаяся на субсолидусной стадии кристаллизации расплава.



Первичная и вторичная зональность направленно закристаллизованного слитка в целом сопоставима с зональностью линзы халькопиритовых руд. Особенностью слитка является присутствие в нём двухфазной зоны, в которой происходила котектическая кристаллизация моносльфидного и промежуточного твёрдых растворов. Путоранитовая часть слитка сходна с разрезом линзы моихукитовых руд. Предполагается, что процесс кристаллизации природного сульфидного расплава был близок к процессу кристаллизации модельного расплава в эксперименте, однако фракционированная часть природного сульфидного расплава была отделена и удалена от уже закристаллизованной MSS-части разреза. В итоге линза моихукитовых руд представляет лишь часть последовательности кристаллизации сульфидной жидкости.

Описано поведение примесных элементов, которые могут как присутствовать в виде твёрдых растворов в сульфидах, так и образовывать собственные фазы по разным механизмам: кристаллизация из сульфидного расплава, распад твёрдых растворов и выделение из расплава ( $L_{SM}$ ) подсистемы  $Cu(Fe, Ni) - S(Pb, Bi, Sb) - ЭПГ(Ag, Au)$ , отделившегося от исходного сульфидного. Методом ДТА установлено, что этот расплав кристаллизовался при  $T < 560^\circ C$ . Сложные многофазные агрегаты МПГ в природных рудах образованы в результате отделения станидных и плюмбидных расплавов от сульфидного, подобно отделению  $L_{SM}$  расплава в эксперименте. Схема эволюции макро- и микрофазового состава образца приведена на рис. 14.



**Рисунок 14.** Схема зонального строения закристаллизованного слитка и эволюции фазового состава при фракционной кристаллизации. L – сульфидный расплав,  $L_{SM}$  – несмешиваемый сульфидно-металлоидный расплав.

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

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

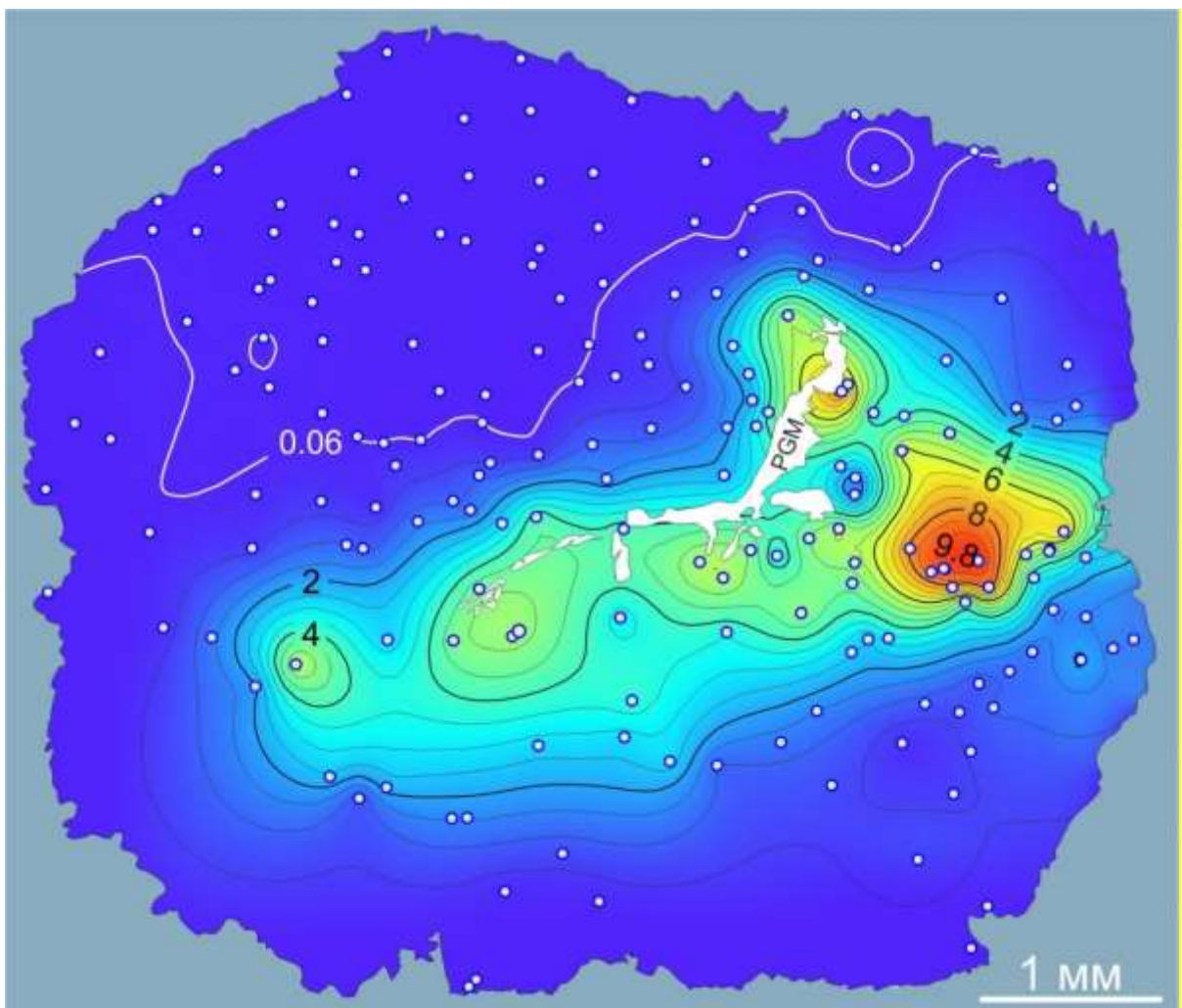
*Фазы, образующиеся при кристаллизации  $L_{SM}$* : Основные сульфиды: Pn'' – пентландит  $(Fe,Ni)_9S_8$ , Bn – борнит  $Cu_5FeS_4$ ; Примесные фазы: Au-Ag – самородное золото с примесью серебра, Vsk – высокоцит  $PdS$ , Cwl – колдвеллит  $Pd_3Ag_2S$ , Gn – галенит  $PbS$ , Stpdn – стибнопалладинит 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

Схема показывает как особенности первичной зональности, т.е. последовательности выделения макро- и микрофаз при кристаллизации расплава, так и субсолидусных процессов в каждой из зон. Эти процессы приводят к формированию вторичной основной и примесной зональности, которую мы можем сравнить с зональностью реальных руд.

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

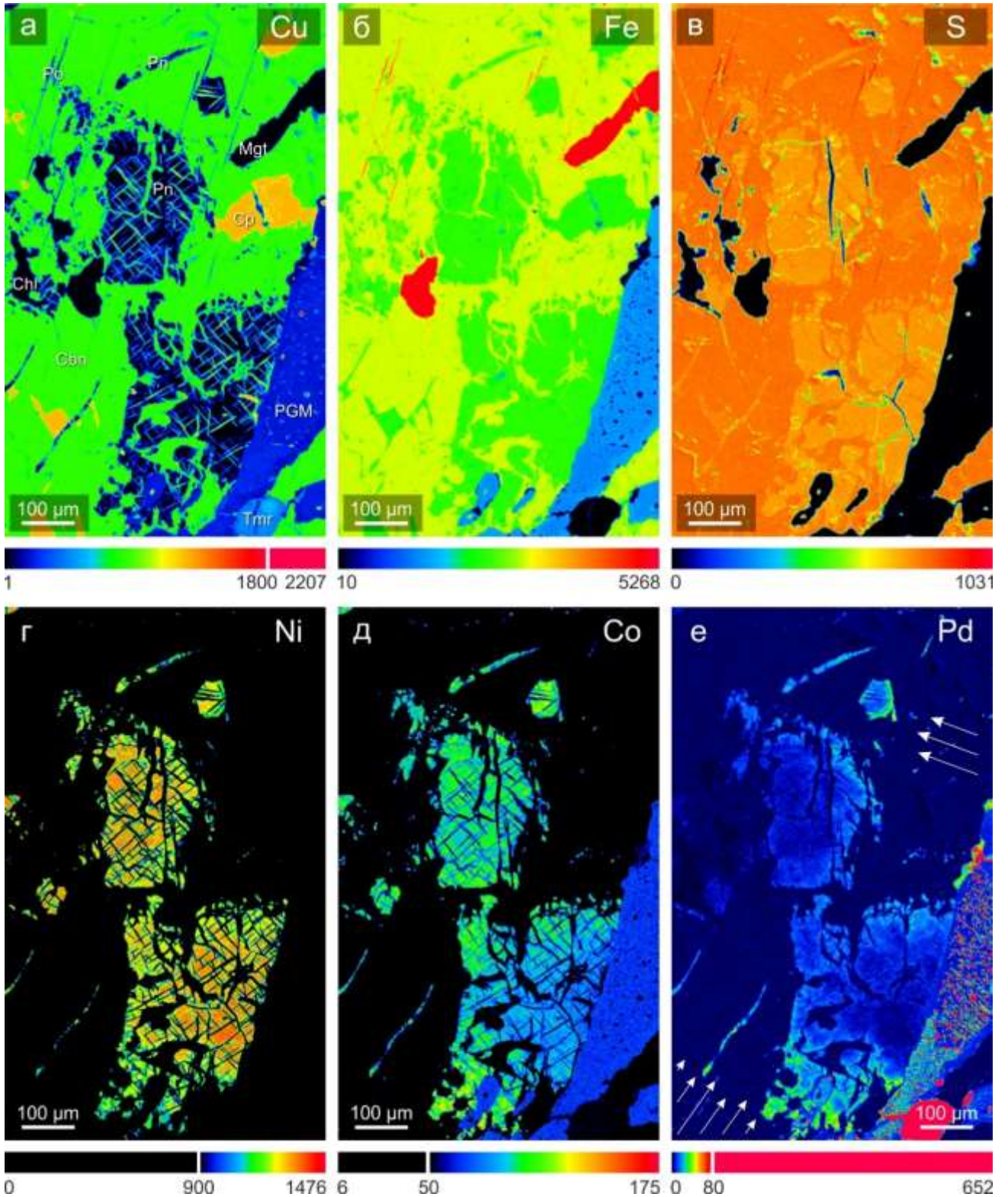
В **шестой главе** содержится информация о пентландите с аномально высокими содержаниями палладия, который был обнаружен в процессе изучения линзы халькопиритовых руд Талнахского месторождения. В двух верхних слоях разреза был обнаружен пентландит с повышенными содержаниями палладия, до 11,26 мас.%. Ранее подобные концентрации не обнаруживались.

Максимальные содержания палладия приурочены к мелким зёрнам и ламелям пентландита (<10 мкм), а также к краевым частям некоторых крупных кристаллов. После съёмки большого количества таких пентландитов была построена карта изоконцентраций Pd в зёрнах пентландита (рис.15).



**Рисунок 15.** Карта изоконцентраций палладия в зёрнах пентландита. Белая изолиния 0,6 – предел обнаружения палладия в пентландите на микрозонде (мас.%).

Микрозондовые карты распределения серы и рудных элементов (рис.16) показывают незакономерное распределение палладия в пентландите с неравномерным обогащением его краевых частей. Стрелками показано возможное направление обогащения.



**Рисунок 16.** Карты распределения элементов в кубанитовой руде. а – Cu, б – Fe, в – S, г – Ni, д – Co, е – Pd.

Также отмечается понижение количества никеля в областях с повышенным содержанием палладия. Кобальт ведёт себя неоднозначно, концентрируясь как в обогащенных, так и обедненных палладием областях.

Статистические методы обработки данных показали, что один атом никеля в пентландите изоморфно замещается 0,71 атомом Pd и 0,30 атомами Fe, всего 1,01 ( $\pm 0,05$ ), т.е. уравнение замещения выглядит следующим образом:  $XNi = 0,71 \times XPd + 0,30 \times XFe$ , где XNi, XPd и XFe — содержание элементов в аргу.

Проведён обзор опубликованных данным по находкам Pd-содержащего пентландита, рассмотрены различные возможные источники палладия и возможные механизмы обогащения пентландита палладием. На основе проработанного материала сделан вывод о том, что обогащенный палладием пентландит образовался в результате воздействия пострудных гидротермальных растворов (флюидов), содержащих Pd и Fe, т.е. палладиевая аномалия накладывается на рудообразующий пентландит «нормального» состава.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

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

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

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

### СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1) Kalugin, V.; Gusev, V.; Tolstykh, N.; Lavrenchuk, A.; Nigmatulina, E. Origin of the Pd-Rich Pentlandite in the Massive Sulfide Ores of the Talnakh Deposit, Norilsk Region, Russia. *Minerals* 2021, 11, 1258.

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