

УДК 549.07: 549.351.12

ОБРАЗОВАНИЕ Pt-Pd-Sn МЕТАЛЛИДОВ В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ Cu-Fe СУЛЬФИДНОГО РАСПЛАВА

Т.А. Кравченко

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

Для понимания условий образования Pt-Pd-Fe-Sn минералов в Cu-Fe рудах Норильских магматогенных Cu-Ni месторождений проведено экспериментальное моделирование их кристаллизации в процессе охлаждения Fe-Sn-S и Cu-Fe-S расплавов с примесями Pt, Pd и Sn (1–2 мас.%) от 1200°C до комнатной температуры. Установлено, что при кристаллизации расплавов системы Fe-Sn-S: 50 ат.% S, Fe/Sn = 3/1, 1/1 и 1/3 вся платина (1 мас.%) связывается с оловом, образуя PtSn и PtSn₂. Определена зависимость форм нахождения платины и палладия (по 1 мас.%) от состава продуктов кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S: 50 ат.% S, Cu/Fe = 1.22–0.25 и 45 ат.% S, Cu/Fe = 1.44–0.38. Изоферроплатина Pt₃Fe синтезирована в ассоциациях: кубанит CuFe₂S₃ + пирротин Fe_{1-x}S, моихукит Cu₉Fe₉S₁₆ + борнит Cu₅FeS₄, хейкокит Cu₄Fe₃S₈ + борнит + пирротин и борнит + пирротин. Палладиевый аналог изоферроплатины Pd₃Fe синтезирован в ассоциации кубанит + пирротин. В области кристаллизации изоферроплатины: 50 ат.% S, Cu/Fe = 0.25 и 45 ат.% S, 1.44 > Cu/Fe ≥ 0.69 синтезированы рустенбургит Pt₃Sn, атокит Pd₃Sn, палладиевый рустенбургит (Pt,Pd)₃Sn, железосодержащий нигглиит Pt(Sn,Fe) и оловосодержащие твердые растворы хонгшитового ряда (Pt,Pd)(Fe,Cu,Sn). Таким образом, присутствие олова в области устойчивости Pt-Pd-Fe металлов определяет кристаллизацию их Pt-Pd-Sn аналогов. Недостаток олова для образования Pt Pd Sn фаз компенсируется железом и происходит совместная кристаллизация Pt-Pd-Sn-Fe фаз. Морфология синтезированных фаз и характер фазовых соотношений в изученных продуктах кристаллизации расплавов согласуются с имеющимися в литературе данными для соответствующих природных минеральных ассоциаций.

В статье 3 таблицы, 3 рисунка, список литературы из 17 названий.

Ключевые слова: халькопирит, моихукит, хейкокит, талнахит, металлы Pt и Pd.

Введение

Минералы платины и палладия с оловом в халькопиритовых и халькопирит-пирротиновых рудах являются уникальной ассоциацией Норильских медно-никелевых месторождений. Только на Норильских месторождениях выделена (Некрасов, 1984) оловоносная Cu-Fe формация, в рудах которой концентраторами Sn являются не касситерит или сульфиды Sn, а его интерметаллические соединения с элементами платиновой группы. На других месторождениях самыми распространенными из минералов, содержащих элементы платиновой группы (ЭПГ), являются платино-железистые сплавы: изоферроплатина Pt₃Fe и тетраферроплатина PtFe, а их Pt-Pd-Sn аналоги: масленицковит (Pt,Pd)₃Sn, рустенбургит Pt₃Sn, атокит Pd₃Sn, нигглиит PtSn, характерные для норильских Cu-Fe руд (Генкин и др., 1981), известны как отдельные редкие находки.

Интерес к вопросу генезиса Pt-Pd-Sn минералов связан с противоречивостью вывода об их образовании после магматической стадии кристаллизации основных рудообразующих сульфидов: халькопирита, пирротина и пентландита (Генкин, 1968, Генкин и др., 1981; Дистлер и др., 1979, 1988, 1999). Решение вопроса последовательности кристаллизации

имеет первостепенное значение т.к. определяет механизм накопления редких элементов. Высокая температура плавления большинства Pt-Pd-Sn минералов (выше 1200°C), их тесные сростания с Pt-Fe сплавами вместе с данными о потенциальной оловоносности верхней мантии Земли (Барсуков, Дмитриев, 1972, Некрасов 1984) свидетельствуют о возможности непосредственной кристаллизации Pt-Pd-Fe-Sn металлов из магматического расплава совместно с Cu-Fe сульфидами. Однако исследование такой кристаллизации никем не проводилось.

Целью данной работы является экспериментальное моделирование образования Pt-Pd-Sn металлов в процессе охлаждения Cu-Fe сульфидных расплавов, соответствующих составам Cu-Fe руд Норильских медно-никелевых месторождений.

Методика

Системы Cu-Fe-S и Fe-Sn-S использованы в качестве модельных макросистем, в которых элементы платиновой группы, а в системе Cu-Fe-S также и олово, присутствуют в качестве микрокомпонентов, но в количестве, достаточном (не менее 1 мас.%), для их диагностики оптическими и микрозондовыми методами. При этом предполагается, что фор-

мы кристаллизации микрокомпонентов (примесей) определяются физико-химическими условиями кристаллизации равновесных ассоциаций Cu-Fe и Sn-Fe сульфидов (макрокомпонентов). Проведены 3 серии экспериментальных исследований:

1. Синтезированы образцы системы Fe-Sn-S, содержащие по 1 мас.% платины. Установлены формы нахождения платины в зависимости от содержания железа и олова в исходном Fe-Sn сульфидном расплаве.

2. Синтезированы образцы центральной части системы Cu-Fe-S (рис. 1), соответствующие составам Cu-Fe руд Норильских медно-никелевых месторождений, совместно с которыми рассматривается кристаллизация Pt-Pd-Fe-Sn металлидов. В синтезированных образцах установлена зависимость форм нахождения платины и палладия (исходное количество примесей по 1 мас.%) от состава ассоциаций Cu-Fe сульфидов и определена область кристаллизации Pt-Fe и Pd-Fe металлидов.

3. Синтезированы Pt-Pd-Sn металлиды в ассоциациях Cu-Fe сульфидов, соответствующих установленной (пункт 2) области кристаллизации Pt-Fe и Pd-Fe металлидов.

Навески (0.2–1 г) образцов системы Fe-Sn-S брали из предварительно синтезированных сульфидов FeS и SnS, а системы Cu-Fe-S – из элементов. Исходными материалами были: железо карбонильное А-2, медь ВЗ, сера ОСЧ, дополнительно обезвоженная плавлением в вакууме, олово ОВЧ, платина и палладий металлические.

Образцы обеих модельных макросистем были синтезированы в вакуумированных кварцевых ампулах методом охлаждения расплава от 1200–1150°C до комнатной температуры. В процессе охлаждения образцы системы Cu-Fe-S были выдержаны при 600°C в течение двух недель, а при 400°C – в течение трех месяцев. Охлаждение от 600 и 400°C до комнатной температуры проводили в холодной воде.

После синтеза продукты кристаллизации были изучены методами оптической микроскопии и рентгенографии. Полированные шлифы готовились из половины каждого образца (сечение по центру сверху вниз). Химический состав фаз и распределение примесей по всему объему образцов определяли микрозондовым анализом на микроанализаторе «Camebax-Micro» по универсальной программе РМА-96 (Лаврентьев, Усова, 1991). Анализ проводился по рентгеновским линиям: Fe K_{α} , Cu K_{α} , S K_{α} , Pt M_{α} , Pd L_{α} , Sn L_{α} . В данном наборе наложения

рентгеновских линий отсутствуют. Стандартами служили FeS, SnS, CuFeS₂, Pt и Pd. Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов 40 нА, угол отбора 40°, время счета 10 сек на каждой аналитической линии, диаметр зонда 2–3 мкм. Погрешность определения всех компонентов находится в пределах 2 отн.%. Предел обнаружения элементов C_{\min} рассчитан по 2 критерию при уровне значимости 99%. C_{\min} в мас.-%: Cu – 0.05; Fe – 0.03; S – 0.02; Pt – 0.06; Pd – 0.05; Sn – 0.05.

При изложении результатов для обозначения синтезированных фаз использованы общепринятые названия их минеральных аналогов и обобщенные химические формулы, учитывающие элементы, содержание которых не меньше 5 ат.-%.

Формы нахождения платины (1 мас.%) в продуктах кристаллизации расплавов системы Fe-Sn-S

Результаты кристаллизации расплавов системы Fe-Sn-S: 50 ат.% S и Fe/Sn = 3/1, 1/1 и 1/3, содержащих по 1 мас.% платины, представлены в таблице 1 и на рисунке 2. Основная масса всех синтезированных образцов состоит из пирротина Fe_{1-x}S и герценбергита SnS. Это согласуется с экспериментальными исследованиями (Moh, 1974). Как видно из таблицы 1, платина не входит в состав пирротина и герценбергита. Во всех синтезированных образцах установлены самостоятельные Pt-содержащие фазы. В образцах 1 и 2 (Fe/Sn = 3/1 и 1/1) диагностирован нитглиит PtSn, а в образце 3 (Fe/Sn = 1/3) – PtSn₂. Таким образом, в изученных продуктах кристаллизации Fe-Sn сульфидных расплавов не установлены соединения платины с железом, вся платина связана с оловом.

Формы нахождения платины и палладия в продуктах кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S

Синтезированы образцы системы Cu-Fe-S: 50 ат.% S, и Cu/Fe = 1.22–0.25 и 45 ат.% S, Cu/Fe = 1.44–0.38, с платиной и палладием (по 1 мас.%). Для образцов, синтезированных с разным режимом охлаждения (закаленных от 600°C или 400°C), при комнатной температуре установлен одинаковый фазовый состав (табл. 2). Фазовые соотношения Cu-Fe сульфидов в синтезированных образцах согласуются с экспериментальными исследованиями системы Cu-Fe-S при 600°C

Таблица 1. Результаты кристаллизации расплавов системы FeS-SnS, содержащих 1 мас.% Pt

N обр.	Исходный состав, ат.%		Синтезированные фазы	Состав синтезированных фаз, ат.% / мас.%				
	FeS	SnS		Fe	Sn	S	Pt	Σ
1	75	25	Fe _{1-x} S	48.50	0.16	51.34	0.00	
				62.05	0.42	37.71	0.00	100.18
				0.21	49.75	50.03	0.00	
				0.16	78.14	21.23	0.00	99.53
				0.05	49.31	0.25	50.39	
			0.02	37.04	0.05	62.21	99.32	
2	50	50	Fe _{1-x} S	49.12	0.04	50.84	0.00	
				62.95	0.12	37.41	0.00	100.48
				0.17	49.89	49.94	0.00	
				0.13	78.52	21.22	0.00	99.87
				0.44	49.47	0.24	49.85	
			0.16	37.32	0.05	61.82	99.35	
3	25	75	Fe _{1-x} S	48.85	0.06	51.09	0.00	
				62.52	0.17	37.54	0.00	100.23
				0.14	49.92	49.94	0.00	
				0.10	78.50	21.22	0.00	99.82
				0.68	65.99	0.02	33.31	
			0.26	53.73	0.01	44.57	98.57	

Таблица 2. Фазовый состав продуктов кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S, содержащих Pt или Pd (по 1 мас.%)

№ обр.	Исходный состав, ат.%			Синтезированные фазы		
	S	Cu	Fe	Cu-Fe-S	Pt	Pd
1	50.0	27.5	22.5	cp + bn + py	Cu(Fe,Pt)S ₄	PdS
2		25.0	25.0			
3		22.5	27.5	cb + cp	PtS	Pd(Cu,Fe)
4		20.0	30.0			
5	45.0	17.5	32.5	cb + cp + po	Pt ₃ Fe	Pd ₃ Fe
6		15.0	35.0			
7		10.0	40.0	cb + po	Pt ₃ Fe + PtS	PdS
8		32.5	22.5			
9	45.0	30.0	25.0	mh + bn	Pt ₃ Fe	Pd(Cu,Fe)
10		27.5	27.5			
11		25.0	30.0	hc + bn	PtFe	
12		22.5	32.5	hc + bn + po		
13	20.0	35.0	bn + po	PtFe		
14	15.0	40.0	bn + po + Cu			

Примечание: cp – халькопирит CuFeS₂, bn – борнит Cu₃FeS₄, py – пирит FeS₂, cb – кубанит CuFe₂S₃, po – пирротин Fe_{1-x}S, mh – моихукит Cu₉Fe₉S₁₆, hc – хейкокит Cu₄Fe₅S₈.

(Sabri, 1973) и 400°C (Воган и Крейг, 1981) (рис. 1). Исходные составы синтезированных образцов показаны на рисунке 1 черными кружками 1–14. Область iss на рис. 1 соответствует высокотемпературному кубическому твердому раствору с гранцентрированной

(fcc) ячейкой. К области составов этого твердого раствора относятся: кубанит CuFe₂S₃, талнахит Cu₉Fe₉S₁₆, моихукит Cu₉Fe₉S₁₆ и хейкокит Cu₄Fe₅S₈. Вместе с халькопиритом эти минералы слагают обогащенные медью руды норильских медно-никелевых месторождений, сов-

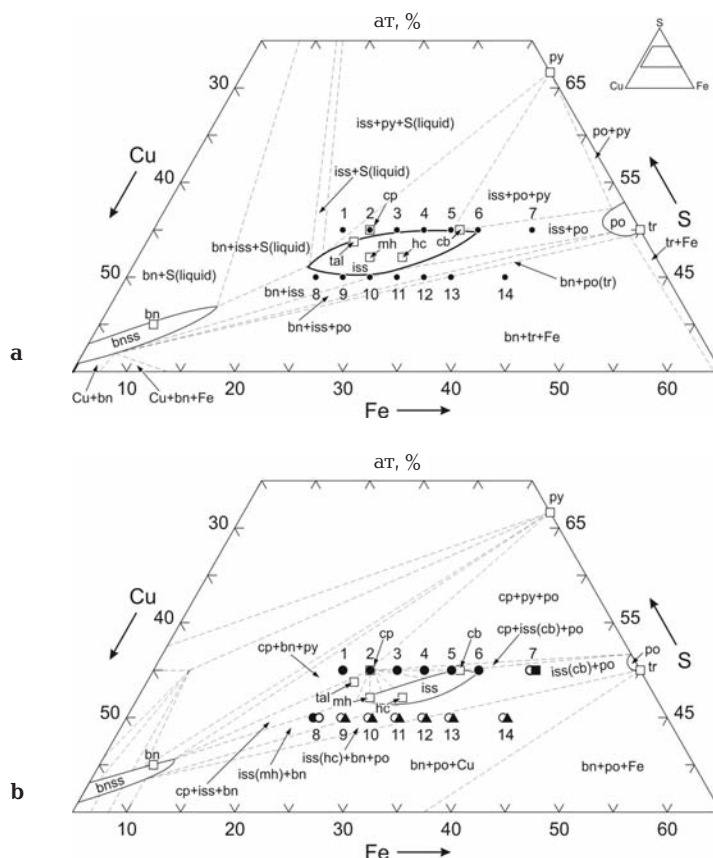


Рис. 1. Фазовые соотношения в центральной части системы Cu-Fe-S: а – при 600°C (Cabri, 1973), б – при 400°C (Воран и Крейр, 1981). iss, bnss и po – области халькопиритового, борнитового и пирротинового твердых растворов. □ – стехиометрические составы минералов: тетрагонального халькопирита CuFeS_2 (cp), борнита Cu_3FeS_4 (bn), пиррита FeS_2 (py), трюлита FeS и продуктов кристаллизации iss: таллахита $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ (tal), кубического кубанита $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{S}_5$ (cb), моихукита $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ (mh) и хейкокита $\text{Cu}_4\text{Fe}_3\text{S}_8$ (hc). 1–14 – исходные составы синтезированных в данной работе образцов с примесями (рис. 16) Pt-Pd фаз: ● – (Cu, Fe, Pt) $_3\text{S}_9$, PtS и PdS; ○ – Pt $_3\text{Fe}$, PtFe; ■ – Pd $_3\text{Fe}$; ▲ – Pd(Cu, Fe).

местно с которыми рассматривается кристаллизация Pt-Pd-Fe-Sn металллов. Синтезированные продукты кристаллизации iss показаны на рисунке 1b в скобках. Это кубический (fcc) кубанит (образцы 3–6 и 7) и кубические (pc) фазы, близкие по составу моихукиту (образцы 8, 9) и хейкокиту (образцы 10, 11). Синтезированные ассоциации Cu-Fe сульфидов представлены в таблице 2. Это: халькопирит + пирит + борнит (образцы 1–2), халькопирит + кубанит (образцы 3–4), халькопирит + кубанит + пирротин (образцы 5–6), кубанит + пирротин (образец 7), моихукит + борнит (образцы 8, 9), хейкокит + борнит (образец 10), хейкокит + борнит + пирротин (образец 11), борнит + пирротин (образец 12), борнит + пирротин + Cu (образцы 13 и 14).

Платина и палладий не установлены в сульфидных макросистеме. Во всех синтези-

рованных образцах они образуют собственные фазы. Согласно полученным результатам, по сечению 50 ат.% S в образцах 1–6 (Cu/Fe = 1.22–0.43) установлены сульфиды платины и палладия: маланит (Pt,Cu,Fe) S_4 , куперит PtS и высокоцит PdS, а в образце 7 (Cu/Fe = 0.25) – сплавы платины и палладия с железом: изоферроплатина Pt $_3\text{Fe}$ и незазванный палладиевый аналог изоферроплатины Pd $_3\text{Fe}$. В образце 8 (45 ат.% S, Cu/Fe = 1.44) установлен палладиевый минерал высокоцит и платиновые минералы куперит и изоферроплатина. Два последних кристаллизуются совместно. В Pd-содержащих образцах 9–14 (45 ат.% S, Cu/Fe = 1.20–0.38) диагностированы незазванные сплавы палладия с медью и железом Pd(Cu, Fe), считающиеся (Некрасов, 1994) палладиевыми аналогами хонгшита PtCu, а в Pt-содержащих – изо-

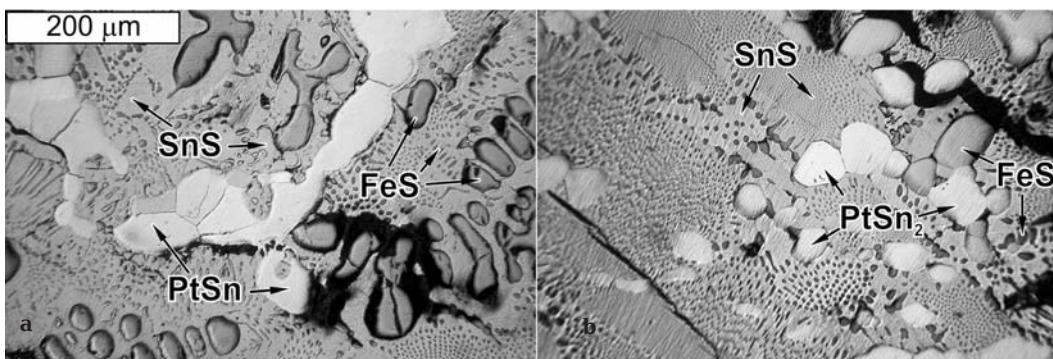


Рис. 2. Формы нахождения платины (1 мас. %) в синтезированных образцах системы FeS-SnS: а – PtSn (Fe/Sn = 3/1 и 1/1), б – PtSn₂ (FeS/SnS = 1/3).

ферроплатина и тетраферроплатина PtFe. Такие же фазы синтезированы при совместном нахождении платины и палладия в исходном расплаве (Кравченко, 2002, 2006).

Таким образом, Pt-Fe металлиды, соответствующие природным Pt-Fe сплавам – изоферроплатине и тетраферроплатине, синтезированы в центральной части системы Cu-Fe-S: 50 ат.% S, Cu/Fe = 0.25 и 45 ат.% S, $1.44 \geq \text{Cu/Fe} \geq 0.40$ в ассоциациях с кубанитом, пирротином, борнитом и дефицитными по сере продуктами кристаллизации халькопиритового твердого раствора – мохукитом и хейкокитом. В этой же области в ассоциации с кубанитом и пирротином синтезирован палладиевый аналог изоферроплатины Pd₃Fe.

Синтез Pt-Pd-Sn металлидов в области устойчивости их Pt-Pd-Fe аналогов в системе Cu-Fe-S

Pt-Pd-Sn металлиды синтезированы в фазовых ассоциациях системы Cu-Fe-S, соответствующих области кристаллизации Pt-Pd-Fe металлидов: Pt₃Fe и Pd₃Fe (образцы 7-12, табл. 2). Результаты микронзондового анализа синтезированных Pt-Pd-Sn фаз, образцов макросистемы и соответствующих им примесных Pt-Pd-Fe фаз, описанных выше (образцы 7-1, 9-1, 11-1, 12-1), представлены в таблице 3. С примесями платины и олова (Pt/Sn = 3/1) синтезированы образцы 7-3, 9-2, 11-2 и 12-2, палладия и олова (Pd/Sn = 3/1) – образец 7-4, платины, палладия и олова (где (Pt,Pd)/Sn = 3/1) – образцы 7-5 и 9-3. Кроме того, с платиной и оловом (Pt/Sn = 3/1) повторно синтезированы образцы 11 и 12, содержащие по 1 мас.% палладия (11-3 и 12-3 в табл. 3). Состав Cu-Fe сульфидов и фазо-

вые соотношения в синтезированных образцах такие же, как и в описанных выше образцах, не содержащих олово. Олово, как и платина с палладием, не установлено в сульфидных макросистемах. Для наглядной оценки влияния олова на формы нахождения платины и палладия в синтезированных образцах медь в формулах Pt-Pd фаз объединена с платиной и палладием, за исключением формулы оловосодержащего твердого раствора (Pt,Pd)(Fe,Cu,Sn) в образце 12–3. Сравнение результатов кристаллизации расплавов без олова и с оловом показывает, что во всех оловосодержащих образцах синтезированы Pt-Pd-Sn фазы – аналоги Pt-Pd-Fe фаз. В образцах с Pt,Pd/Sn = 3/1 это рустенбургит Pt₃Sn, атоцит Pd₃Sn и палладиевый рустенбургит (Pt,Pd)₃Sn, содержащие до 1 мас.% железа и до 2.5 мас.% меди. В образцах 11–3 и 12–3 с Pt,Pd/Sn > 3/1 (за счет содержания палладия в исходных образцах) синтезированы Pt-Pd-Sn металлиды разного состава, для которых характерно образование зональных выделений, обогащенных в центральных частях платиной и оловом, а в краевых – палладием и железом. В образце 11–3 установлены железосодержащие (до 3 мас.%) аналоги палладиевого рустенбургита (Pt,Pd)₃Sn, а в образце 12–3 – железосодержащие (до 4 мас.%) аналоги нигглиита PtSn и оловосодержащие (до 7 мас.%) аналоги природных твердых растворов (Pt,Pd)(Fe,Cu) гипотетического (Некрасов, 1994) хонгшитового ряда Pt(Fe,Cu) – Pd(Cu,Fe).

Фазовые взаимоотношения в синтезированных образцах показаны на рисунке 3. Характерными особенностями всех синтезированных Pt-Pd-Sn фаз является расположение наиболее крупных зерен на поверхности образцов, между зернами вмещающих сульфидов, а также в порах, трещинах. Наблюдаются включения вмещающих Cu-Fe сульфидов

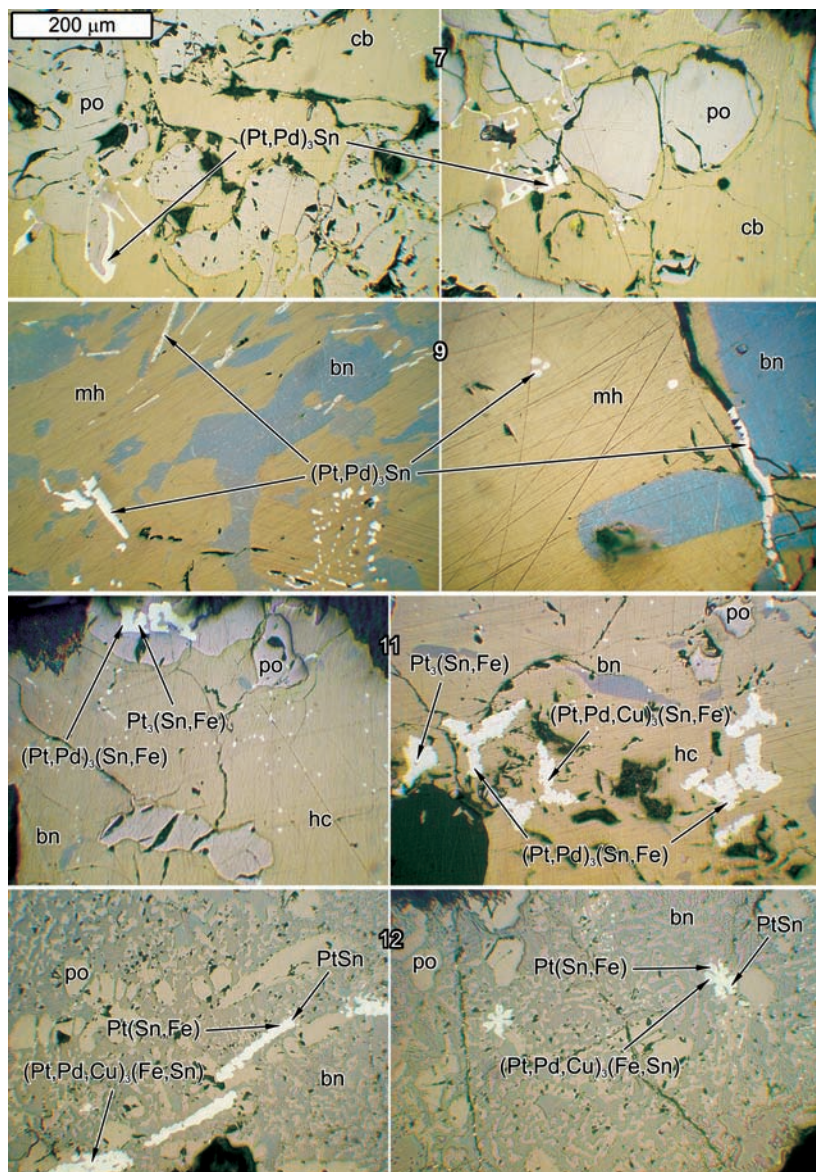


Рис. 3. Интерметаллиды платины и палладия с оловом (яркие белые) в ассоциациях с кубанитом (cb) и пирротинном (po) в образце 7-5, борнитом (bn) и мошукитом (mh) в образце 9-3, и хейкокитом (hc), борнитом и пирротинном в образце 11-3, борнитом и пирротинном в образце 12-3.

и разные формы зерен в пределах одного образца (хорошо образованные кристаллы и кристаллы с неравномерным развитием граней, скелетные формы, прожилки, выделения неправильной формы). Подобные морфологические особенности природных минералов считаются признаками метакристаллов (Генкин, 1968, Генкин, Евстигнеева, Коваленкер, 1981). Такие же фазовые соотношения были установлены при изучении поведения Au с Ag в исследуемой области системы Cu-Fe-S (Кравченко и др., 2005, 2007, Кравченко, Нигмагулина, статья в этом выпуске).

Таким образом, в области кристаллизации изоферроплатины Pt_3Fe в системе Cu-Fe-S: 50 ат.% S, Cu/Fe = 0.25, и 45 ат.% S, $1.44 \geq Cu/Fe \geq 0.69$ в присутствии олова Pt,Pd/Sn = 3/1 синтезированы рустенбургит Pt_3Sn , атоцит Pd_3Sn и палладиевый рустенбургит $(Pt,Pd)_3Sn$, а при $Pd + Pt/Sn > 3/1$ – железосодержащий нигглиит $Pt(Sn,Fe)$ и оловосодержащие твердые растворы хонгшитового ряда.

Выводы

1. Полученные результаты свидетельствуют о том, что механизмом накопления ЭПГ

Таблица 3. Результаты кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S, содержащих примеси Pt, Pd и Sn

№ обр.	Примеси	Синтезированные фазы	Состав фаз, ат.% / мас.%					Σ, мас.%	
			Cu	Fe	Pt	Pd	Sn		S
7		cb	15.25	35.76	0.00	0.00	0.00	48.38	99.59
			21.28	43.84	0.00	0.00	0.00	34.47	
		po	3.60	45.66	0.00	0.00	0.00	50.74	100.13
			5.20	57.96	0.00	0.00	0.00	36.97	
7-1	Pt	Pt ₃ Fe	1.84	26.17	71.50	0.00	0.00	0.49	100.06
7-2	Pd	(Pd,Cu) ₃ Fe	0.85	9.40	89.71	0.00	0.00	0.10	100.42
			6.56	22.47	0.00	70.85	0.00	0.12	
7-3	Pt/Sn = 3/1	Pt ₃ Sn	4.54	13.68	0.00	82.16	0.00	0.04	100.04
			2.10	2.69	72.81	0.00	21.98	0.42	
7-4	Pd/Sn = 3/1	Pd ₃ Sn	0.78	0.88	83.05	0.00	15.25	0.08	99.97
			4.11	2.55	0.00	70.89	22.14	0.31	
7-5	(Pt + Pd)/Sn = 3/1	(Pt,Pd) ₃ Sn	2.47	1.34	0.00	71.24	24.82	0.10	100.35
			2.69	2.91	50.80	19.29	24.00	0.31	
9		bn	1.12	1.08	65.63	13.60	18.86	0.06	99.52
			48.39	12.49	0.00	0.00	0.00	39.11	
		mh	60.88	13.81	0.00	0.00	0.00	24.83	99.60
			25.32	28.39	0.00	0.00	0.00	46.30	
9-1	Pt	(Pt,Cu) ₃ Fe	34.25	33.75	0.00	0.00	0.00	31.60	0.58
9-2	Pt/Sn = 3/1	Pt ₃ Sn	5.08	27.19	67.16	0.00	0.00	0.12	100.94
			2.18	10.24	88.40	0.00	0.00	0.12	
9-3	(Pt + Pd)/Sn = 3/1	(Pt,Pd) ₃ Sn	3.62	2.70	71.79	0.00	21.89	0.00	100.28
			1.36	0.89	82.69	0.00	15.34	0.00	
11		bn	2.70	2.44	51.66	18.90	24.02	0.28	99.84
			1.12	0.90	65.94	13.16	18.66	0.06	
		hc	56.68	6.85	0.00	0.00	0.00	36.47	100.07
			69.94	7.43	0.00	0.00	0.00	22.70	
11-1	Pt	(Pt,Cu) ₃ Fe	24.15	29.87	0.00	0.00	0.00	45.98	99.45
			32.91	35.78	0.00	0.00	0.00	31.61	
			0.67	48.99	0.00	0.00	0.00	50.34	
			0.96	61.95	0.00	0.00	0.00	36.54	
11-2	Pt/Sn = 3/1	Pt ₃ Sn	5.05	27.60	66.72	0.00	0.00	0.64	100.24
			2.16	10.37	87.57	0.00	0.00	0.14	
11-3	Pd + Pt/Sn = 3/1	Pt ₃ (Sn,Fe)	3.42	2.70	71.64	0.00	22.04	0.20	100.90
			1.29	0.90	83.11	0.00	15.56	0.04	
			3.28	7.53	67.00	2.45	19.46	0.29	
			1.27	2.57	80.01	1.59	14.14	0.06	
12		bn	3.64	6.77	58.67	10.96	19.67	0.29	99.64
			1.49	2.44	73.77	7.51	15.05	0.06	
		po	5.57	8.09	46.22	20.46	19.17	0.49	100.32
			2.49	3.18	63.39	15.30	15.99	0.11	
12-1	Pt	Pt ₃ Fe	54.17	7.14	0.00	0.00	0.00	38.69	99.52
			68.10	7.88	0.00	0.00	0.00	24.54	
12-2	Pt/Sn = 3/1	Pt ₃ Sn	2.37	47.59	0.00	0.00	0.00	50.04	101.10
			3.40	59.94	0.00	0.00	0.00	36.18	
12-3	Pd + Pt/Sn = 3/1	PtSn	3.45	29.45	66.65	0.00	0.00	0.45	99.87
			1.48	11.08	87.62	0.00	0.00	0.10	
			3.35	2.70	71.58	0.00	22.09	0.27	
			1.27	0.90	83.25	0.00	15.63	0.05	
12-3		Pt(Sn,Fe)	1.60	2.04	43.94	3.50	47.80	1.11	99.79
			0.68	0.77	57.58	2.50	38.10	0.24	
			2.23	10.37	44.89	3.02	39.37	0.13	
			0.98	3.99	60.37	2.21	32.21	0.03	
			8.44	33.04	42.32	8.33	7.66	0.20	
12-3		(Pt,Pd)(Fe,Cu,Sn)	4.30	14.78	66.11	7.09	7.28	0.05	99.61
			8.66	9.64	49.20	11.90	20.37	0.22	
			3.76	3.84	66.99	8.84	16.87	0.05	

Примечание: cb – кубанит CuFe₂S₉, po – пирротин Fe_{1-x}S, bn – Cu₃FeS₉, mh – моихукит Cu₉Fe₉S₁₆, hc – хейкокит Cu₄Fe₃S₈. Для образцов обозначенных как 7-1 – 7-5, 9-1 – 9-3, 11-1 – 11-3, 12-1 – 12-3 в графе «синтезированные фазы» приводятся только примесные фазы. Основные фазы в этих образцах такие же, как в образце с соответствующим номером, т.е. 7, 9, 11, 12.

(примеси 1–2 мас.%) в продуктах кристаллизации расплавов центральной части системы Cu-Fe-S: 50 ат.% S, Cu/Fe = 1.22–0.25 и 45 ат.% S, Cu/Fe = 1.44–0.38 является кристаллизация собственных фаз. С этим связано отсутствие примесей платины и палладия в Cu-Fe сульфидах. В процессе кристаллизации расплава происходит их вынос к границам зерен кристаллизующихся Cu-Fe сульфидов или в пустоты, трещины и на поверхность образцов.

2. Присутствие олова в области устойчивости Pt-Pd-Fe металлидов: 50 ат.% S, Cu/Fe = 0.25 и 45 ат.% S, $1.44 \geq \text{Cu/Fe} \geq 0.69$ определяет кристаллизацию их Pt-Pd-Sn аналогов. При этом недостаток олова для образования Pt-Pd-Sn фаз компенсируется железом и происходит совместная кристаллизация Pt-Pd-Sn-Fe фаз.

3. Для Pt-Pd-Fe-Sn металлидов, синтезированных непосредственно из расплава совместно с Cu-Fe сульфидами, характерны такие же фазовые взаимоотношения, как и для типичных метакристаллов. Это говорит о том, что фазовые взаимоотношения соответствующих природных минералов не являются однозначным свидетельством образования Pt-Pd-Fe-Sn металлидов после вмещающих их Cu-Fe сульфидов.

Литература

- Барсуков В.П., Дмитриев Л.В.* О верхней мантии Земли как возможном источнике рудного вещества // М.: Геохимия. **1972**. № 12. С. 1459–1461.
- Воган Д., Крейг Дж.* Химия сульфидных минералов // М.: Наука. **1981**. 575 с.
- Генкин А.Д.* Минералы платиновых металлов и их ассоциации в медно-никелевых рудах Норильского месторождения // М.: Наука. **1968**. 106 с.
- Генкин А.Д., Дистлер В.В., Гладышев Г.Д. и др.* Сульфидные медно-никелевые руды Норильских месторождений. М.: Наука. **1981**. 233 с.
- Дистлер В.В., Гроховская Т.Л., Евстигнеева Т.Л. и др.* Петрология сульфидного магматического рудообразования // М.: Наука. **1988**. 232 с.
- Дистлер В.В., Служеникин С.Ф., Кабри Л.Дж. и др.* Платиновые руды Норильских расслоенных интрузивов: соотношение магматического и флюидного концентрирования благородных металлов // Геология рудных месторождений. **1999**. Том 41. № 3. С. 241–265.
- Дистлер В.В., Смирнов А.В., Гроховская Т.Л. и др.* Стратификация, скрытая расслоенность дифференцированных трапповых интрузий и условия образования сульфидного оруденения // Условия образования магматических рудных месторождений. М: Наука. **1979**. С. 211–269.
- Кравченко Т.А.* Экспериментальное исследование роли олова при образовании платино-палладиевых фаз в процессе кристаллизации медно-железистого сульфидного расплава // Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН»: № 1(20). **2002**.
- Кравченко Т.А.* Экспериментальное исследование особенностей кристаллизации Pt-Pd интерметаллидов из Cu-Fe сульфидного расплава // Научно-инф. журнал: «Вестник Отделения наук о земле РАН»: № 1(24). **2006**.
- Кравченко Т.А., Павлюченко В.С., Служеникин С.Ф., Мохов А.В.* Поведение золота и серебра при кристаллизации из расплава фазовых ассоциаций системы Cu-Fe-S с халькопиритом и пирротинном // XV Российское совещание по экспериментальной минералогии. Сыктывкар. **2005**. С. 57–59.
- Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В.* Программный комплекс РМА-89 для количественного рентгеноспектрального микроанализа на микрозонде Camebax Микро // Журн. Аналит. Химии. **1991**. Т. 46. Вып. 1. С. 67–75.
- Некрасов И.Я.* Олово в магматических и постмагматических процессах // М.: Наука. **1984**. 235 с.
- Некрасов И.Я.* Петрология и платиноносность кольцевых щелочно-ультраосновных комплексов // М.: Наука. **1994**. 379 с.
- Cabri L.J.* New Data on Phase Relations in the Cu-Fe-S System // Economic Geology. **1973**. V. 68. P. 443–454.
- Kravchenko T.A., Nigmatulina E.N.* Experimental study of fine-dispersed Au and Ag formation in the crystallization products of Cu-Fe sulfide melt // Inform. bul. of annual seminar of experimental mineralogy, petrology and geochemistry. **2007**. <http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h-dgggms/1-2007/informbul-1-2007>.
- Mihalik P., Hiemsstra S. A. J. P. R. DE Villiers.* Rustenburgite and atokite, two new platinum-group minerals from the Merensky Reef, Bushveld Igneous Complex // Canadian Mineralogist. **1975**. V. 13. P. 146–150.
- Moh G.H.* Tin-containing mineral system I: The Sn-Fe-S-O system and mineral assemblages in ores // Chemie der Erde. **1974**. 33. S. 243–275.