

## Направленная кристаллизация расплава состава $\text{CuFe}_2\text{S}_3$

Е. Ф. Синякова<sup>1</sup>, В. И. Косяков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

[efsin@igm.nsc.ru](mailto:efsin@igm.nsc.ru)

Для выяснения механизма образования кубанита проведена квазиравновесная направленная кристаллизация расплава состава: Fe 33.3, Cu 16.7, S 50.0 ат.%. Полученный образец состоял из трех участков: {пирротиновый твердый раствор (*poss*) / кубанит (*cb*) / *poss* + *cb*?}. Построены кривые, описывающие изменение состава твердого слитка и расплава при кристаллизации, рассчитаны коэффициенты распределения компонентов, определено изменение микроструктуры образца при затвердевании. Полученные данные свидетельствуют о существовании поля кристаллизации кубанита на фазовой диаграмме системы Cu-Fe-S.

*Ключевые слова:* система Cu-Fe-S, кубанит, пирротин, направленная кристаллизация

**Ссылка:** Синякова, Е. Ф., В.И. Косяков (2012), Направленная кристаллизация расплава состава  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ , *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ\_ASEMPG.

### Введение

Кубанит (*cb* –  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ ) является одним из основных минералов массивных рудных тел медно-никелевых месторождений. Он встречается в виде пластинчатых и зернистых включений [Генкин и др., 1981; Дистлер и др., 1998], крупных кристаллов [Середа, 2004] и сплошных поликристаллических агрегатов [Дистлер и др., 1996]. Среди сплошных руд Норильских месторождений встречаются разновидности с относительным содержанием кубанита до 60 – 70% [Генкин и др., 1966; Дистлер, 1994; Дистлер и др., 1998]. В этих рудах кубический кубанит часто встречается в ассоциации с орторомбическим кубанитом или кубическим халькопиритом [Генкин и др., 1966].

Грейгом [Greig et al., 1955] была построена поверхность ликвидуса диаграммы, на которой отсутствует область первичной кристаллизации кубанита из сульфидного расплава. На высокотемпературных изотермических сечениях в средней части диаграммы плавкости системы Cu-Fe-S показана область кристаллизации *iss* и отсутствуют признаки равновесия сульфидного расплава с другими тройными промежуточными фазами [Kullerud et al., 1969; Tsujimura, Kitakaze, 2004]. С другой стороны, в работах [Kullerud, 1963–1964; Dutrizac, 1976] приведены результаты термического анализа  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ , согласно которым это вещество плавится с разложением. В соответствии с этими данными на поверхности ликвидуса системы Cu-Fe-S должна присутствовать область двухфазного равновесия кубанит – жидкость. Отметим также высказывания некоторых геологов о возможности образования кубанита непосредственно из сульфидной магмы [Дистлер и др., 1996; Дистлер и др., 1988]. Это мнение согласуется с цитированными экспериментальными результатами [Kullerud, 1963–1964; Dutrizac, 1976] и противоречит традиционным представлениям о фазовой диаграмме системы Cu-Fe-S [Kosyakov, 2008].

Для ликвидации отмеченного противоречия необходимы дополнительные исследования фазовых соотношений с участием расплава в средней части системы Cu-Fe-S. В настоящей работе для выяснения механизма образования кубанита использован метод направленной кристаллизации, который позволяет определять последовательность и состав фаз, выделяющихся из расплава [Косяков, Синякова, 2005].

### Методика эксперимента

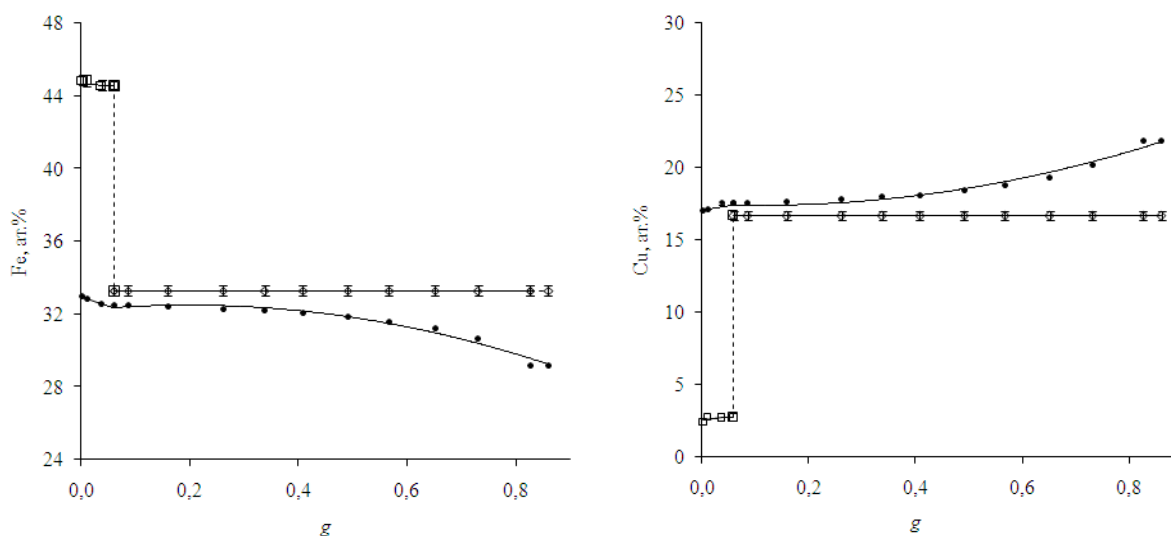
Направленную кристаллизацию расплава состава: Fe 33.3, Cu 16.7, S 50.0 ат.% осуществляли методом Бриджмена, опуская ампулу с гомогенным расплавом из горячей зоны в холодную со скоростью  $2.3 \cdot 10^{-8}$  м/с. Эти условия обеспечивали протекание процесса в квазиравновесном режиме [Косяков, Синякова, 2005]. Полученный образец длиной около 90 и диаметром 7 мм разрезали на 17 частей перпендикулярно продольной оси. Эти фрагменты

## СИНЯКОВА И ДР.: НАПРАВЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РАСПЛАВА

использовали для приготовления аншлифов, которые исследовали методами микроскопического, микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализа. По результатам измерения состава твердого слитка по уравнениям материального баланса компонентов рассчитывали состав расплава в произвольный момент кристаллизации.

### Результаты

**Кривые распределения и коэффициенты распределения компонентов.** Кривые распределения Fe и Cu, отражающие процесс кристаллизации сульфидного расплава до  $g \approx 0.83$ , показаны на рис. 1. Там же изображены кривые изменения состава расплава в процессе кристаллизации. Начальная зона слитка (I) ( $0 \leq g \approx 0.06$ ) образована из пирротинового твердого раствора (*poss*) с примесью меди. Состав расплава при кристаллизации *poss* меняется незначительно от Fe 33.3, Cu 16.7, S 50.0 до Fe 32.5, Cu 17.61, S 49.88 ат.%. Из-за небольшого интервала кристаллизации пирротинового твердого раствора его состав в пределах погрешности постоянен и равен Fe  $44.77 \pm 0.15$ , Cu  $2.65 \pm 0.18$ , S  $52.58 \pm 0.17$  ат.%. В зоне II ( $\sim 0.06 \leq g \leq \sim 0.83$ ) из расплава кристаллизуется кубанит. В точке фазовой реакции, связанной с окончанием кристаллизации *poss* и началом выделения *cb* из расплава траектория изменения состава твердого слитка претерпевает разрыв, а расплава – излом (рис. 1). Переход от одного участка к другому можно интерпретировать как протекание фазовой реакции:  $L + poss \rightarrow cb$ . Состав кубанита (Fe  $33.25 \pm 0.18$ , Cu  $16.64 \pm 0.27$ , S  $50.09 \pm 0.21$  ат.%) в пределах погрешности эксперимента совпадает со стехиометрическим  $CuFe_2S_3$ . В процессе кристаллизации *cb* расплав обедняется железом ( $k_{Fe} = 1.02 \div 1.14$ ) и серой ( $k_S = 1.00 \div 1.02$ ) и обогащается медью ( $k_{Cu} = 0.94 \div 0.78$ ). Процесс кристаллизации кубанита заканчивается, когда состав расплава равен Fe 29.20, Cu 21.88, S 48.92 ат.%. Конечный участок слитка ( $0.83 \leq g < 1$ ) состоял из многофазной смеси, состав и строение которой мы детально не изучали.



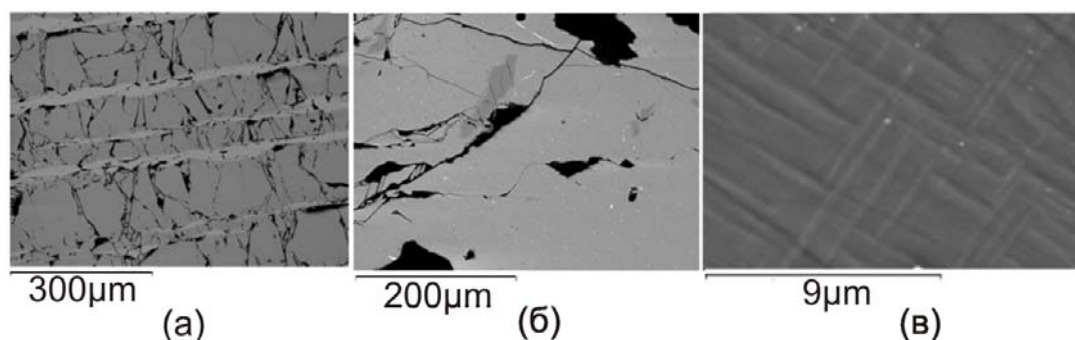
**Рис.1.** Кривые распределения Fe и Cu в образце после направленной кристаллизации. Закрытыми кружками показаны концентрации элементов в расплаве, открытыми квадратами и ромбами – в *poss* и *cb*, соответственно

**Микроскопическое описание образца.** В начальном участке слитка пирротинный твердый раствор присутствует в виде низкотемпературной моноклинной модификации. В матрице *poss* присутствуют пластинчатые включения *cb* (рис. 2а). Состав включений близок к  $Cu_{1.1}Fe_{1.9}S_3$ , т.е. несколько отличается от стехиометрической формулы  $CuFe_2S_3$ . По данным рентгенофазового анализа параметр решетки «а» *cb* такого состава равен  $5.280(3) \text{ \AA}$ , что совпадает с данными для синтетического кубанита [Caye et al., 1988].

На рис. 2b показана кубанитовая матрица с включениями слегка обедненного железом пирротина с примесью 0.4–0.6 ат.%. Cu, которые образовались при частичном распаде первичного  $CuFe_2S_3$ . При этом должна выделяться фаза, близкая по составу к кубаниту, но с меньшим содержанием железа. Рис. 2в показывает, что кубанитовая матрица является двухфазной. Одна из фаз присутствует в виде системы тонких ламелей ( $\leq 1\text{--}2 \mu\text{m}$  шириной и  $4\text{--}8 \mu\text{m}$  длиной), ориентированных под прямым углом друг к другу. Она имеет состав  $Cu_{1.1}Fe_{1.9}S_3$

## СИНЯКОВА И ДР.: НАПРАВЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РАСПЛАВА

и кубическую решетку с параметром  $5.280(3) \text{ \AA}$ . Матричная фаза, в которой размещены ламели, соответствует стехиометрическому кубаниту с параметром  $5.303(3) \text{ \AA}$ .



**Рис.2.** Микроструктура образца после направленной кристаллизации и охлаждения до комнатной температуры. Микрофотографии: (а) зона I ( $g = 0.01$ ) – в серой матрице пирротина светло-серые пластинчатые включения кубанита; (б, в) зона II ( $g = 0.09$ ) – (б) в светло-серой матрице кубанита темно-серые включения пирротина; (в) увеличенное изображение матрицы на рис. (б), демонстрирующее ее неоднородную структуру. Черные фрагменты – трещины и поры в образце.

Результаты работы подтверждают данные Куллеруда [Kullerud, 1963-1964] и Дутризака [Dutrizac, 1976] о возможности кристаллизации кубанита из сульфидного расплава. Это означает, что на фазовой диаграмме системы Cu–Fe–S должна присутствовать область первичной кристаллизации кубанита. Из рис. 1 следует, что она граничит с областью первичной кристаллизации пирротинового твердого раствора. Это свидетельствует о необходимости ревизии диаграммы плавкости системы Cu–Fe–S в области кристаллизации *poss* и *iss*.

Полученные данные подтверждают возможность образования крупнокристаллического кубанита в сульфидных рудах в результате фракционной кристаллизации сульфидного расплава. С другой стороны, присутствие мелких ламеллярных включений кубанита в ассоциации с другими Cu–Fe сульфидными минералами можно объяснить процессами твердофазного распада первичных фаз в результате их охлаждения.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-05-00099-а и программы фундаментальных исследований Отделения наук о Земле РАН № 2.*

### Литература

- Генкин, А. Д., А. А. Филимонова, Т. Н. Шадлун и др. (1966). О кубическом кубаните и кубическом халькопирите, *Геол. рудн. месторожд.*, №1, сс. 41–54.
- Генкин, А. Д., В. В. Дистлер, Г. Д. Гладышев и др. (1981). *Сульфидные медно-никелевые руды Норильских месторождений*. Наука, с. 234.
- Дистлер, В. В. (1994). Платиновая минерализация Норильских месторождений, *Геология и генезис месторождений платиновых металлов*, Ред. Лаверов Н. П., Дистлер В. В. Наука, сс. 7–35.
- Дистлер, В. В., Т. Л. Гроховская, Т. Л. Евстигнеева и др. (1988). *Петрология сульфидного магматического рудообразования*. Наука, с. 230.
- Дистлер, В. В., Э. А. Кулагов, С. Ф. Служеникин, И. П. Лапутина (1996). Закаленные сульфидные твердые растворы в рудах Норильского месторождения, *Геол. рудн. месторожд.*, т. 38, № 1, сс. 41–53.
- Косяков, В. И. (2008). Топологический анализ диаграммы плавкости системы Cu–Fe–S, *Журнал неорган. химии*, т. 53, №6, сс. 1020–1026.
- Косяков, В. И., Е. Ф. Синякова (2005). Направленная кристаллизация железо-никелевых сульфидных расплавов в области образования моносульфидного твердого раствора, *Геохимия*, №4, сс. 415–428.
- Середа, Е. В. (2004). Эталонная коллекция образцов пород, руд и минералов, *Сб. науч. трудов Природные ресурсы Таймыра под редакцией Симонова О.Н.*, Дудинка, вып. 2, сс. 306–309.

## СИНЯКОВА И ДР.: НАПРАВЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РАСПЛАВА

Caye, R., B. Cervelle, F. Cesbron et al. (1988). Isocubanite, a new definition of the cubic polymorph of cubanite  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ , *Mineral. Magazine*, vol. 52, pp. 509–514.

Dutrizac, J. E. (1976). Reactions in cubanite and chalcopyrite, *Canad. Mineral.*, vol. 14, pp. 172–181.

Greig, J. W., E. Jensen, H. E. Mervin (1955). The system Cu-Fe-S, *Carnegie Inst. Washington Year Book*, vol. 54, pp. 129–134.

Kullerud, G. (1963-1964). The Cu-Fe-S system, *Carnegie Inst. Washington Year Book* 63, pp. 200–202.

Kullerud, G., R. A. Yund, G. H. Moh (1969). Phase relations in the Cu-Fe-S, Cu-Ni-S and Fe-Ni-S systems, *Econ. Geol. Monograph.*, vol. 4, pp. 323–343.

Tsujimura, T., A. Kitakaze (2004). New phase relation in the Cu-Fe-S system at 800 °C; constraint of fractional crystallization of a sulfide liquid, *N. Jb. Miner. Mh.*, vol. 10, pp. 433–444.