

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗОНАЛЬНОСТИ МАССИВНЫХ СУЛЬФИДНЫХ РУД В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ CU-FE-S

**Калугин В.М.\*\*\*, Латыпов Р.М.\***

*\*Университет г. Оулу, Финляндия*

*e-mail: valery.kalugin@oulu.fi, rais.latyrov@oulu.fi*

*\*\*Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия*

## THEORETICAL MODELLING OF ZONING OF MASSIVE SULFIDE ORES IN THE TERNARY SYSTEM CU-FE-S

**Kalugin V.M.\*\*\*, Latypov R.M.\***

*\*Oulu University, Oulu, Finland*

*e-mail: valery.kalugin@oulu.fi, rais.latyrov@oulu.fi*

*\*\*Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia*

We have carried out a theoretical analysis of crystallization trends of mss-saturated sulfide liquids in the ternary system Cu-Fe-S to get clues to origin of compositional zoning in natural massive sulfide ores associated with mafic-ultramafic intrusions. Four major crystallization sequences have been identified: (1) mss – mss+Fe – mss +Fe+bnss; (2) mss – mss+bnss – mss+bnss+Fe; (3) mss – mss+bnss – mss+bnss+iss – iss±mss – iss+mss – lower temperature sulfide assemblages; (4) mss – lower temperature sulfide assemblages. One interesting finding of our analysis is that the cotectic assemblage mss+bnss that is so common for these theoretical trends is almost absent from massive sulfide ores associated with Noril'sk-type intrusions. One possible explanation for this puzzle is that the appearance of a primary field of magnetite, which is commonly found with sulfide ores, may lead to shrinking of the primary field of crystallization of bnss, causing the disappearance of the cotectic surface mss+bnss+L.

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из проблем массивных сульфидных руд, ассоциирующих с мафит-ультрамафитовыми интрузивами, является формирование различных типов зональности с широкими вариациями их минерального состава [2, 5, 6, 9, 10, 11]. Смена минеральных ассоциаций обычно связана с изменениями состава сульфидной жидкости в процессе фракционной кристаллизации и последующим преобразованием минералов в субсолидусной области [4]. Целью данной работы было теоретическое моделирование зональности массивных сульфидных руд в тройной системе Cu-Fe-S. Для моделирования использовались фазовые диаграммы граничных бинарных систем, изотермические сечения системы Cu-Fe-S [8], данные о поверхности ликвидуса [7] и представления о топологии диаграммы плавкости системы Cu-Fe-S [3]. При моделировании рассматривались только процессы кристаллизации из расплава, происходящие при температурах выше 800°C. Субсолидусные преобразования минералов не учитывались.

### ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для прослеживания путей кристаллизации на фазовой диаграмме необходимо знать исходный состав расплава. Большинство исследователей полагает, что природные сульфидные жидкости характеризовались незначительными концентрациями меди и были близки по составу к моносульфидному твердому раствору (mss). Это подтверждается тем, что в большинстве случаев пирротин является основной минеральной фазой массивных сульфидных руд. Гораздо реже встречаются руды с преобладанием минералов меди. Их появление обычно связывают с отделением богатых медью остаточных сульфидных жидкостей от закристаллизованного mss. Процесс их кристаллизации не требует отдельного рассмотрения, поскольку он полностью соответствует заключительному этапу кристаллизации исходных расплавов.

Для сульфидных жидкостей, валовые составы которых попадают в поле первичной кристаллизации mss, можно выделить 4 различных тренда (рис. 1), которые приводят к кристаллизации следующих минеральных ассоциаций:

(1)  $mss - mss+Fe - mss+Fe+bnss$ ;

(2)  $mss - mss+bnss - mss+bnss+Fe$ ;

(3)  $mss - mss+bnss - mss+bnss+iss - iss+mss - iss+mss$  – низкотемпературные минеральные ассоциации (ниже 800°C);

(4)  $mss$  – низкотемпературные минеральные ассоциации (ниже 800°C).

( $mss$  – моносльфидный твердый раствор,  $iss$  – промежуточный твердый раствор,  $bnss$  – борнитовый твердый раствор).

Кристаллизация сульфидных расплавов по трендам 1 и 2 заканчивается в эвтектике  $mss+bnss+Fe+L$  при 912°C [7]. Эволюция состава расплава по трендам 3 и 4 происходит по направлению к низкотемпературной эвтектике ковелин-пирит-сера [3], которая располагается вблизи вершины S и не может быть показана в масштабе рис. 1. На пути к этой эвтектике имеют место несколько перитектических реакций с участием  $mss$ ,  $iss$ ,  $bnss$ , пирита и ковелина [3], которые происходят при температуре ниже 800°C и в данной работе не рассматриваются.

Тренд 1. На первом этапе кристаллизуется  $mss$ , за ним следует котектическая кристаллизация  $mss+Fe$  вплоть до достижения эвтектики  $mss+bnss+Fe+L$  (Cu:Fe:S=22:49:29, мас. %). Поскольку в природных сульфидных жидкостях всегда присутствует кислород, то на втором этапе возможна кристаллизация пирротина совместно с магнетитом, к которым в эвтектике присоединяется  $bnss$ . Максимальная концентрация меди в кумулате и жидкости достигается лишь в эвтектике (22 мас.%). Кристаллизации по трендам 1 и 2 происходит в температурном интервале 1190-912°C.

Тренд 2. На первом этапе кристаллизуется  $mss$ , затем происходит котектическая кристаллизация  $mss+bnss$  вплоть до достижения эвтектики  $mss+bnss+Fe+L$ . Этот случай интересен совместной кристаллизацией  $bnss$  и  $mss$ . При достижении этой котектики содержание меди в жидкости может составлять 30 мас. %. Максимальное содержание меди в кумулате (44 мас. %) достигается в предэвтектическом состоянии. Теоретически, если валовый состав системы попадает непосредственно на котектику  $mss+bnss+L$ , то ассоциацией  $mss+bnss$  может быть сложено до 100% разреза. Однако для большинства сульфидных жидкостей, из которых формируются природные массивные руды, характерны невысокие содержания меди. Для исходной сульфидной жидкости с содержанием меди около 5 мас. %, максимальное количество котектической ассоциации  $mss+bnss$  составляет всего лишь 9 мас. %. Оставшаяся часть приходится на  $mss$  (83 мас. %) и эвтектическую ассоциацию  $mss+bnss+Fe$  (8 мас. %).

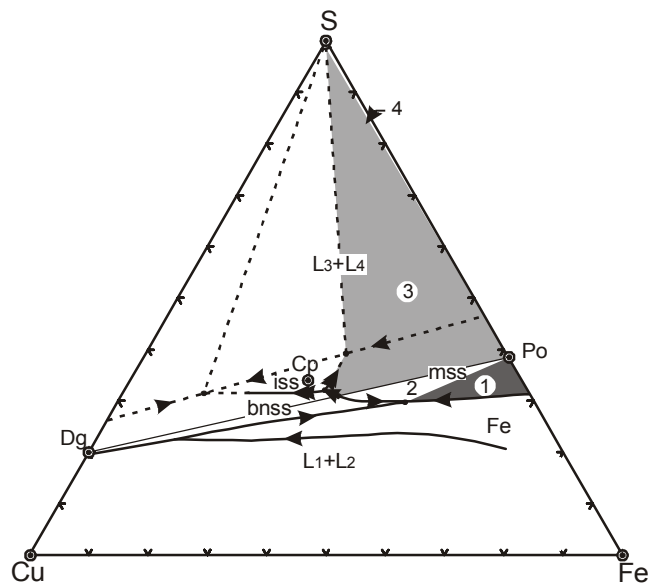
Тренд 3. Это наиболее сложный случай. На первом этапе кристаллизуется  $mss$ , затем котектическая ассоциация  $mss+bnss$ . Кристаллизация этой ассоциации происходит в очень узком температурном интервале ~975-950°C пока не достигается инвариантная точка  $bnss+mss+iss+L$ . Условием выхода из этой точки является исчезновение одной из фаз. В данном случае происходит реакция  $bnss$  с расплавом с появлением  $iss$ , в результате которой должен исчезнуть  $bnss$ . Далее кристаллизация будет продолжаться вдоль линии  $mss+iss+L$ . Положение небольшого участка кривой  $mss+iss+L$ , примыкающего к перитектической точке [7], позволяет предполагать, что эта линия имеет реакционную природу, по крайней мере, при температурах 950-940°C. Это означает, что в процессе кристаллизации на этом участке выделение  $iss$  будет сопровождаться растворением  $mss$ . Однако данная кривая является реакционной лишь вблизи перитектической точки. Ее наклон меняется по мере увеличения содержания серы в расплаве. После достижения области жидкостной несмесимости (<900°C) кривая  $iss+mss$  имеет котектическую природу и характеризуется совместной кристаллизацией  $iss$  и  $mss$ , которая продолжается вплоть до 800°C. При этом доля  $mss$  в минеральной ассоциации  $iss+mss$  остается незначительной и составляет менее 10 мас. %. Таким образом, несмотря на сложность процесса кристаллизации, в разрезе массивных сульфидных руд, соответствующих тренду 3, может наблюдаться простая смена минеральных ассоциаций:  $mss - (iss+mss)$ . Наличие всей последовательности минеральных ассоциаций возможно лишь в случае идеального фракционирования, когда продукты кристаллизации выводятся из соприкосновения с остаточным расплавом. Для случая 3 максимальная концентрация меди в расплаве после кристаллизации  $mss$  составляет 32 мас. %, при достижении перитектической точки с  $iss$  – 35 мас. %. Хотя точные данные о составе  $iss$ , который кристаллизуется в перитектической точке, отсутствуют, исходя из имеющихся экспериментальных данных [7, 8] можно допустить, что его состав будет близок к составу жидкости в этой точке. Тогда максимальная концентрация

меди в кумулате будет достигаться во время кристаллизации *iss* и составлять около 35 мас. %. Процесс кристаллизации без учета низкотемпературных сульфидных ассоциаций происходит в температурном интервале от 1190 до 800°C.

**Тренд 4.** Этот тренд отвечает кристаллизации сульфидных жидкостей, составы которых находятся вблизи линии Po-S. На первом этапе до температуры 743°C кристаллизуется *mss*. При температурах ниже 743°C будет происходить реакция *mss* с жидкостью с образованием пирита. Дальнейшее понижение температуры приведет к появлению *iss*, ковелина и серы. Данная низкотемпературная минеральная ассоциация не имеет существенного значения при формировании зональности массивных сульфидных руд.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение теоретических ассоциаций, полученных в результате моделирования, с данными о минеральных ассоциациях в разрезах массивных сульфидных руд Норильских интрузий, позволило выявить следующие интересные особенности. Большинство массивных сульфидных руд представлены халькопирит-пирротиновыми разностями ( $\pm$  троилит,  $\pm$  кубанит,  $\pm$  моихукит,  $\pm$  талнахит), которые являются результатом кристаллизации *mss*+*iss*. Зональность таких руд хорошо согласуется с 3 трендом кристаллизации. Минеральная ассоциация борнита с пирротинном в массивных рудах крайне редка. Это свидетельствует о том, что тренды кристаллизации 1 и 2, которые приводят к появлению ассоциации *mss*+*bnss* в природе, по-видимому, не реализуются. Поскольку нет оснований считать, что валовые составы сульфидной жидкости не попадают в соответствующие области поля *mss* (сектора 1 и 2 на рис. 1), необходимо найти объяснение этому явлению. Одной из причин отсутствия борнита в ассоциации с пирротинном может быть отсутствие соответствующей котектики в природных условиях. Массивные сульфидные руды кристаллизуются в условиях значительной активности кислорода, о чем свидетельствует повсеместное развитие в Норильских рудах магнетита [1] вместо самородного железа. Возможно, что появление поля кристаллизации магнетита может существенно изменить топологию диаграммы состояния изучаемой системы и привести к исчезновению поверхности совместной кристаллизации *mss* и *bnss*. Данное предположение требует экспериментальной проверки.



**Рис. 1. Топология центральной части тройной системы Cu-Fe-S.**

Цифрами и заливкой показаны области начальных составов сульфидной жидкости, для которых реализуются 4 различных тренда кристаллизации (см. текст). *mss* – моносulfидный твердый раствор, *bnss* – борнитовый твердый раствор, *iss* – промежуточный твердый раствор,  $L_1+L_2$  и  $L_3+L_4$  – области жидкостной несмешиваемости. Po – пирротин, Cp – халькопирит, Dg – дигенит. Сплошными линиями показаны пограничные кривые по экспериментальным данным [7], пунктиром – предполагаемые пограничные кривые [3]. Одинарными стрелками показано направление понижения температуры вдоль котектических кривых, двойными стрелками – вдоль перитектических кривых.

#### ВЫВОДЫ

Анализ фазовой диаграммы системы Cu-Fe-S позволил выявить 4 различных тренда кристаллизации сульфидной жидкости, представляющие интерес для понимания природы зональности массивных сульфидных руд. Сравнение полученных данных и природных разрезов наводит на мысль о том, что существенное влияние на смену минеральных ассоциаций в сульфидных рудах может оказывать кислород, присутствие которого приводит к появлению поля кристаллизации магнетита. Можно предположить, что появление магнетита является причиной сокращения поля кристаллизации борнитового твердого раствора, что приводит к исчезновению ассоци-

ации mss+bnss. Полученные результаты можно применять для анализа зональности массивных сульфидных руд с незначительными концентрациями никеля. Для более корректного сравнения модельных и природных данных необходимо провести аналогичный анализ трендов кристаллизации в четверной системе Cu-Fe-Ni-S.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Генкин А.Д. и др. Сульфидные медно-никелевые руды норильских месторождений. М.: Наука, 1981. М.: Наука, 1981. 234 с.
2. Дистлер В.В. и др. Зональность медно-никелевых руд Талнахского и Октябрьского месторождений // Геология рудных месторождений. 1975. № 2. С. 16-26.
3. Косяков В.И. Топологический анализ диаграммы плавкости системы Cu-Fe-S // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53. № 4. С. 1020-1026.
4. Barnes S.-J., Zientek M.L., Severson M.J. Ni, Cu, Au and platinum-group element contents of sulphides associated with intraplate magmatism: a synthesis // Can. J. Earth Sci. V. 34. P. 337-351.
5. Barnes S.J. Komatiites and nickel sulfide ores of the Black Swan area, Yilgarn Craton, Western Australia. 4. Platinum group element distribution in the ores, and genetic implications // Mineralium Deposita. 2004. V. 39. P. 752-765.
6. Distler V.V. Platinum mineralization of the Noril'sk deposits // Ontario Geol. Surv. Spec. Publ. V. 5. Proceedings of the Sudbury – Noril'sk Symposium. 1994. P. 243-260.
7. Greig J.W., Jensen E., Merwin H.E. The system Cu-Fe-S // Carnegie Inst. Wash. Year Book, 54. 1955. P. 129-134.
8. Kullerud G., Yund R.A., Moh G.H. Phase relations in the Cu-Fe-S, Cu-Ni-S, and Fe-Ni-S systems // Econ. Geol. Monogr. 1969. V. 4. P. 323-343.
9. Naldrett A.J. Magmatic sulfide deposits. New York.: Clarendon Press. 1989. 186 p.
10. Naldrett A.J. et al. The composition of the Ni-Cu ores of the Oktyabr'sky deposit, Noril'sk region // Ontario Geol. Surv. Spec. Publ. Vol. 5. Proceedings of the Sudbury – Noril'sk Symposium. 1994. P. 357-371.
11. Torgashin A.S. Geology of the massive and copper ores of the western part of the Oktyabr'sky deposit // Ontario Geol. Surv. Spec. Publ. V. 5. Proceedings of the Sudbury – Noril'sk Symposium. 1994. P. 231-242.

### **БЛАГОРОДНОМЕТАЛЛЬНАЯ И НИКЕЛЕВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ХРОМИТАХ ОСПА-КИТОЙСКОГО РАЙОНА (ВОСТОЧНЫЙ САЯН)**

**Киселева О.Н., Жмодик С.М., Агафонов Л.В.**

*Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия  
e-mail: ok@gorodok.net; zhmodik@uiggm.nsc.ru; agafonov@uiggm.nsc.ru*

### **THE PRECIOUS AND NICKEL MINERALIZATION IN CHROMITE OSPA-KITOY REGION (EAST SAYAN)**

**Kiseleva O.N., Zhmodik S.M., Agafonov L.V.**

*Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia  
e-mail: ok@gorodok.net; zhmodik@uiggm.nsc.ru; agafonov@uiggm.nsc.ru*

Two geochemical types of precious mineralization have been found in platinum-bearing chromitites of ophiolite association Ospa-Kitoy region (Eastern Sayan, Russia). Ru-Ir-Os geochemical type is the most widespread type of PGE mineralization in chromites. It has high concentration of refractory PGE and the increased concentrations of Pt and Ag. Chondrit-normalized PGE patterns have negative trend, what is characteristic for chromite ores of mantle peridotities. Here PGE-mineralization is presented by Ru-Ir-Os solid solutions and sulphides, sulphoarsenides these metals. The second type is presented by chromites with Pt-Pd-Au mineralization [4]. Distribution of PGE and Au have V-patterns shape profiles of chondritic-normalized relations. Platinum mineralization is presented by Pt-Cu and Pt-Fe-Ni minerals and native gold. Carried on mineralogy-geochemical study of ophiolites association of Ospa-Kotoy region attest about significant transformation of rock that resulted in forming in chromities at least two type platinum mineralization: Ru-Ir-Os ( $\pm$ Au) and Pt-Pd-Au. Inclusions of izoferroplati-