

УДК 550.4+541.123.3+549.3

**ОБРАЗОВАНИЕ КАПЛЕВИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ НА ОСНОВЕ
Pt, Pd, Au, Ag, Bi, Sb, Te, As ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ПРОМЕЖУТОЧНОГО ТВЁРДОГО РАСТВОРА В СИСТЕМЕ Cu–Fe–Ni–S
Е. Ф. Синякова^{1,*}, В. И. Косяков², член-корреспондент РАН Н. А. Горячев^{3,4}**

Поступило 18.04.2019 г.

Изучены фазовый и химический составы каплевидных включений в направленно-закристаллизованном промежуточном твёрдом растворе. Состав исходного расплава (в мол.%): Fe 31,79; Cu 15,94; Ni 1,70; S 50,20; Sn 0,05; As 0,04; Pt, Pd, Rh, Ru, Ag, Au, Se, Te, Bi, Sb по 0,03. Экспериментальные данные свидетельствуют об одновременном выделении двух типов жидкостей при охлаждении исходного сульфидного расплава. Одна из них образуется в подсистеме (Pd, Au, Ag)–(Bi, Sb, Te), а вторая — в подсистеме Cu–(S, Bi, Sb, Te). При затвердевании этих жидкостей образовались включения, которые мы разделили на четыре класса. Класс I имеет эвтектикоподобную структуру с матрицей из твёрдого раствора Pd(Bi,Sb) × Te_{1-x} и кристаллитами Au с примесями Ag, Cu, Pd. Класс II образован из сульфосолей с включениями Bi и Au. К классу III отнесены включения сперрилита Pt(As,S)₂. Класс IV образуют составные включения из фрагментов классов I–III. Описанный в работе эксперимент показал более сложное поведение благородных металлов и металлоидных примесей при кристаллизации сложных сульфидно-металлоидных расплавов по сравнению с ранее описанными данными изотермических экспериментов.

Ключевые слова: фракционная кристаллизация, система Cu–Fe–Ni–S, ЭПГ, Au, Ag, металлоидные примеси, каплевидные включения.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5652489170-74>

В матрице основных сульфидных минералов норильских магматогенных ЭПГ–Cu–Ni-месторождений известно большое разнообразие включений, которые содержат основное количество примесных элементов (ЭПГ, Ag, Au, Bi, Te и др.). Эти полифазные включения существенно различаются формой, средним составом и набором входящих в них фаз. Подобные включения обнаружены в синтетических образцах, полученных длительным отжигом и закалкой [1, 2], или в слитках, полученных направленной кристаллизацией расплавов, имитирующих состав различных типов массивных сульфидных руд [3–5]. Однако количество опубликованных экспериментальных данных и геохимических наблюдений

недостаточно для построения системной картины процесса их образования при направленной кристаллизации расплава и последующем охлаждении слитка. Мы провели направленную кристаллизацию расплава состава (в мол.%): Fe 31,79; Cu 15,94; Ni 1,70; S 50,20; Sn 0,05; As 0,04; Pt, Pd, Rh, Ru, Ag, Au, Se, Te, Bi, Sb по 0,03 в квазиравновесных условиях в закрытой системе. Вначале смесь элементов сплавляли в запаянной кварцевой ампуле. Приготовление образца и его направленную кристаллизацию провели по методике, описанной в работе [5]. Температура в нижнем конце кварцевого контейнера в начале кристаллизации образца была 1025 °С, в конце кристаллизации 825 °С. После окончания кристаллизации ампулу охлаждали на воздухе со средней скоростью ~100 град/мин.

Полученный слиток длиной ~120 мм и диаметром ~8 мм разрезали перпендикулярно продольной оси на 19 шайб. Семнадцать фрагментов использовали для приготовления аншлифов, которые исследовали методами микроскопического, химического и рентгенофазового анализов. Измерение среднего химического состава слитка и локального состава главных рудообразующих сульфидов и примесных микрофаз выполнено с использованием энерго-дисперсионной спектроскопии (SEM-EDS) на микроскопе высокого разрешения MIRA 3 LMU (“Tescan Orsay Holding”),

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск

² Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск

³ Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Иркутск

⁴ Северо-Восточный комплексный
научно-исследовательский институт им. Н.А. Шило
Дальневосточного отделения Российской Академии наук,
Магадан

*E-mail: efsin@igm.nsc.ru

Таблица 1. Средний химический состав включений (в мол.%)

Класс	Fe	Ni	Cu	Au	Ag	Pt	Pd	Bi	Sb	Te	As	Se	S
I	0,41	5,86	1,75	18,75	8,32	0	25,24	11,26	14,35	13,37	0,69	0	0
II	5,21	3,27	27,48	1,75	2,77	0	0	11,56	7,51	1,92	0,39	1,87	36,27
III	2,41	1,59	3,16	0	0	27,07	1,5	0	1,6	0,45	45,37	0	16,85
IVa	4,84	1,61	21,62	2,89	2,76	0	10,92	8,41	11,85	5,36	0	0,85	28,89
IVб	2,66	3,77	3,22	8,13	5,57	9,6	12,33	4,78	3,46	14,99	20,88	0,55	10,06

оснащённом системами микроанализа INCA Energy 450+ X-Max 80 и INCA Wave 500 (“Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd”) в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (аналитик Н.С. Карманов). При анализе использовали *K*-серии (S, Fe, Cu, Ni) и *L*-серии (Pt, Pd, Rh, Ru, Au, Ag, As, Te, Se, Bi, Sb, Sn) рентгеновского излучения. В качестве эталонов использовали FeS₂ (на S), PbTe (на Te), PtAs₂ (на As), чистые элементы Fe, Ni, Cu, Se, Ru, Rh, Pd, Ag, Sn, Sb, Pt, Au, Bi. Фазы размером менее 5 мкм анализировали точечным зондом, более крупные фазы анализировали в режиме малого растра с размером сканируемого участка до 100 мкм². Измерения проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе электронного пучка 1,5 нА, времени накопления спектров 30 с. При данных условиях анализа нижняя граница определяемых концентраций для Pt, Au, Bi составляла 0,4–0,5 мас.%, а для остальных элементов — 0,1–0,2 мас.%. Погрешность определения основных компонентов при этом не превышала 1–1,5 отн.%, а минорных 2–5 отн.%. Установлено, что образец состоит из пяти первичных зон, отделённых друг от друга резкими границами. Состав слитка в зоне III (0,32 ≤ g ≤ 0,87) изменялся от Fe_{27,62}Ni_{1,65}Cu_{20,90}S_{49,83} до Fe_{28,57}Ni_{1,52}Cu_{20,26}S_{49,65}. Эта зона образована из разновидности промежуточного твёрдого раствора *iss*₁. В матрице *iss*₁ присутствовали разнообразные включения, в том числе каплевидной формы (табл. 1). В результате охлаждения жидких включений они распались на совокупность кристаллических фаз (табл. 2).

По первичному составу металлоидной жидкости, микроструктуре и минеральным продуктам распада все включения, присутствующие в матрице *iss*₁, разделены на четыре класса. Нами было изучено 164 включения, из которых 34 мы отнесли к классу I, 12 — к классу II, 53 — к классу III и 65 — к классу IV (из них 40 — к классу IVa и 25 — к классу IVб). На рис. 1 показаны по одному примеру таких включений классов I–III и два примера включений класса IV.

По первичному составу металлоидной жидкости, микроструктуре и минеральным продуктам распада все включения, присутствующие в матрице *iss*₁, разделены на четыре класса. Нами было изучено 164 включения, из которых 34 мы отнесли к классу I, 12 — к классу II, 53 — к классу III и 65 — к классу IV (из них 40 — к классу IVa и 25 — к классу IVб). На рис. 1 показаны по одному примеру таких включений классов I–III и два примера включений класса IV.

Большое количество каплевидных включений, присутствующих в матрице *iss*₁, обусловлено высо-

котемпературным расщеплением исходного сульфидного расплава с выделением по крайней мере двух жидких фаз. В соответствии с табл. 1 одна из них образуется в подсистеме (Pd, Au, Ag)–(Bi, Sb, Te), а вторая — в подсистеме Cu–(S, Bi, Sb, Te). В литературе нам не удалось найти упоминание об этих типах расщепления. Необходимо отметить, что в первой подсистеме решающую роль в образовании жидкости играют благородные металлы, а во второй — медь. По данным проведённых нами ДТА-экспериментов температуры начала и окончания кристаллизации *iss*₁ равны 953 и 920 °С соответственно. Известно большое количество бинарных и тройных систем с участием металлических и металлоидных компонентов, в которых наблюдается расслоение расплава. Например, в системе Ag–Te вершина купола расщепления расплава на жидкости, обогатённые металлом и теллуром, соответствует ~1130 °С. Кристаллизация заканчивается при

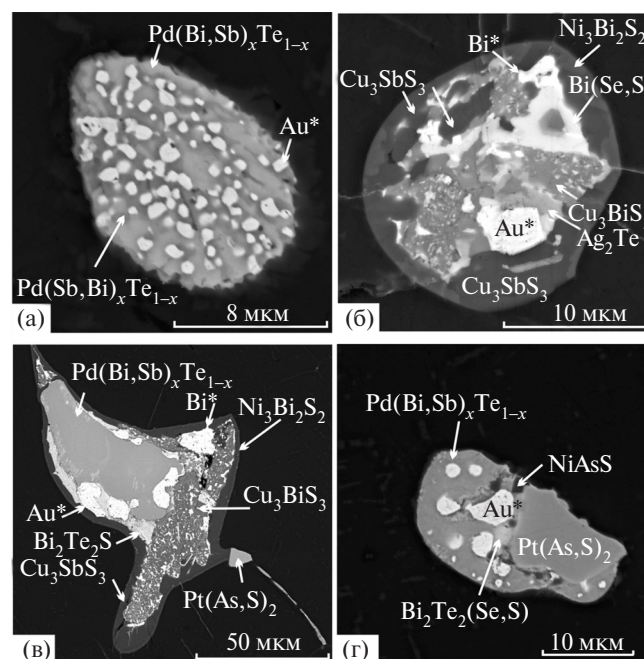


Рис. 1. Характерная микроструктура включений четырёх классов в матрице промежуточного твёрдого раствора *iss*₁. а — I при g = 0,46; б — II при g = 0,47; в — III (зерно Pt(As,S)₂) и IVa при g = 0,38; г — IVб при g = 0,38. Микрофотографии получены в обратных электронах.

Таблица 2. Химический состав фаз во включениях

Минерал	Идеальная формула	Сумма	Химический состав												
			Fe	Ni	Cu	Au	Ag	Pt	Pd	Bi	Sb	Te	As	Se	S
Тип I															
Pd–Bi–Sb–Te ¹	Pd(Bi,Sb) _x Te _{1-x}	103,88	0,72	0,94	1,03	6,26	1,28	1,28	24,81	32,39	10,76	24,1	0,31	0	0
			1,69	2,09	2,12	4,16	1,55	0,86	30,49	20,26	11,55	24,69	0,54	0	0
Pd–Sb–Bi–Te ¹	Pd(Sb,Bi) _x Te _{1-x}	98,47	1,03	1,76	1,14	12,85	2,5	0	29,04	18,37	23,79	7,99	0	0	0
			2,38	3,88	2,32	8,43	3	0	35,28	11,36	25,26	8,09	0	0	0
Сплав на основе Au	Au*	98,64	0	0	1,58	84,07	9,73	0	3,26	0	0	0	0	0	0
			0	0	4,34	74,57	15,75	0	5,34	0	0	0	0	0	0
Тип II															
Сплав на основе Au	Au*	96,28	0	0	1,52	84,05	10,71	0	0	0	0	0	0	0	0
					4,35	77,60	18,05								
Гессит	Ag ₂ Te	101,07	1,09	0	3,24	0	51,76	0	0	11,38	0	28,34	0	3,51	1,77
			2,11	0	5,5	0	51,79	0	0	5,88	0	23,97	0	4,8	5,96
Невскит	Bi(Se,S)	106,7	1,28	0,69	2,74	1,36	0,55	2,58	0	73,22	1,37	13,86	0,53	6,1	2,41
			3,13	1,6	5,88	0,94	0,7	1,8	0	47,81	1,54	14,82	0,97	10,54	10,26
Висмут	Bi	101,96	1,49	0,27	3,49	1,23	0	0	0	93,19	1,19	0,65	0	0,45	
			4,77	0,81	9,82	1,12				79,80	1,75	0,92		1,02	
Виттихенит	Cu ₃ BiS ₃	99,75	1,39	0	36,5	0	2,07	0	0	37,06	2,35	0,86	0	2,25	17,26
			1,79	0	41,36	0	1,38	0	0	12,77	1,39	0,49	0	2,05	38,77
Виттихенит ²	Cu ₃ BiS ₃	100,72	2,26	0,24	29,94	0	0,82	0	0	39,49	9,12	1,15	0	2,09	15,61
			3,09	0,31	35,98	0	0,58	0	0	14,43	5,72	0,69	0	2,02	37,18
Стибио-витте-хенит	Cu ₃ SbS ₃	99,52	6,85	0,63	37,09	0	0,43	0	0	4,23	25,58	0	0,56	0,42	23,72
			7,2	0,63	34,25	0	0,23	0	0	1,19	12,33	0	0,44	0,31	43,42
Паркерит	Ni ₃ Bi ₂ S ₂	101,94	8,12	33,05	8,73	0	0,8	0	0	11,11	19,43	0	0,31	0,31	20,09
			8,55	33,11	8,08	0	0,44	0	0	3,13	9,38	0	0,24	0,23	36,85
Тип III															
Сперрилит	Pt(As,S) _{2-x}	102,61	1,37	0,95	2,05	0	0	53,86	1,63	0	1,99	0,58	34,67	0	5,51
			2,41	1,59	3,16	0	0	27,07	2,41	0	1,6	0,45	45,37	0	16,85
Тип IVa															
Висмут	Bi	101,42	0,36	0	1,31	1,55	0	1,8	0,4	96,02	0	0	0	0	0
			1,27	0	4,06	1,55	0	1,82	0,74	90,56	0	0	0	0	0
Стибио-виттихенит	Cu ₃ SbS ₃	98,5	6,37	0,38	36,94	0	0	0	0	3,59	26,05	0	1,06	0,34	23,78
			6,74	0,38	34,33	0	0	0	0	1,01	12,64	0	0,84	0,25	43,81
Сплав на основе Au	Au*	97,77		0	0,92	90,23	6,62	0	0	0	0	0	0	0	0
				0	2,71	85,80	11,49	0	0	0	0	0	0	0	0
Pd–Sb–Bi–Te ¹	Pd(Sb,Bi) _x Te _{1-x}	103,44	0	0,45	0	1,89	0	0	40,57	8,84	30,57	20,7	0,41	0	0
			0	0,89	0	1,12	0	0	0	4,92	29,21	18,87	0,64	0	0
Тетрадимит	Bi ₂ Te ₂ S	100,34	0,73	0,21	2,53	0	4,78	0	0	54,22	1,26	30,59	0	1,17	4,85
			1,68	0,46	5,13	0	5,71	0	0	33,42	1,33	30,88	0	1,91	19,48
Виттихенит	Cu ₃ BiS ₃	98,17	0,23	0	39,63	0	0,35	0	0	29,28	8,05	0	0	1,51	18,57
			0,29	0	43,28	0	0,23	0	0	9,72	4,59	0	0	1,33	40,2
Виттихенит ²	Cu ₃ (Bi,Sb)S ₃	103,11	0,19	0	30,05	1,63	0,63	1,42	0	41,04	8,18	2,19	0	2,27	15,52
			0,26	0	36,62	0,64	0,45	0,56	0	15,21	5,2	1,33	0	2,23	37,49
Паркерит	Ni ₃ Bi ₂ S ₂	100,67	1,02	25,19	1,39	1,33	1,08	0	0	59,38	0,93	1,31	0	0	9,02
			1,71	40,13	2,05	0,63	0,94	0	0	26,57	0,71	0,96	0	0	26,31
Тип IVb															
Pd–Sb–Bi–Te ¹	Pd(Bi,Sb) _x Te _{1-x}	102,67	0,64	2,64	0,85	1,58	1	0	29,57	15,04	8,33	42,57	0,44	0	0
			1,36	5,32	1,58	0,95	1,1	0	32,89	8,52	8,1	39,49	0,7	0	0
Сплав на основе Au	Au*	99,88	0	0	1,47	91,73	6,68	0	0	0	0	0	0	0	0
			0	0	4,20	84,55	11,25	0	0	0	0	0	0	0	0
Тетрадимит	BiTe(Se,S)	98,37	0,68	0	2,13	2,09	1,82	0	1,22	51,39	0,56	29,17	0	6,74	2,56
			1,67	0	4,6	1,46	2,31	0	1,57	33,73	0,63	31,36	0	11,71	10,95
Сперрилит	Pt(As,S) _{2-x}	102,98	1,21	0,89	1,96	0	0	54,78	0,49	2,17	0,77	0,52	31,65	0	8,54
			2,03	1,42	2,90	0	0	26,43	0,44	0,98	0,60	0,38	39,76	0	25,06

Примечание. Для каждой фазы состав, выраженный в мас.%, находится в первой строке, в ат.% — во второй строке. Содержание примесей Rh, Ru, Sn в микрофазах ниже предела обнаружения.¹ — котульскит-соболевскитовый твёрдый раствор,² — твёрдый раствор на основе Cu₃BiS₃.

температуре солидуса 870 °С [7]. Эти данные показывают, что образование капель не связано с процессом кристаллизации. Можно предположить, что в рассмотренной нами системе капли двух жидкостей возникают внутри сульфидного расплава, а затем захватываются кристаллической сульфидной матрицей и впоследствии затвердевают. Роль “деталей”, из которых образованы включения, играют благородные металлы и их соединения (класс I), сульфосоли (класс II), а также сперрилит, легированный основными элементами, присутствующими в системе (класс III). Рассмотрим более детально поведение отдельных микроминералов благородных металлов.

Соболевскит-котульскитовый твёрдый раствор Pd(Bi,Sb)_xTe_{1-x} является главным концентратом Pd. Эта фаза вместе с Au* образует эвтектикоподобную структуру. Она характерна для каплевидных включений класса I. Состав твёрдого раствора изменяется в широких пределах по основным компонентам: Pd от 30 до 40 мол.%, Bi от 9 до 20 мол.%, Sb от 9 до 25 мол.%, Te от 8 до 40 мол.%. Во включении класса IVa эта фаза наиболее богата палладием, в IVб — теллуром. Отметим, что в системах Pd–Te–Bi и Pd–Te–Sb присутствуют непрерывные области твёрдых растворов между PdTe и PdBi и PdTe, PdTe и PdSb [8–10].

Сплав на основе золота Au* выделяется в каплевидных включениях в виде многочисленных неограниченных или слабо ограниченных кристаллитов размером от <1 мкм до ~10 мкм. Анализ показал, что Au* легировано Ag в пределах от ~11 до 16 мол.%. Дополнительно Au* может растворять медь (2,7–4,4 мол.%) и палладий (5,3 мол.%). Эти результаты согласуются с диаграммами состояния бинарных систем Au–Ag, Au–Cu, Au–Pd и тройной системы Au–Ag–Cu, на фазовых диаграммах которых при высоких температурах присутствуют широкие области твёрдых растворов на основе компонентов [7, 11].

Гессит Ag₂Te ассоциирует с сульфосолями во включениях класса II. Его состав точно не удалось установить, так как анализ фиксирует значительное содержание примесей Bi, S, Se. Согласно фазовой диаграмме системы Ag–Te гессит плавится при ~960 °С. Отметим, что в системе присутствуют также более богатые теллуром фазы с низкими температурами плавления [7].

Известно о существовании более сотни природных минеральных видов сульфосолей [12]. В наших образцах основными сульфосолями являются Cu₃BiS₃ и Cu₃SbS₃. Кроме того, в них присутствуют

Ni₃Bi₂S₂, Bi₂Te₂S, Bi(Se,S), NiAsS, а также зёрна элементарного Bi.

Сперрилит Pt(As,S)_{2-x} является основным носителем Pt в закристаллизованном образце. Он является единственным соединением, образующим однофазные включения, а также фрагментом составных включений. Из-за разного генезиса эти разновидности отличаются по содержанию серы (около 17 мол.% S и 25 мол.% соответственно). Кроме того, во включениях присутствуют примеси Cu, Pd, Sb, Bi (табл. 2). Высокая растворимость S в PtAs₂ обнаружена в работе [10].

Таким образом, нами показано, что при направленной кристаллизации расплава образуются включения, подобные тем, которые наблюдались в изотермических экспериментах и в сульфидных рудах. Это является дополнительным свидетельством образования массивных рудных тел при фракционной кристаллизации магматических сульфидных жидкостей.

Наш эксперимент показал более сложное поведение благородных металлов и металлоидных примесей при кристаллизации многокомпонентных сульфидно-металлоидных расплавов по сравнению с ранее описанными данными изотермических экспериментов. Впервые установлено одновременное образование двух типов жидкостей, выделяющихся при охлаждении основного сульфидного расплава. В одной из них концентрируются благородные металлы, ассоциированные с Bi, Sb, Te. Вторая жидкость связана с Cu и содержит наряду с Bi и Sb большое количество S. Показана большая роль сульфосолей в образовании каплевидных включений при фракционной кристаллизации в закрытой системе, т.е. в отсутствие внешних источников благородных металлов и полуметаллов.

Источники финансирования. Исследование выполнено в рамках государственного задания (проекты 0330–2016–0001 и П.1.64.4.) при финансовой поддержке комплексной программы фундаментальных научных исследований СО РАН П.1. № 303.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Helmy H.M., Ballhaus C., Berndt J., Bockrath C., Wohlgemuth-Ueberwasser C. // Contrib. Mineral. Petrol. 2007. V. 153. P. 557–591.
2. Cafagna F., Jugo P.J. // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2016. V. 178. P. 233–258.
3. Синякова Е.Ф., Косяков В.И. // Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 10. С. 1374–1400.
4. Дустлер В.В., Синякова Е.Ф., Косяков В.И. // ДАН. 2016. Т. 469. № 4. С. 461–464.

5. *Sinyakova E., Kosyakov V., Distler V., Karmanov N.* // *Can. Mineral.* 2016. V. 54. № 2. P. 491–509.
6. *Fleet M.E., Pan Y.* // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1994. V. 58. P. 3369–3377.
7. *Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L.* *Binary Alloy Phase Diagrams.* 2nd Ed. ASM International, Materials Park.: Ohio, United States, 1990. 3589 p.
8. *Carbi L.J.* // *Canad. Inst. Mining. Metall. Petrol. Spec.* 2002. V. 54. P. 13–129.
9. *Cook N.J., Ciobanu L., Merkle R.K.W., Bernhardt H.-J.* // *Can. Mineral.* 2002. V. 40. № 2. P. 329–340.
10. *Makovicky E.* // *Canad. Inst. Mining. Metal. Petrol. Spec.* 2002. V. 54. P. 131–175.
11. Ternary Alloy Systems. Noble Metal Systems. Selected Systems from Ag–Al–Zn to Rh–Ru–Sc / Landolf-Börnstein — Group IV. *Physical Chemistry.* 2006. V. 11B.
12. *Годовиков А.А.* Висмутовые сульфосоли. М.: Наука, 1972. 301 с.

**FORMATION OF DROP-SHAPED INCLUSIONS BASED
ON Pt, Pd, Au, Ag, Bi, Sb, Te, As DURING CRYSTALLIZATION
OF THE INTERMEDIATE SOLID SOLUTION
IN THE Cu–Fe–Ni–S SYSTEM**

E. F. Sinyakova, V. I. Kosyakov, Corresponding Member of the RAS N. A. Goryachev

¹*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, Russian Federation*

²*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, Russian Federation*

³*Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Irkutsk, Russian Federation*

⁴*Shilo North–East Interdisciplinary Scientific Research Institute of the Far Eastern Branch
Russian Academy of Sciences, Magadan, Russian Federation*

Received April 18, 2019

The phase and chemical composition of drop-shaped inclusions in directionally crystallized intermediate solid solution was studied. The initial melt contained (in mol.%): Fe 31,79; Cu 15,94; Ni 1,70; S 50,20; Sn 0,05; As 0,04; Pt, Pd, Rh, Ru, Ag, Au, Se, Te, Bi, Sb 0,03. Experimental data indicate the simultaneous crystallization of two types of liquids upon cooling of the initial sulfide melt. One of them is formed in the subsystem (Pd, Au, Ag)–(Bi, Sb, Te), and the second — in the subsystem Cu–(S, Bi, Sb, Te). When these liquids solidified, inclusions formed, which we divided into four classes. Class I has a eutectic-like structure with a matrix of Pd(Bi,Sb)_xTe_{1–x} solid solution and Au crystallites with Ag, Cu, and Pd impurities. Class II is formed from sulfosalts with inclusions of Bi and Au. Class III includes inclusions of sperrylite Pt(As,S)₂. Class IV forms compound inclusions from fragments of classes I–III. The experiment described in the work showed a more complex behavior of noble metals and metalloid impurities during the crystallization of complex sulfide-metalloid melts compared with the previously described data of isothermal experiments.

Keywords: fractional crystallization, system Cu–Fe–Ni–S, PGE, Au, Ag, metalloid impurities, drop-shaped inclusions.