

УДК 549.322 (571.511)

## СУЛЬФОАРСЕНИДЫ И СУЛЬФОАНТИМОНИДЫ НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА, ЖЕЛЕЗА И КРУТОВИТ МЕТАМОРФОГЕННО-ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ КАРБОНАТНЫХ ЖИЛ НОРИЛЬСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ

Ю.Д. Гриценко, Э.М. Спиридонов

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, mineral@geol.msu.ru*

Приведены новые данные об ассоциациях, химическом составе и условиях образования минералов рядов герсдорфит-кобальтин, герсдорфит-крутовит, герсдорфит-ульманнит и арсенопирита метаморфогенно-гидротермальных карбонатных, хлорит-карбонатных и апофилит-ангидрит-карбонатных жил Норильского рудного поля. Сульфоарсениды и сульфоантимониды никеля и железа и особенно сульфоарсениды и арсениды кобальта развиты в подчинённых количествах и представляют собой более поздние образования, чем арсениды и антимониды никеля и железа, поскольку концентрации сульфидной серы в гидротермальных растворах были низки и никель в них существенно преобладал над кобальтом. Крутовит норильских руд содержит до 10 мас.% Fe и до 8 мас.% Co.

В статье 5 таблиц, 8 рисунков, список литературы из 27 названий

### Введение

Известны кубические и псевдокубические сульфоарсениды Co и Ni (кобальтин, герсдорфит) и сульфоантимониды Co и Ni (виллиамит, ульманнит); ромбические и псевдоромбические сульфоарсениды Co и Fe (арсенопирит, глаукоdot, аллоклазит), сульфоантимониды Co и Fe (костибит, паракостибит, гудмундит), арсенидистит Co (оенит).

Кобальтин CoAsS и герсдорфит NiAsS нередко обнаруживают оптическую анизотропию, что обусловлено различной степенью упорядочения As и S в их структуре. Для кобальтина установлено два типа структур: кубическая Pa-3 – с неупорядоченным распределением As и S и ромбическая Pca2<sub>1</sub> – с упорядоченным распределением As и S (Giese, Kegg, 1965). Известны три полиморфных модификации герсдорфита на основе структуры пирита (Bayliss, Stephenson, 1967): герсдорфит-II высокий – кубический с симметрией Pa-3, структура типа пирита с неупорядоченным распределением As и S, формула минерала Ni(As,S)<sub>2</sub> (Чвилёва и др., 1988); герсдорфит-III промежуточный – ромбический с симметрией Pca2<sub>1</sub> или триклинный P1 (псевдокубический), пиритоподобная структура с частичным упорядочением As и S; герсдорфит-I низкий – кубический с симметрией P2<sub>1</sub>3, структура пиритоподобная с полностью упорядоченным распределением As и S, формула минерала NiAsS. Наиболее распространены низкий герсдорфит и смесь низкого и высокого герсдорфита.

Вариации соотношений мышьяка и серы в кобальтине отвечают CoAs<sub>1,05</sub>S<sub>0,95</sub>-CoAs<sub>0,9</sub>S<sub>1,1</sub> (Чвилёва и др., 1988). Ряд кобальтин-герсдорфит непрерывен по составу (Крутов, 1959; Рамдор, 1962; Рудашевский, 1976; Baziat *et al.*,

1996; и др.). И кобальтин, и герсдорфит нередко содержат до 10 мас.% Fe. Стехиометричный герсдорфит редок, для него характерны широкие вариации соотношений As и S, во многих образцах мышьяк преобладает над серой, вплоть до крутовита (NiAs<sub>2</sub>). Широкая изменчивость состава кубических сульфоарсенидов проявлена в скарновых месторождениях Fe, Cu, Co, W, в гидротермальных месторождениях Au, Ag, Pb-Zn, U и иных. Так в золото-редкометалльных месторождениях Якутии развиты минералы ряда герсдорфит-кобальтин и ряда герсдорфит-арсенопирит (Гамянин, Лыхина, 2000). Минералы ряда кобальтин-герсдорфит развиты в Ni-Co-As месторождении Хову-Аксы в Туве (Шишкин, 1973), в никелин-хромитовых рудах месторождений Ла-Галега в Испании (Oen *et al.*, 1971), в метакромититах Оутукумпу в Финляндии и других.

Крутовит NiAs<sub>2</sub> кубический, со структурой упорядоченного герсдорфита P2<sub>1</sub>3. Крутовит и герсдорфит образуют непрерывный ряд по составу и свойствам (Спиридонов, Чвилёва, 1995). Крутовит – типичный минерал арсенидных Ni-Co месторождений и месторождений пятиэлементной Ag-Bi-Ni-Co-U формации (Виноградова, 2002).

Виллиамит CoSbS и ульманнит NiSbS структурно близки герсдорфиту. В большинстве случаев ульманнит кубический и характеризуется упорядоченным расположением Sb и S в структуре (структурный тип P2<sub>1</sub>3), выше 752°C переходит в структурный тип Pa-3 с неупорядоченным расположением анионов, как это имеет место в герсдорфите и кобальтине (Костов, Минчева-Стефанова, 1984). Оптически анизотропный As-ульманнит триклинный с симметрией P1 (Pca2<sub>1</sub>), что обусловлено упорядоченным распределением As и Sb

(Bayliss, 1969). Минералы ряда ульманнит-герсдорфит развиты в лиственитизированных породах Украинского щита (Боришанская и др., 1981), золоторудных месторождений Золотая гора (Спиридонов, Плетнев, 2002), Сухой Лог и других.

Сульфоарсениды кобальта и железа близки по структуре к марказиту. Среди них выделены (Воган, Крейг, 1981; Виноградова, 2002): арсениопирит  $\text{FeAsS}$  (до 12 мас.% Co и 3% Ni), глаукодот  $(\text{Co,Fe})\text{AsS}$  (до 23–29 мас.% Co и 1% Ni), аллоклазит  $\text{CoAsS}$  (до 12 мас.% Fe и 9 мас.% Ni). Аллоклазит обычно развит в крупномасштабных месторождениях (скарповых железорудных и других).

### Геологическая позиция и параметры формирования антимонидно-арсенидной минерализации Норильского рудного поля

Норильский рудный район расположен в зоне краевых дислокаций на северо-западе Восточно-Сибирской платформы. Залежи магматических сульфидных и малосульфидных Ag-Au-Pt-Pd-Co-Ni-Cu руд сопряжены с интрузивами оливиновых габбро-долеритов трапшовой формации (245–249 млн. лет) (Годлевский, 1959; Генкин и др., 1981; и др.).

Арсениды и антимониды Ni, Co и Fe в виде рассеянной вкрапленности развиты среди сульфидных Co-Ni-Cu руд и в ближней периферии их залежей; в тех же участках слагают гнезда и вкрапленность в брекчиевидных гидротермальных карбонатных, карбонат-ангидритовых, апофиллит-ангидрит-карбонатных, хлорит-карбонатных жилах и прожилках, содержащих сфалерит, вюртцит, халькопирит, галенит, магнетит, алабандин, минералы Cd, Bi, Ag, Se, Hg, U (Годлевский, 1959; Кулагов, 1968; Изоитко, Вьяльсов, 1973; Дистлер и др., 1975; Генкин и др., 1981; Гриценко, Спиридонов, 2005b; и др.). Длина этих жил от нескольких дециметров до 30 м, мощность от первых до 30–90 см, изредка до 2–3 м. Простирание жил разнообразное, преимущественно ССЗ. Залегают жилы обычно круто, иногда вертикально, реже наклонно. Размер гнезд арсенидов и антимонидов Ni-Co обычно до 3–6 см, гнезд лёллингита до 35 см, сферических агрегатов самородного мышьяка до 25 см в поперечнике. Арсениды и антимониды Ni и Co в карбонатных жилах развиты только в пределах залежей магматических сульфидных руд. Самородный мышьяк и лёллингит развиты в карбонатных жилах как в пределах залежей магматических сульфидных руд, так и вне их. Параметры формиро-

вания арсенидно-антимонидно-карбонатной минерализации:  $P = 0.9\text{--}0.1$  кб,  $T = 216\text{--}127^\circ\text{C}$ , растворы  $\text{NaCl-MgCl}_2$  невысокой солёности  $<1.5$  %экв. NaCl (Гриценко, Спиридонов, 2005b).

Антимонидно-арсенидная минерализация Норильского рудного поля, которую предшествующие исследователи рассматривали как производную трапшовой формации возраста P2-T1 (Годлевский, 1959; Генкин и др., 1981 и др.), по нашим данным сопряжена с эпигенетическим послетрапшвым региональным метаморфизмом. Трапшковая формация и подстилающие осадочные толщи P, C, D, S, O, E и V возраста захвачены низкоградным метаморфизмом погружения. Особенность флюидного режима низкоградного метаморфизма – повышенный окислительный потенциал, чем обусловлено обилие сульфатной серы и дефицит сульфидной (Спиридонов и др., 2000). Тренд метаморфизма: первая стадия (Rb/Sr возраст 232–212 млн. лет) в условиях цеолитовой фации, вторая стадия (212–198 млн. лет) в условиях пренит-пумпеллитовой фации, третья стадия (187–122 млн. лет) в условиях от высоко- до низкотемпературной части цеолитовой фации. Rb/Sr возраст апофиллита арсенидно-карбонатных жил Норильского рудного поля 164 млн. лет (Spiridonov *et al.*, 2004). Антимонидно-арсенидная минерализация является производной поздней – третьей стадии регионального метаморфизма и моложе трапшовой формации на 80 млн. лет. Развитие арсенидов и антимонидов в ассоциации с кальцитом, доломитом и ангидритом обусловлено окислительным характером флюидного режима низкоградного метаморфизма.

### Последовательность формирования антимонидно-арсенидной минерализации Норильского рудного поля

С учётом соотношений пересечения, образования и замещения выделено три цикла антимонидно-арсенидной минерализации.

Первый цикл – существенно арсенидный, с трендом от моноарсенида Ni к ди- и триарсенидам Ni и Co, завершился образованием самородного мышьяка; сульфоарсениды развиты в подчинённом количестве. Антимонидно-арсенидная минерализация первого цикла развита в метаморфизованных сульфидных Co-Ni-Cu рудах с борнитом и миллеритом.

Второй цикл – с преобладанием антимонидов Ni, с трендом от диарсенидов к антимониду и моноарсениду Ni; сульфоарсениды и сульфоантимониды развиты в подчинённом

количестве; характерно наличие паркерита, самородных серебра, висмута и свинца, ртутистого серебра, пираргирита, клаусталита, уранинита. Арсенидно-антимонидная минерализация второго цикла развита в метаморфизованных сульфидных Co-Ni-Cu рудах с хизлеводитом и халькозином, заместившим борнит.

Сульфоарсенидно-сульфоантимонидная минерализация третьего цикла представлена секущими прожилками и каймами замещения и обрастания в агрегатах первого и второго циклов, с ней ассоциирует пирит (Гриценко, Спиридонов, 2005а).

Первый цикл включает девять разновозрастных минеральных комплексов. Первый, кобальтин-герсдорфит-маухерит-никелиновый комплекс состоит из бобовин в жилах белого кальцита и хлорит-кальцитовых жилах, вкрапленности и бобовин в метаморфизованных Ni-Cu рудах. Сульфоарсениды представлены Co-герсдорфитом и Fe-Ni-кобальтином, выросшими на пластины никелина или на раммельсбергит.

Второй – маухерит-(крутовит)-герсдорфит-никелиновый комплекс – сложен зональными агрегатами, которые выросли на бобовины первого комплекса и частью заместили их. Это «шапочки» и зональные агрегаты никелина и Sb-никелина с тонкой оторочкой кобальтина-герсдорфита (промежуточные члены ряда) или крутовита-герсдорфита (промежуточные члены ряда).

Третий комплекс представлен сростаниями маухерита и брейтгауптита, которые слагают обособленные выделения или выросли на агрегаты второго комплекса. Они оторочены Sb-никелином и раммельсбергитом.

Агрегаты четвертого, раммельсбергит-никелин-брейтгауптитового комплекса выросли на агрегаты первого и третьего комплексов и частью заместили их.

Пятый, кобальтин-брейтгауптит-маухерит-никелиновый комплекс представлен зональными почками в жилах розового кальцита; сульфоарсениды представлены Ni-кобальтином, который вырос на кристаллы брейтгауптита.

Маухерит, брейтгауптит и Co-никелин шестого минерального комплекса выросли на агрегаты пятого комплекса.

В седьмом комплексе преобладают диарсениды (раммельсбергит, лёллинит), чередующиеся с никелином.

Кальцит-доломитовые жилы с триарсенидами Ni-Co восьмого минерального комплекса пересекли арсенидно-кальцитовые жилы с более ранними минеральными ассоциация-

ми. Триарсениды восьмого комплекса выросли на раммельсбергит седьмого комплекса.

Еще более поздние и относительно распространённые кальцит-ангидритовые и кальцит-апофиллитовые жилы с гнездами и сферолитовыми агрегатами самородного мышьяка, лёллинита и арсенопирита представляют девятый минеральный комплекс. Такие жилы часто рассекают по центру арсенидно-кальцитовые жилы седьмого комплекса.

В образованиях второго цикла из рудных минералов преобладает антимонид Ni-брейтгауптит. Характерны тренд от диарсенидов к антимониду и моноарсениду Ni и наличие паркерита, пираргирита, самородных серебра, висмута и свинца, Hg-серебра, клаусталита, уранинита. Второй цикл включает два минеральных комплекса. Никелин, брейтгауптит, диарсениды Ni и Fe и маухерит десятого минерального комплекса слагают сложно зональные почки; сульфоарсенидов и сульфоантимонидов в них нет. Sb-никелин и брейтгауптит, Sb-герсдорфит одиннадцатого комплекса образуют сростания с самородным серебром, ртутистым серебром, пираргиритом.

Третий цикл представлен двенадцатым герсдорфит-ульманнитовым минеральным комплексом. Это каймы замещения и секущие прожилки сульфоарсенидов среди арсенидных бобовин первых циклов и каймы замещения и секущие прожилки сульфоантимонида ульманнита среди арсенидно-антимонидных бобовин второго цикла.

### Минералы ряда герсдорфит-кобальтин

*Герсдорфит и кобальтин 1-го цикла.* Ранние сульфоарсениды 1-го минерального комплекса – Fe-Co-герсдорфит и Fe-Ni-кобальтин. Fe-Co-герсдорфит переменного состава симметрично вырос на пластинчатые кристаллы никелина, рисунок зональности в герсдорфите повторяет контуры никелина (рис. 1). Герсдорфит изотропен, содержит значительную примесь кобальта и железа, мышьяк значительно преобладает над серой (табл. 1, ан. 5, 8), это промежуточный член ряда герсдорфит-крутовит. Соотношение As:S в герсдорфите = 1.3:0.7. Fe-Ni-кобальтин в одних агрегатах арсенидов согласно вырос на Fe-Co-герсдорфит (рис. 1а). Содержание кобальта не превышает 23 мас.%, соотношение Co:Ni:Fe составляет 6:3:1 (табл. 1). Мышьяк обычно преобладает над серой, соотношение As:S составляет от 1.2:0.8 до 1.1:0.9 (ан. 10, 13, 22). Для данного кобальтина коэффициент

Таблица 1. Химический состав минералов ряда герсдорфит - кобальтин 1-го минерального комплекса антимонидно-арсенидной минерализации Норильского рудного поля (рис. 1)

Эле- мент	Мас.%									Формульные единицы в расчете на 3 атома									
	№	Ni	Co	Fe	Cu	As	Sb	S	Se	Сумма	Ni	Co	Fe	Cu	Сумма	As	Sb	S	Se
479	17.45	12.18	5.36	0.04	46.86	0.58	17.21	0.29	99.68	0.503	0.350	0.163	0.001	1.017	1.059	0.008	0.909	0.006	1.983
476	16.09	10.73	6.89	0.10	50.71	0.90	13.89	0.25	99.32	0.483	0.321	0.218	0.003	1.024	1.193	0.013	0.764	0.005	1.976
489	16.07	11.06	6.98	-	49.19	0.81	14.86	0.36	98.97	0.478	0.328	0.218	-	1.024	1.147	0.012	0.809	0.008	1.976
478	15.89	13.82	5.22	0.01	46.75	0.41	16.81	0.29	98.90	0.466	0.347	0.211	-	1.025	1.148	0.013	0.808	0.007	1.975
477	15.67	11.69	6.75	-	49.19	0.91	14.82	0.31	99.04	0.463	0.401	0.160	-	1.024	1.067	0.006	0.897	0.006	1.976
5	15.24	12.85	5.41	-	53.16	0.60	12.55	-	99.81	0.463	0.389	0.173	-	1.025	1.267	0.009	0.699	-	1.975
6	13.94	14.72	5.81	-	49.64	0.48	15.20	-	99.79	0.412	0.433	0.180	-	1.025	1.149	0.007	0.819	-	1.975
34	13.51	13.32	6.40	-	53.23	0.53	11.17	-	98.17	0.425	0.411	0.210	-	1.050	1.303	0.008	0.639	-	1.950
8	11.66	11.52	8.79	-	52.97	1.28	12.75	-	98.97	0.358	0.352	0.283	-	0.993	1.272	0.019	0.716	-	2.007
13	11.36	18.58	4.40	-	46.88	0.88	16.90	-	99.00	0.332	0.541	0.135	-	1.008	1.075	0.012	0.905	-	1.992
22	11.20	20.41	3.37	-	47.23	1.29	15.11	-	98.61	0.316	0.630	0.110	-	1.056	1.124	0.019	0.801	-	1.944
10	10.11	22.05	3.05	-	45.16	1.29	17.92	-	99.58	0.291	0.633	0.092	-	1.016	1.020	0.018	0.946	-	1.984

Примечание: в таблицах 1-5 - анализы выполнены с помощью рентгеновского микроанализатора Сатеса SX-50. Условия съемки: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 20 нА. Аналитики Н.Н. Кононова, И.А. Брызгалов; - содержание элемента ниже чувствительности метода и(или) элемент не определялся. Номера анализов в таблицах и на рисунках одни и те же

Таблица 2. Химический состав минералов ряда герсдорфит-кобальтин 2-го минерального комплекса антимонидно-арсенидной минерализации Норильского рудного поля (рис. 1,2)

Эле- мент	Мас.%									Формульные единицы в расчете на 3 атома									
	№	Ni	Co	Fe	Cu	As	Sb	S	Se	Сумма	Ni	Co	Fe	Cu	Сумма	As	Sb	S	Se
546	30.59	2.27	1.52	-	41.85	5.07	17.80	-	99.10	0.897	0.066	0.047	-	1.010	0.962	0.072	0.956	-	1.990
543	29.51	2.96	1.86	-	43.36	3.54	17.14	-	98.37	0.872	0.087	0.058	-	1.017	1.004	0.051	0.928	-	1.983
534	29.28	2.91	1.29	-	42.68	6.01	16.96	-	99.13	0.877	0.086	0.040	-	1.003	0.998	0.086	0.813	-	1.897
486	28.18	3.61	2.75	-	41.71	3.60	18.34	0.30	98.23	0.824	0.117	0.078	0.001	1.020	0.896	0.076	1.002	0.006	1.980
535	28.01	3.25	1.88	-	45.06	3.69	17.53	-	99.42	0.821	0.105	0.084	-	1.012	0.958	0.051	0.979	-	1.988
559	27.99	3.62	2.88	-	46.63	1.54	17.27	-	99.93	0.821	0.095	0.058	-	0.973	1.034	0.052	0.940	-	2.027
487	27.97	4.00	2.54	-	38.85	5.33	18.59	0.27	97.28	0.811	0.104	0.088	-	1.003	1.055	0.021	0.916	0.005	1.997
120	16.27	10.54	5.08	-	52.74	0.44	13.49	-	99.29	0.493	0.318	0.185	-	0.995	1.251	0.006	0.748	-	2.005
121	10.55	18.98	5.08	-	45.46	0.52	18.32	-	98.94	0.304	0.544	0.154	-	1.002	1.025	0.007	0.966	-	1.998

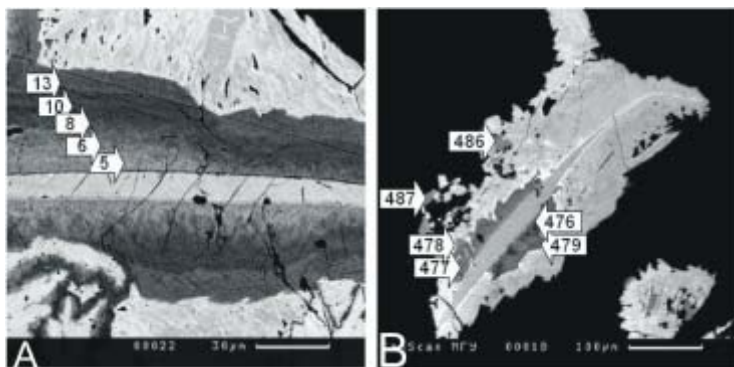


Рис. 1-3, 5, 7-8 - фотографии в отраженных электронах

Рис. 1. Агрегаты арсенидов и сульфоарсенидов 1-го и 2-го минерального комплекса. Черное - кальцит.

а) 1-ый минеральный комплекс - пластинчатый кристалл никелина (серое), обросшая зональным агрегатом Fe-Co-герсдорфита (темно-серое, ан. 5-8) и Fe-Ni-кобальтина (темно-серое, ан. 10-13). Внешние зоны слагает поздний лёлингит (светло-серое);  
 б) 1-ый минеральный комплекс - пластинчатый кристалл никелина (серое), на который выросли Co-герсдорфит (темно-серое, ан. 476-478) и раммельсбергит (светло-серое). 2-ой минеральный комплекс - отдельные кристаллы и сростания герсдорфита (темно-серое, ан. 486-487) на раммельсбергите.

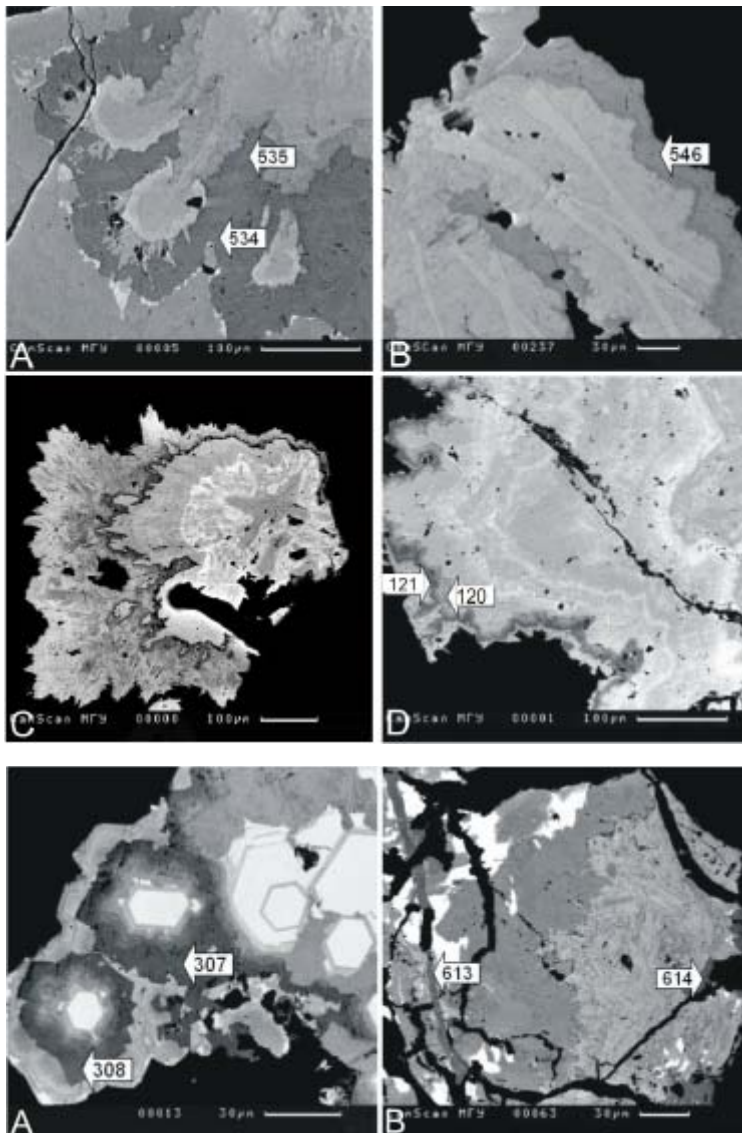


Рис. 2. Агрегаты арсенидов и сульфидов арсенидов 1-го и 2-го минерального комплекса. Черное - кальцит. а) Полиминеральный агрегат. В основании образования 1-го минерального комплекса - агрегат никелина (серое) с выступающими кристаллами, на которые вырос раммельсбергит (светло-серое). На них расположены образования 2-го минерального комплекса - "шапочки" никелина на раммельсбергите, агрегат герсдорфита (темно-серое, ан. 534, 535) с пластинами никелина (светло-серое), далее - никелин; б) Крестообразное срастание кристаллов никелина (серое) с каймой раммельсбергита (светло-серое) 1-го минерального комплекса. На них вырос герсдорфит 2-го минерального комплекса (темно-серое, ан. 546); в) В центре агрегата - никелин варьирующей сурьмянистости (светло-серое до белого) с тонкой каймой кобальтина - герсдорфита (темно-серое); внешняя зона - поздний лёллингит (серое); д) Никелин варьирующей сурьмянистости (светло-серое до белого) окружен тонкой каймой герсдорфита (серое, ан. 120) и кобальтина (темно-серое, ан. 121), внешняя зона - поздний лёллингит.

Рис. 3. Зональные агрегаты антимонидов, арсенидов и сульфидов арсенидов в кальците (черное). а) Агрегат антимонидов и арсенидов 5-го минерального комплекса; состоит из кристаллов брейтгауптита (белое), окруженных никелином (серое), кобальтином (темно-серое, ан. 307, 308), Sb-никелином (светло-серое); б) Соотношение минералов 1-го и 3-го цикла. Агрегат антимонидов и арсенидов 1-го цикла; состоит из маухерита (серое), брейтгауптита (белое) и Sb-никелина (светло-серое). Оторочен каймой и рассечен прожилком герсдорфита 3-го цикла (темно-серое, ан. 613, 614).

парной корреляции содержаний  $Co-S = +0.98$ , содержаний  $Ni-S = -0.97$  ( $n = 34$ ).

Во втором минеральном комплексе герсдорфит образует расщепленные агрегаты в срастании с никелином на раммельсбергите (рис. 2а,б) и на никелин-брейтгауптитовых бобовинах (рис. 2с,д). В первом случае ширина герсдорфитовых зон 30–50 мкм. Этот герсдорфит содержит до 5 мас.% Co, менее 3 мас.% Fe, соотношение As:S близко к стехиометричному (табл. 2, ан. 534, 535, 546, 486, 487). Во втором случае ширина сульфидоарсенидных зон не более 10 мкм, их слагают Fe-Co-герсдорфит с дефицитом S и в подчиненных количествах Fe-Ni-кобальтин (табл. 2, ан. 120, 121).

Для арсенидов пятого минерального комплекса характерно повышенное содержание кобальта (до 6 мас. % Co в никелине). Из сульфидоарсенидов развит Ni-кобальтин, который образует отдельные кристаллы и корки расщепленных кристаллов шириной до 25 мкм на брейтгауптите и Sb-никелине (рис. 3а). Кристаллы кобальтина практически не зональны, содержание Ni в них около 9 мас.% (табл. 3, ан. 307, 308).

Герсдорфит 3-го цикла. Герсдорфит слагает секущие прожилки и каймы на арсенидных бобовинах 1-го и 2-го циклов (рис. 3б). Этот герсдорфит содержит до 6 мас.% Fe и до 3 мас.% Co (табл. 3, ан. 613). Кроме того,

Таблица 3. Химический состав герсдорфита 3-го цикла (ан. 418, 613) (рис. 3b) и Ni-кобальтина 5-го минерального комплекса (ан. 247-308) (рис. 3a) антимонидно-арсенидной минерализации Норильского рудного поля

Элемент		Формульные единицы в расчете на 3 атома																	
Мас.%																			
№	Ni	Co	Fe	Cu	As	Sb	S	Se	Сумма	Ni	Co	Fe	Cu	Сумма	As	Sb	S	Se	Сумма
418	35.60	0.16	0.17	-	45.49	0.22	19.53	0.18	101.17	0.992	0.005	0.005	-	1.002	0.993	0.003	0.997	0.005	1.998
613	25.04	2.69	5.88	-	43.76	3.71	16.81	0.26	98.14	0.746	0.080	0.183	-	1.009	1.018	0.053	0.914	0.006	1.991
247	11.94	16.32	3.66	0.02	56.01	2.39	9.10	0.42	99.86	0.381	0.518	0.123	0.001	1.023	1.399	0.037	0.531	0.010	1.977
307	9.33	19.08	2.54	-	49.86	1.61	15.37	0.43	98.22	0.284	0.579	0.081	-	0.944	1.165	0.024	0.857	0.010	2.056
308	8.81	20.53	1.16	-	47.86	2.61	16.69	0.49	98.15	0.267	0.619	0.037	-	0.923	1.107	0.038	0.921	0.011	2.077

Таблица 4. Химический состав минералов ряда герсдорфит-крутовит 1-го минерального комплекса антимонидно-арсенидной минерализации Норильского рудного поля (рис. 5)

Элемент		Формульные единицы в расчете на 3 атома														
Мас.%																
№	Ni	Co	Fe	As	Sb	S	Сумма	Ni	Co	Fe	Сумма	As	Sb	S	Сумма	
184	13.74	6.74	8.78	67.16	0.64	3.45	100.50	0.462	0.226	0.311	1.002	1.775	0.010	0.213	1.998	
182	16.42	7.91	5.67	66.24	0.58	4.52	101.34	0.542	0.260	0.196	1.001	1.717	0.009	0.273	1.999	
92	19.44	5.07	5.37	63.11	1.33	4.71	99.05	0.656	0.171	0.191	1.018	1.669	0.022	0.291	1.982	
94	15.43	5.66	8.35	63.14	1.26	4.92	98.77	0.521	0.190	0.296	1.007	1.669	0.021	0.304	1.993	
102	13.99	6.08	9.99	61.75	0.80	6.44	99.07	0.461	0.200	0.346	1.006	1.593	0.013	0.388	1.994	
96	15.95	6.10	7.76	61.00	1.48	6.46	98.76	0.529	0.202	0.270	1.001	1.585	0.024	0.392	2.001	
100	14.23	7.44	8.50	59.53	1.34	7.18	98.23	0.469	0.244	0.295	1.008	1.537	0.021	0.433	1.992	
99	16.71	8.13	6.38	57.32	1.15	9.37	99.06	0.534	0.258	0.214	1.005	1.431	0.018	0.547	1.995	
98	11.66	11.52	8.79	52.97	1.28	12.75	98.97	0.358	0.352	0.283	0.993	1.272	0.019	0.716	2.007	

Таблица 5. Химический состав минералов ряда герсдорфит-ульманнит 2-го и 3-го циклов антимонидно-арсенидной минерализации Норильского рудного поля (рис. 7)

Элемент		Формульные единицы в расчете на 3 атома																
Мас.%																		
№	Ni	Co	Fe	As	Sb	S	Se	Сумма	Ni	Co	Fe	Сумма	As	Sb	S	Se	Сумма	
572	33.01	0.24	0.59	34.04	12.65	17.84	0.13	98.49	0.998	0.007	0.019	1.024	0.804	0.184	0.985	0.003	1.976	
574	32.36	0.09	0.60	32.86	14.57	16.69	0.17	97.34	1.012	0.003	0.019	1.034	0.799	0.217	0.945	0.005	1.966	
577	33.46	0.21	0.01	29.72	20.44	17.07	0.13	101.04	1.023	0.006	-	1.029	0.713	0.301	0.954	0.004	1.971	
578	33.40	0.17	-	29.62	20.16	17.36	0.12	100.83	1.019	0.005	-	1.024	0.708	0.296	0.969	0.003	1.976	
600	32.68	0.18	0.01	28.14	22.23	16.39	0.09	99.72	1.026	0.006	-	1.032	0.690	0.335	0.939	0.003	1.968	
568	29.75	0.07	0.03	13.25	40.20	15.48	0.03	98.81	1.013	0.001	0.001	1.015	0.355	0.660	0.967	0.003	1.985	
590	29.53	0.04	0.01	8.44	46.51	14.63	0.10	99.26	1.034	0.003	-	1.037	0.233	0.788	0.939	0.003	1.963	
647	27.28	0.28	-	6.02	52.12	14.30	0.19	100.19	0.978	0.010	-	0.988	0.169	0.900	0.938	0.005	2.012	
569	28.86	-	0.02	5.80	50.20	14.98	0.02	99.88	1.018	-	0.001	1.019	0.160	0.854	0.967	-	1.981	
573	28.86	0.01	0.02	5.10	51.19	14.57	0.07	99.82	1.027	-	0.001	1.028	0.142	0.878	0.949	0.003	1.972	
663	27.27	0.04	0.05	3.60	56.18	13.80	0.14	101.08	0.990	0.001	0.002	0.993	0.102	0.984	0.917	0.004	2.007	
659	27.70	0.06	0.02	3.18	56.36	13.73	0.09	101.13	1.005	0.002	0.001	1.008	0.090	0.986	0.912	0.002	1.992	
589	27.99	0.04	0.07	2.85	54.77	14.43	0.07	100.22	1.008	0.001	0.002	1.011	0.081	0.953	0.951	0.003	1.989	

герсдорфит образует крупные зернистые агрегаты, развитые обособленно от других арсенидов в карбонатных прожилках в ассоциации с пиритом. Данный герсдорфит стехиометричен, практически без примесей, содержания Fe, Co и Sb менее 0.5 мас.% (табл. 3, ан. 418).

Итак, сульфоарсениды никеля и кобальта в Норильском рудном поле представлены герсдорфитом и промежуточными членами ряда кобальтин-герсдорфит (рис. 4). Максимальное содержание кобальта – 70 % от суммы катионов, железа – до 30 % от суммы кати-

онов. Мышьяк обычно значительно преобладает над серой, особенно в никелевых членах ряда.

### Минералы ряда герсдорфит–крутовит

Крутовит в агрегатах арсенидов первого цикла образует слабонерасщепленные кристаллы, выросшие на пластинчатые кристаллы никелина (рис. 5а); состав этого крутовита довольно устойчив: S 3–5 мас.%; Co 7–8 мас.%; Fe 5–8 мас.% (табл. 4, ан. 182, 184). Кроме того, крутовит слагает зональные агрегаты с герсдорфитом толщиной до 1 мм, выросшие на

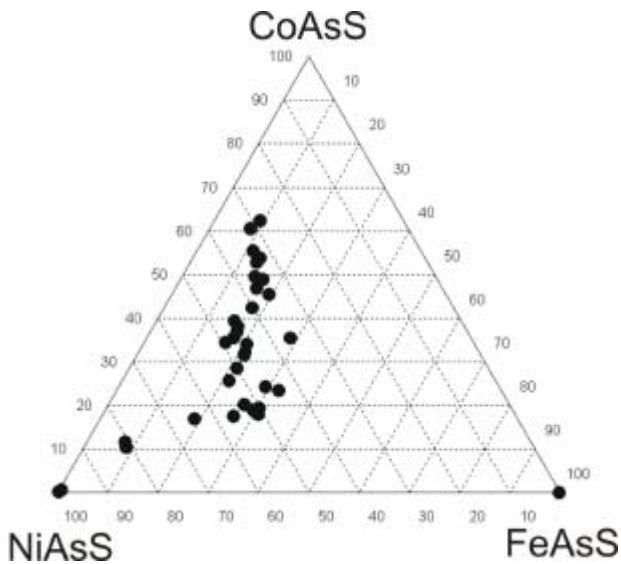
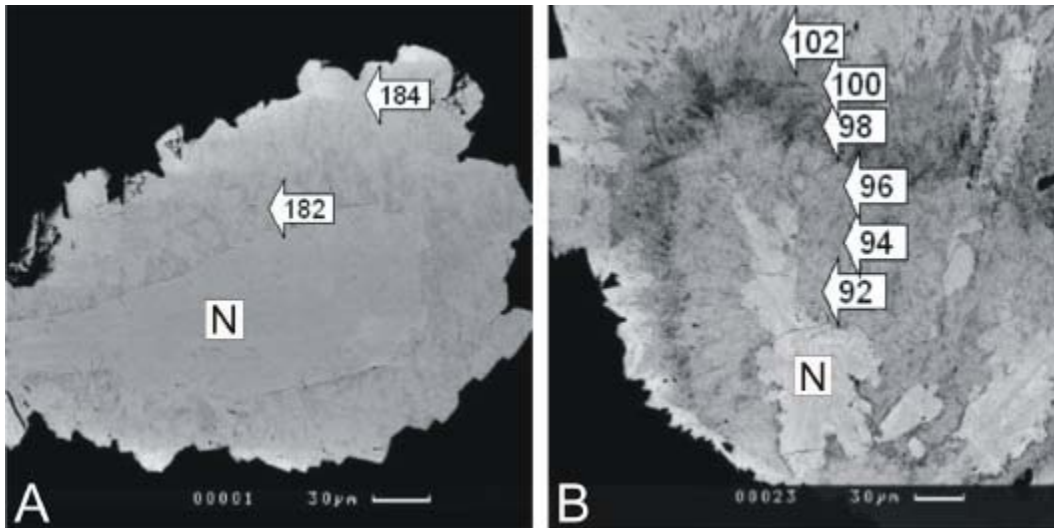


Рис. 4. Состав сульфоарсенидов никеля, кобальта и железа Норильского рудного поля (мас. %).

Рис. 5. Крутовит в массе кальцита (черное).

а) Агрегат расщепленных кристаллов крутовита (ан. 182, 184) на никелине (N);  
 б) Крутовит (серое, ан. 92-96 и 100-102) и герсдорфит (темно-серое, ан. 98), выросшие на пластины никелина (N)





кристаллы никелина и отороченные каймой лёллингита (рис. 5b). В крутовит-герсдорфитовых агрегатах ширина отдельных зон составляет 30–50 мкм. Внутреннюю зону слагает Fe-Co малосернистый крутовит (табл. 4, ан. 92–96), центральную зону – герсдорфит (табл. 4, ан. 98), внешнюю – Fe-Co сернистый крутовит (табл. 4, ан. 99–102). Наиболее высокие содержания кобальта (до 11.5 мас.%) и железа (до 9 мас.%) характерны для герсдорфита.

Соотношение As:S в минералах ряда герсдорфит-крутовит норильских руд варьирует от 1:1 (в герсдорфите) до 1.8:0.2 (в крутовите) (рис. 6).

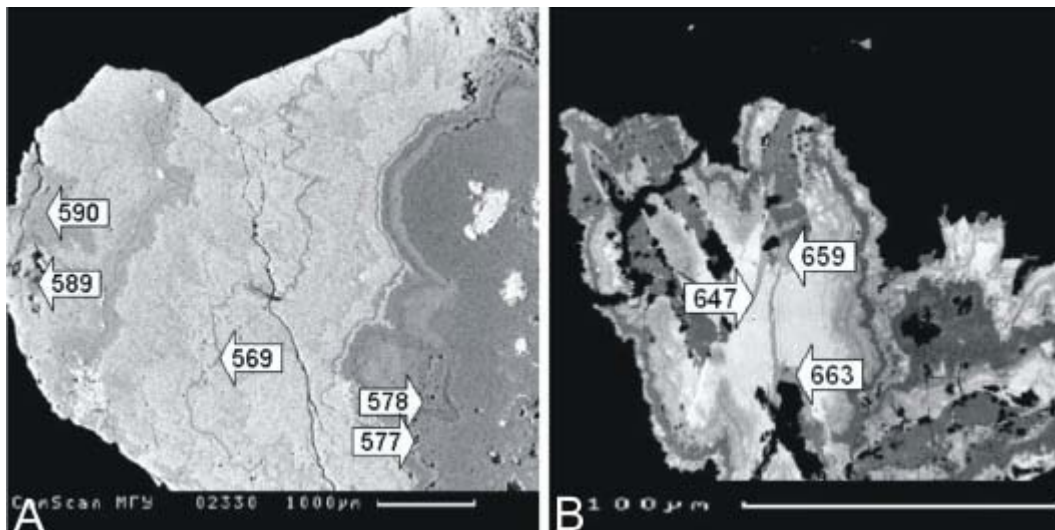
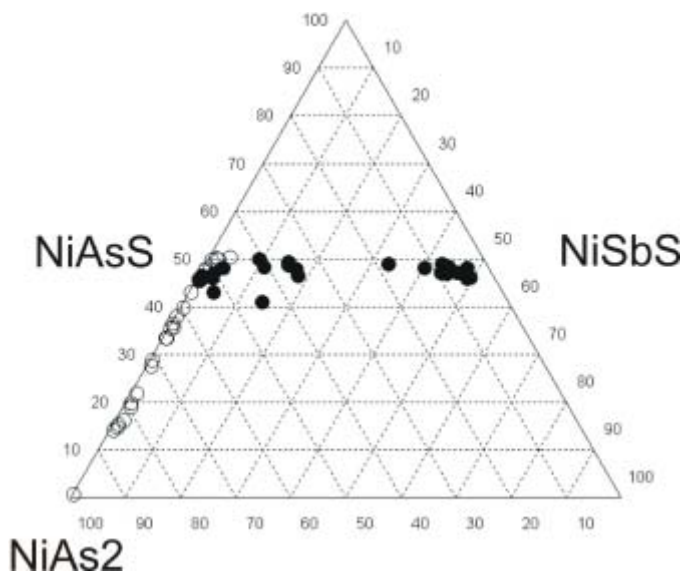
Рис. 6. Состав сульфoарсенидов и сульфoантимонидов никеля Норильского рудного поля (мас. %).

1 - минералы ряда герсдорфит - ульманнит; 2 - минералы ряда герсдорфит - крутовит

Рис. 7. Соотношение арсенидов, антимонидов и сульфoантимонидов 2-го и 3-го циклов.

а) Зональная бобовина, в основании - сферолиты никелина (темно-серое) 2-го цикла с включениями серебра (белое) и прерывистой тонкой каймой Sb-герсдорфита (темно-серое, ан. 577, 578). Внешнюю зону слагает брейтгаунтит (светло-серое) с тонкими прослойками As-ульманнита (темно-серое, ан. 569). Край - ульманнит и As-ульманнит 3-го цикла (ан. 589, 590);

б). Агрегат арсенидов и антимонидов 2-го цикла; состоит из брейтгаунтита (белое) и Sb-никелина (светло-серое), с каймой раммельсбергита (темно-серое) и брейтгаунтита (белое). Рассеян поздними прожилками ульманнита (серое, ан. 647, 659, 663) 3-го цикла



Полученные данные о составе норильского крутовита дополняют имеющиеся в литературе сведения о химизме крутовита (Виноградова, 2002): в нём обнаружены высокие концентрации кобальта (до 8 мас.%) и железа (до 10 мас.%).

### Минералы ряда герсдорфит-ульманнит

Sb-герсдорфит и As-ульманнит 2-го цикла антимонидно-арсенидной минерализации входят в состав сложнoзональных Sb-никелин-брейтгаунтитовых бобовин с включениями-



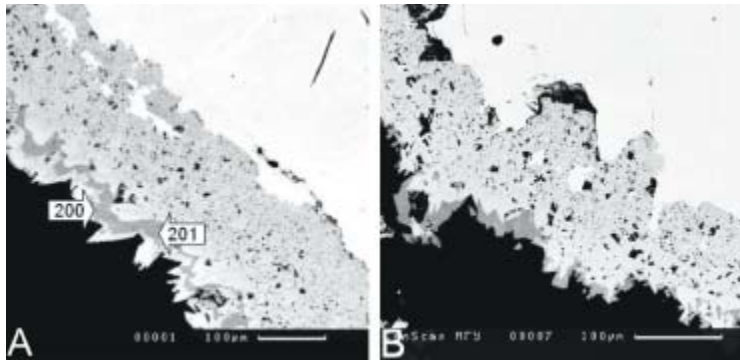


Рис. 8а,б) Каймы обрастания леллингита (светло-серое) и арсенопирита (темно-серое, ан. 200, 201) вокруг сферолитов самородного мышьяка (белое) в массе кальцита (черное)

ми самородного серебра, ртутистого серебра, пираргирита (рис. 7а). Центральные части бобовин сложены тонкорасщепленными агрегатами Sb-никелина с прерывистой тонкой каймой сурьмянистого герсдорфита. Этот герсдорфит содержит 20 мас.% As и 17 мас.% Sb (табл. 5, ан. 577, 578). На них вырос As-брейтгауптит с включениями пираргирита и ульманнита (ан. 569).

**Ульманнит и As-ульманнит 3 цикла.** Эти минералы слагают каймы обрастания и замещения (рис. 7а) и секущие прожилки (рис. 7б) в бобовинах существенно брейтгауптитового состава. Прожилки ветвящиеся, шириной 10–30 мкм. Содержание мышьяка в ульманните 3–6 мас.%, соотношение S:(As + Sb) близко к 1 (табл. 5, ан. 589, 590, 647, 659, 663).

В целом содержание кобальта и железа в минералах ряда герсдорфит-ульманнит не превышает 0.5 мас.%, соотношение S:(As + Sb) близко к 1. Соотношение As:Sb меняется в пределах 10–7:0–3 (в герсдорфите) и 3.5–0:6.5–10 (в ульманните) (рис. 6).

### Арсенопирит

В Норильском рудном поле арсенопирит довольно редок. Это один из наиболее поздних минералов 1-го цикла арсенидной минерализации. Слагает узкие, до 0.5 мм, зоны в сферолитовых агрегатах самородного мышьяка и леллингита (рис. 8) и мелкие ромбические кристаллы, выросшие на сферолиты мышьяка и на агрегаты леллингита. В арсенопирите отношение As:S близко к 1, содержание Sb до 3 мас.%, Co и Ni – менее 0.05 мас.%.

### О генезисе сульфоарсенидов Ni-Co-Fe в Норильском рудном поле

Поскольку арсениды и антимоныды Ni-Co в карбонатных жилах развиты только в пределах залежей магматических сульфидных руд, вероятным источником Ni и Co для мета-

морфогенно-гидротермальных жил служили окружающие пентландит-халькопирит-пирротиновые руды. Соотношение Ni:Co в этих рудах  $\approx 20:1$  (Годлевский, 1959; Шишкин, 1973). Близкое соотношение в метаморфогенно-гидротермальных жилах: в целом по всей массе анализов арсенидов и антимоныдов ( $n=690$ ) величина Ni:Co  $\approx 15:1$ . Очевидно, по этой причине самые ранние и наиболее распространенные минералы – никелин, маухерит, брейтгауптит; содержание S, Co и Fe в них незначительно. В результате S, Co и Fe периодически накапливались в минералообразующих растворах и возникали герсдорфит, Fe-Co-герсдорфит, Fe-Ni-кобальтин, сернистый крутовит и арсенопирит. Эти минералы кристаллизовались обособленно, а также замещали ранее образованные арсениды и антимоныды. Беспримесный кобальтин отсутствует, широко развиты Ni- и Fe-Ni-кобальтин; очевидной причиной была высокая концентрация Ni в минералообразующих растворах. О совместном накоплении S и Co в минералообразующих растворах могут свидетельствовать коэффициенты парной корреляции содержаний элементов в сульфоарсенидах, которые по нашим данным составляют  $r(\text{Co-S}) = +0.98$ ;  $r(\text{Ni-S}) = -0.97$  ( $n=56$ ). Итак, зональность минералов сульфоарсенидов и сульфоантимоныдов Ni-Co-Fe и чередование минеральных фаз обусловлены, в первую очередь, ходом дифференциации рудоносных гидротермальных растворов.

В метаморфогенно-гидротермальных жилах Норильского рудного поля широко развиты минералы непрерывного изоморфного ряда герсдорфит-кобальтин. Температура их формирования по материалам изучения флюидных включений составляет 216–127°C. По экспериментальным данным Д. Клемма (Klemm, 1965), полученным в сухих системах FeAsS-NiAsS-CoAsS, оценки температур образования для минералов такого состава – более 500°C. Таким образом, определение тем-

ператур образования по составу арсенидов в гидротермальных жилах с использованием данных для сухих систем не корректно.

Для состава CoAsS существуют относительно малоупорядоченные кубические кобальтины, которые развиты в месторождениях сравнительно небольшого масштаба (с неблагоприятными условиями отжига), и более упорядоченный ромбический аллоклазит, который характерен для крупномасштабных месторождений (с благоприятными условиями отжига). В норильских карбонатных жилах развит только кобальтин. Представляется, что этот факт – еще одно свидетельство эпитогенетического характера антимонидно-арсенидной минерализации Норильского рудного поля.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-05-64162).

## Литература

- Боришанская С.С., Виноградова Р.А., Крутов Г.А. Минералы никеля и кобальта (систематика, описание и диагностика). М.: Изд-во МГУ, **1981**. 224 с.
- Виноградова Р.А. Минералы никеля и кобальта (новые данные, краткий обзор) // Вестник МГУ. Сер. геол. **2002**. № 4. С. 37-45.
- Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М.: Мир, **1981**. 575 с.
- Гамянин Г.Н., Лыхина Е.И. Ni-Co арсениды и сульфоарсениды золото-редкометалльных месторождений Восточной Якутии // Зап. ВМО. 2000. Ч. 129. Вып. 5. С. 126-138.
- Генкин А.Д., Дистлер В.В., Филимонова А.А., Евстигнеева Т.А. Сульфидные медно-никелевые руды норильских месторождений. М.: Наука, **1981**. 234 с.
- Годлевский М.Н. Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. М.: Госгеолтехиздат, **1959**. 89 с.
- Гриценко Ю.Д., Спиригонов Э.М. Минералы непрерывных рядов раммельсбергит-лёллинит и раммельсбергит-саффлорит в антимонидно-арсенидно-карбонатных метаморфогенно-гидротермальных жилах Норильского рудного поля // Зап. ВМО. **2005а**. Ч. 134. Вып. 1. С. 53-68.
- Гриценко Ю.Д., Спиригонов Э.М. Минералы ряда никелин-брейтгауптит метаморфогенно-гидротермальных жил Норильского рудного поля // Тр. Минералогического Музея РАН им. А.Е. Ферсмана. **2005b**. Вып. 40. С. 51-64.
- Дистлер В.В., Лапутина И.П., Смирнов А.В., Балбин А.С. Арсениды, сульфоарсениды никеля, кобальта и железа Талнахского рудного поля. В кн.: Минералы и парагенезисы минералов эндогенных месторождений. Л.: Наука, **1975**. С. 61-74.
- Изоитко В.М., Вьяльсов Л.Н. Об ассоциации арсенидов и антимонидов никеля в рудах Талнахского месторождения. В кн.: Минералы и парагенезисы минералов рудных месторождений. Л.: Наука, **1973**. С. 31-38.
- Костов И., Минчева-Стефанова И. Сульфидные минералы. Кристаллохимия, парагенезисы, систематика. М.: Мир, **1984**. 290 с.
- Крутов Г.А. Месторождения кобальта. М.: Госгеолтехиздат, **1959**. 232 с.
- Кулагов Э.А. Особенности минерального состава руд месторождения Норильск-1. Дисс. канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, **1968**. 239 с.
- Рамгор П. Рудные минералы. М.: ИЛ, **1962**. 1136 с.
- Рудаевский Н.С. О природе зональности минералов – арсенидов, арсенид-сульфидов и сульфидов железа, никеля и кобальта // ДАН СССР. **1976**. Т. 238. С. 156-199.
- Спиригонов Э.М., Ладыгин В.М., Симонов О.Н., Степанов В.К. Метавулканиды цеолитовой и пренит-пумпеллиитовой фации трапповой формации Норильского района Сибирской платформы. М.: МГУ, **2000**. 212 с.
- Спиригонов Э.М., Плетнев П.А. Месторождение медистого золота Золотая Гора (О «золото-родингитовой» формации). М.: Научный Мир, **2002**. 216 с.
- Спиригонов Э.М., Чвилёва Т.Н. О границе между герсдорфитом и крутовитом // Докл. АН. **1995**. Т. 341. С. 785-787.
- Чвилёва Т.Н., Безмертная М.С., Спиригонов Э.М., Виноградова Р.А. Справочник-определитель рудных минералов в отраженном свете. М.: Недра, **1988**. 505 с.
- Шишкин Н.Н. Кобальт в рудах месторождений СССР. М.: Недра, **1973**. 320 с.
- Bayliss P. X-ray data, optical anisotropism, and thermal stability of cobaltite, gersdorffite, and ullmannite // Mineral. Mag. **1969**. Vol. 37. P. 26-33.
- Bayliss P., Stephenson N.C. The crystal structure of gersdorffite // Mineral. Mag. **1967**. Vol. 36. P. 38-42.
- Baziat D., Monehoux P., Tollon F. Cobaltite-gersdorffite solid solution as a primary magmatic phase in spessartite, Lacaune area, Montagne Noire, France // Canad. Mineral. **1996**. Vol. 34. P. 503-512.
- Giese R.F., Kerr P.F. The crystal structure of ordered and disordered cobaltite // Amer. Mineral. **1965**. Vol. 50. P. 1002-1014.
- Klemm D.D. Synthesis und analysis in den Dreiecksdiagrammen FeAsS-CoAsS-NiAsS und FeS<sub>2</sub>-CoS<sub>2</sub>-NiS<sub>2</sub> // Neues Jahrb. Mineral. Abh. **1965**. Bd. 103. Hf. 3. S. 205-221.
- Oen I.S., Burke E.A.J., Kieft C., Westerhof A.B. Ni-arsenides, Ni-rich loellingite and (Fe, Co)-rich gersdorffite in Cr-Ni-ores from Malaga Province, Spain // Neues Jahrb. Mineral. Abh. **1971**. Bd. 115. Hf. 2. S. 123-139.
- Spiridonov E. M., Gritsenko Y. D., Kulagov E. A., Sereda E.V., Belyakov S.N. Metamorphogenic-hydrothermal Co-Ni antimonidic-arsenidic mineralization with Ag, Bi, Se, U in Norilsk ore field - possible model of five-element ore formation // 32<sup>nd</sup> Intern. Geol. Congr. Florenzia: **2004**. Abstract. Part 1. P. 661.