

УДК 549.322(571.511)

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ДИАРСЕНИДАХ РЯДА ЛЕЛЛИНГИТ–РАММЕЛЬСБЕРГИТ

© 2004 г. Ю. Д. Гриценко, Э. М. Спиридонов, Р. А. Виноградова

Представлено академиком В.С. Урусовым 22.06.2004 г.

Поступило 24.06.2004 г.

Ромбические диарсениды Fe, Co и Ni группы леллингита – леллингит FeAs_2 , саффлорит CoAs_2 и раммельсбергит NiAs_2 – характерны для месторождений пятиэлементной формации и близких к ним арсенидных кобальт-никелевых, менее распространены в месторождениях других типов [3, 7, 8, 11, 14]. В составе диарсенидов группы леллингита обычно присутствуют все три металла с преобладанием одного или двух из них. Широко распространены природные твердые растворы непрерывного изоморфного ряда леллингит–саффлорит; реже встречаются твердые растворы непрерывного ряда саффлорит–раммельсбергит.

Редкий в природе изоморфный ряд леллингит–раммельсбергит считался дискретным [2, 4]. Известны единичные находки минералов промежуточного состава: богатый Ni леллингит в хромит-никелиновых рудах провинции Малага в Испании [12, 13] и массива Бени-Бушера в Марокко [13], в метаморфизованных сульфидных никелевых рудах Воронежского региона [1], в золото-редкометалльных рудах Якутии [4]; богатый Ni и Co леллингит в сульфидных медно-никелевых рудах Норильского региона [6].

При изучении антимонидно-арсенидной минерализации Норильского рудного поля нами впервые установлена непрерывная серия твердых растворов в ряду леллингит–раммельсбергит.

Норильское рудное поле расположено в плитном чехле дорифейской Восточно-Сибирской платформы, в зоне краевых дислокаций. Залежи магматических сульфидных Cu–Ni руд сопряжены с интрузивами оливиновых габбро-долеритов трапповой формации P_2-T_1 [5], их возраст 245 ± 5 млн. лет. Антимонидно-арсенидная минерализация преимущественно развита в карбонатных (кальцит, реже доломит), карбонат-ангидритовых, карбонат-апофиллитовых с пренитом жилах и прожилках, секущих сульфидные и малосульфидные Ni–Cu руды и развитые вне контуров рудных тел. Мощность

жил 0.3–150 см, протяженность 0.1–15 м. Аналогичные арсениды и антимониды Ni–Co–Fe слагают рассеянную вкрапленность в сульфидных рудах. Антимонидно-арсенидная минерализация, которая рассматривалась ранее как производная трапповой формации [5], моложе трапповой формации на 60–80 млн. лет и сопряжена с региональным послетрапповым низкоградным метаморфизмом [9, 10]. Условия образования жильной антимонидно-арсенидной минерализации ($P = 0.6–0.1$ кб, $T = 216–127^\circ\text{C}$) соответствуют цеолитовой фации. Появление Fe–Ni-арсенидов, в том числе диарсенидов группы леллингита, в Норильском рудном поле представляется закономерным. Источником металлов метаморфогенно-гидротермальных карбонатных жил с антимонидно-арсенидной минерализацией служили сульфидные руды. Соотношение Ni : Co в них $\approx 30 : 1$ [5]. Тенденция преобладания Ni (и Fe) над Co сохраняется и в арсенидах метаморфогенно-гидротермальных жил: в среднем по всем анализам арсенидов ($n = 690$) соотношение Ni : Co $\approx 15 : 1$.

Главные минералы антимонидно-арсенидной минерализации Норильского рудного поля – леллингит, самородный мышьяк, никелин NiAs, брейтгауптит NiSb, минералы ряда никелин–брейтгауптит, маухерит $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$. Менее распространены диарсениды рядов леллингит–раммельсбергит, раммельсбергит–саффлорит, крутовит NiAs_2 , триарсениды ряда скуттерудит CoAs_3 –никельскуттерудит NiAs_3 , сульфоарсениды ряда кобальтин CoAsS –герсдорфит NiAsS , арсенопирит FeAsS , ульманнит NiSbS. Жилы с антимонидно-арсенидной минерализацией также содержат в тех или иных количествах (иногда значительных) сфалерит, вюртцит, халькопирит, магнетит, халькозин, галенит, редкие гаухекорнит, паркерит, алабандин, клаусталит, хоулит, самородные серебро, висмут и свинец, сульфиды висмута, сульфиды серебра, ртутистое серебро, уранинит.

Арсениды, антимониды, сульфоарсениды Ni–Co–Fe и самородный мышьяк обычно образуют сложнзональные агрегаты расщепленных кристаллов – бобовины размером до 200 мм и каймы нарастания на сфалерит, вюртцит, халькозин. Зо-

нальность бобовин обусловлена последовательным образованием различных минералов и их сростаний, высокой степенью неоднородности распределения в пределах одного минерала Ni, Co, Fe, As, S, Sb. В отдельных бобовинах насчитывается до 15 моно- или полиминеральных зон шириной от 2 до 1000 мкм. Одна бобовина может включать до 6 зарождений никелина, брейтгауптита, минералов ряда леллингит–раммельсбергит и иных. В агрегатах арсенидов и антимонидов отчетливо проявлены зоны геометрического отбора, что свидетельствует об их кристаллизации в жильных полостях из нормальных растворов.

Выделены три последовательных цикла антимонидно-арсенидной минерализации. Первый цикл существенно арсенидный, с трендом от никелина, Sb-никелина, брейтгауптита, маухерита к диарсенидам Fe–Co–Ni и триарсенидам Ni–Co, с образованием самородного мышьяка и леллингита в конце цикла. Производные 1-го цикла развиты среди разнообразных метаруд, обогащенных борнитом. Второй цикл арсенидно-антимонидный; проявлен тренд с накоплением Sb к концу цикла; характерно наличие паркерита, самородных серебра, висмута и свинца, ртутистого серебра, пираргирита, клаусталита, уранинита. Производные 2-го цикла развиты среди разнообразных метаруд, обогащенных халькозином. Третий цикл – сульфоантимонидно-сульфоарсенидный, это каймы замещения и секущие прожилки герсдорфита в арсенидных бобовинах 1-го цикла и каймы замещения и секущие прожилки ульманнита и Sb-герсдорфита в арсенидно-антимонидных бобовинах 2-го цикла.

Диарсениды ряда леллингит–раммельсбергит развиты в минеральных комплексах 1-го и 2-го циклов в сложнзональных бобовинах, где образуют каймы шириной 20–400 мкм, агрегаты расщепленных кристаллов, а также слабо- и нерасщепленные кристаллы и сростания. В бобовинах 1-го цикла эти диарсениды нарастают на никелин, Sb-никелин, сростания маухерита и брейтгауптита; входят в состав зон с многократным чередованием диарсенидов и Sb-никелина; служат основанием для кристаллов никельскуттерудита; образуют каймы на почках самородного мышьяка. В бобовинах 2-го цикла диарсениды ряда леллингит–раммельсбергит нарастают на брейтгауптит и Sb-никелин; входят в состав зон с многократным чередованием диарсенидов, брейтгауптита и Sb-никелина.

Широко распространены расщепленные и тонкорасщепленные кристаллы раммельсбергита и леллингита. Наиболее характерны расщепленные выделения для Fe-раммельсбергита. Слабо расщепленные и нерасщепленные кристаллы, тройники в виде шестилучевых звезд характерны для малопримесного леллингита.

В отраженном свете Fe–Ni-диарсениды белые, со слабым двуотражением от слегка голубоватых

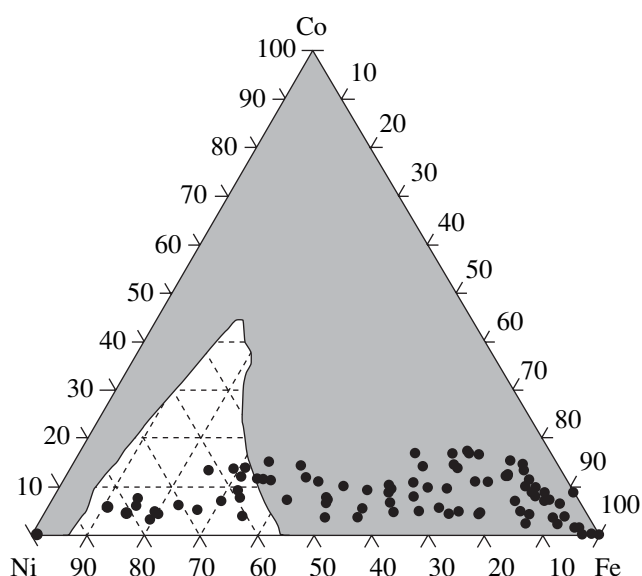


Рис. 1. Соотношение Fe, Co и Ni (ат. %) в природных диарсенидах группы леллингита. Закрашенное поле – область составов по данным [1, 3, 4, 6, 8, 11, 12, 13]; белое поле – область с неизвестным природным составом. Точки – составы изученных диарсенидов ряда леллингит–раммельсбергит Норильского рудного поля.

до желтоватых оттенков и яркими цветными эффектами анизотропии от коричневатого-желтого до голубого.

Норильские Fe–Ni-диарсениды содержат от следов до 28 мас. % Ni и от следов до 26 мас. % Fe. Коэффициент парной антикорреляции содержания Ni–Fe = -0.98 ($n = 110$). Содержание Co в них от следов до 10 мас. %, обычно составляет 2–4 мас. %, крайние члены ряда практически не содержат Co. В составе изученных диарсенидов часто обнаруживается Cu в количестве 0,0*n*–0,1*n* мас. %, изредка до 3 мас. % в железистых членах ряда. Содержание As варьирует от 61 до 73 мас. %. Во всех норильских Ni–Fe-диарсенидах присутствуют S – от следов до 7 мас. % (обычно 2–4 мас. %) и Sb – от следов до 6 мас. % (обычно 1–4 мас. %). Диарсениды, обогащенные кобальтом, обогащены и серой, коэффициент парной корреляции Co–S = $+0.61$ ($n = 110$). Диарсениды, обогащенные медью, обычно обеднены серой. Содержание Se не превышает 0.5 мас. %. Содержание Bi, Te, Ag, Hg обычно менее 0.01 мас. %.

Полученные данные позволяют констатировать существование непрерывного изоморфного ряда леллингит–раммельсбергит (рис. 1). Непрерывную серию твердых растворов этого ряда можно встретить и в пределах одного образца (табл. 1). Данный ряд представлен в первом и во втором циклах антимонидно-арсенидной минерализации Норильского рудного поля. При этом состав диарсенидов 1-го цикла изменяется во времени от рам-

Таблица 1. Химический состав (мас. %) диарсенидов ряда леллингит–раммельсбергит Норильского рудного поля

№	Ni	Co	Fe	Cu	As	Sb	S	Se	Сумма
1	23.85	1.62	2.95	0.03	64.53	4.48	1.59	0.42	99.47
2	22.76	1.71	4.33	–	66.24	2.75	1.31	0.38	99.48
3	21.08	0.89	5.07	–	65.76	3.44	1.42	0.41	98.07
4	19.59	1.52	7.35	0.07	67.17	1.40	2.60	0.39	100.09
5	15.04	3.27	10.03	0.03	64.49	4.94	2.09	0.41	100.30
6	13.16	2.14	13.72	0.02	66.69	2.40	1.99	0.38	100.50
7	12.83	1.87	13.29	–	66.66	2.93	2.11	0.35	100.04
8	11.79	1.02	15.36	0.06	65.07	3.92	1.95	0.30	99.47
9	9.45	1.28	16.47	0.10	65.13	5.64	0.74	0.31	99.12
10	8.55	1.44	18.29	0.11	64.73	3.46	2.35	0.29	99.22
11	7.38	1.66	19.10	0.06	64.40	4.06	3.01	0.41	100.08
12	5.06	1.19	19.54	0.43	67.63	3.61	0.25	0.30	98.01
13	5.21	1.31	20.69	0.05	66.68	3.36	1.54	0.40	99.24
14	3.10	0.68	21.75	0.61	68.19	2.52	0.87	0.30	98.02
15	2.99	1.29	23.83	0.01	65.82	0.81	3.35	0.40	98.50
16	1.94	2.18	21.75	0.09	67.15	4.17	0.46	0.31	98.05
17	0.05	0.11	26.14	–	71.07	0.59	0.34	–	98.30

Формульные коэффициенты в расчете на 3 атома

№	Ni	Co	Fe	Cu	Сумма	As	Sb	S	Se	Сумма
1	0.847	0.057	0.110	0.001	1.015	1.794	0.077	0.103	0.011	1.985
2	0.804	0.060	0.161	–	1.025	1.833	0.047	0.085	0.010	1.975
3	0.758	0.032	0.192	–	0.982	1.853	0.060	0.094	0.011	2.018
4	0.673	0.052	0.266	0.002	0.993	1.809	0.023	0.164	0.010	2.007
5	0.525	0.114	0.368	0.001	1.008	1.765	0.083	0.133	0.011	1.992
6	0.453	0.073	0.497	0.001	1.024	1.801	0.040	0.125	0.010	1.976
7	0.445	0.065	0.485	–	0.995	1.813	0.049	0.134	0.009	2.005
8	0.413	0.036	0.565	0.002	1.016	1.785	0.066	0.125	0.008	1.984
9	0.340	0.046	0.622	0.003	1.011	1.834	0.098	0.049	0.008	1.989
10	0.297	0.050	0.669	0.003	1.020	1.765	0.058	0.150	0.008	1.980
11	0.253	0.057	0.689	0.002	1.001	1.732	0.067	0.189	0.011	1.999
12	0.184	0.043	0.746	0.014	0.987	1.925	0.063	0.017	0.008	2.013
13	0.183	0.046	0.765	0.002	0.996	1.838	0.057	0.099	0.010	2.004
14	0.111	0.024	0.820	0.020	0.975	1.916	0.044	0.057	0.008	2.025
15	0.102	0.044	0.857	–	1.003	1.763	0.013	0.210	0.010	1.997
16	0.070	0.079	0.829	0.003	0.981	1.907	0.073	0.030	0.008	2.019
17	0.002	0.004	0.979	–	0.984	1.983	0.01	0.022	–	2.016

Примечание. Анализы выполнены с помощью рентгеновского микроанализатора Cameca SX-50. Условия съемки: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 20 нА. Аналитики Н.Н. Кононкова, И.А. Брызгалов; прочерк означает, что содержание элемента ниже чувствительности метода. Образец – бобовины в кальцитовой жиле первого цикла антимонидно-арсенидной минерализации. Бобовины слагают чередующиеся Sb-никелин, никелин, сростания маухерита и брейтгауптита, Fe–Ni-диарсениды: от центра к периферии – раммельсбергит, промежуточные члены ряда раммельсбергит–леллингит, леллингит. Гомогенность фаз контролировалась в оптическом микроскопе, по фотографиям в отраженных электронах и в характеристическом рентгеновском излучении соответствующих химических элементов.

мельсбергита к леллингиту, а состав диарсенидов 2-го цикла – от леллингита к раммельсбергиту.

Обнаруженные и изученные диарсениды ряда леллингит–раммельсбергит пополняют сведения о минеральном составе антимонидно-арсенидной минерализации Норильского рудного поля. Полученные данные о существовании непрерывного ряда леллингит–раммельсбергит существенно дополняют имеющиеся в литературе сведения о химическом составе диарсенидов Fe, Co и Ni группы леллингита и позволяют ставить вопрос о номенклатуре диарсенидов группы леллингита, которая в настоящее время отсутствует.

По экспериментальным данным [15] в сухих системах непрерывные ряды диарсенидов Ni, Co и Fe не образуются даже при температуре 800°C. Температура образования арсенидов Ni, Co и Fe в ангидрит-карбонатных жилах Норильского рудного поля существенно ниже (см. выше). Таким образом, оценки температур образования по составу диарсенидов в гидротермальных жилах на основании данных по синтезу диарсенидов Ni–Fe–Co в сухих системах некорректны.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буковшин В.В., Чернышев Н.Н. // Зап. ВМО. 1985. Ч. 114. В. 3. С. 335–340.
2. Виноградова Р.А. // Вестн. МГУ. Сер. геол. 2002. № 4. С. 37–45.
3. Виноградова Р.А., Бочек Л.И. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1980. № 2. С. 87–100.
4. Гамянин Г.Н., Лыхина Е.И. // Зап. ВМО. 2000. Ч. 129. В. 5. С. 126–138.
5. Годлевский М.Н. Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. М.: Госгеолтехиздат, 1959. 89 с.
6. Дистлер В.В., Лапутина И.П., Смирнов А.В. и др. Минералы и парагенезисы минералов эндогенных месторождений. Л.: Наука, 1975. С. 61–74.
7. Крутов Г.А. Месторождения кобальта. М.: Госгеолтехиздат, 1959. 232 с.
8. Рудашевский Н.С., Иоффе П.А., Григорьев Д.П. // Зап. ВМО. 1978. Ч. 107. В. 1. С. 3–20.
9. Спиридонов Э.М., Ладыгин В.М., Кулагов Э.А. и др. Минералогия – основа использования комплексных руд. СПб.: ВМО РАН. 2001. С. 97–99.
10. Спиридонов Э.М., Ладыгин В.М., Симонов О.Н. и др. Метавулканиты цеолитовой и прениит-пумпеллитовой фации трапповой формации Норильского района Сибирской платформы. М.: Изд-во МГУ, 2000. 212 с.
11. Шишкин Н.Н. Кобальт в рудах месторождений СССР. М.: Недра, 1973. 320 с.
12. Cervilla F., Ronsbo J. // Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 1992. S. 193–206.
13. Oen I.S., Burke E.A.J., Kieft C. et al. // Neues Jahrb. Mineral. Abh. 1971. Bd. 115. № 2. S. 123–139.
14. Petruk W., Harris D.C., Stewart J.M. // Can. Mineral. 1971. V. 11. P. 150–186.
15. Roseboom E.H. // Amer. Miner. 1963. V. 48. P. 271–293.