

УДК 549.322 (571.511)

## МЫШЬЯК-ЛЁЛЛИНГИТОВАЯ АССОЦИАЦИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ЖИЛ НОРИЛЬСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ

Ю.Д. Гриценко, Э.М. Спиридонов, Е.В. Середа

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

В метаморфогенно-гидротермальных жилах среди Co-Ni-Cu-Fe сульфидных залежей Норильского рудного поля и за их пределами относительно широко развиты самородный мышьяк, лёллингит и мышьяк-лёллингитовые агрегаты. Охарактеризованы данные минералы и сопутствующие кальцит, ангидрит, апофиллит, сфалерит. Самородный мышьяк – низкосурьмянистый, содержание Sb до 2.5 мас.%. Лёллингит – стандартный, с незначительными вариациями содержания As, в ассоциации с самородным мышьяком лёллингит содержит Cu до 2.9 мас.%.  
В статье 5 таблиц, 9 рисунков, список литературы из 4 названий

Самородный мышьяк и лёллингит образуют устойчивую ассоциацию, одну из распространенных в арсенидных метаморфогенно-гидротермальных жилах Норильского рудного поля (Кулагов, 1968; Дистлер и др., 1975; Гриценко, Спиридонов, 2005). Они развиты в кальцитовых, кальцит-ангидритовых, кальцит-апофиллитовых жилах в ассоциации с другими арсенидами Fe-Ni-Co, со сфалеритом, галенитом, халькопиритом, пирротином, игольчатым кубанитом, халькозином.

Арсениды и антимониды Ni и Co в карбонатных жилах развиты только в пределах залежей магматических сульфидных Co-Ni-Cu руд. Самородный мышьяк и лёллингит развиты в карбонатных жилах как в пределах залежей сульфидных руд, так и вне их. По наблюдениям Е.В. Середы, С.Н. Белякова и нашим данным количество жил с самородным мышьяком внутри сульфидных руд – 11, вне руд – 7.

По нашим наблюдениям ассоциация самородного мышьяка и лёллингита завершает первую арсенидную стадию формирования антимонидно-арсенидной минерализации. Ранние её образования обогащены Ni, Co, Fe. Они представлены маухеритом, никелином, брейтгауптитом; позднее появляются диарсениды: раммельсбергит, саффлорит, лёллингит; ещё позднее – триарсениды, завершают – самородный мышьяк и лёллингит.

С самородным мышьяком и лёллингитом ассоциируют галенит, пирротин, игольчатый кубанит, маложелезистый светло-коричневый или желтый сфалерит ( $Zn_{0.980}Fe_{0.015}Cd_{0.005}S$ ), в то время как с более ранними арсенидами ассоциируют более железистый сфалерит и вюртцит ( $Zn_{0.839}Fe_{0.127}Cu_{0.032}Cd_{0.002}S$ ).

Характерной особенностью кальцитовых жил с самородным мышьяком является присутствие ангидрита и (или) заместившего его гипса, а также апофиллита. Ангидрит

обычно нарастает на кристаллы кальцита, заполняя свободное пространство центральной части жил (рис. 1). Ангидрит прозрачный, голубого цвета, его состав  $Ca_{0.999-0.992}Sr_{0-0.008}Ba_{0-0.002}Pb_{0-0.001}(SO_4)$ . Гидроксилапофиллит нарастает на кальцит, образует таблитчатые кристаллы, его состав  $(K_{0.95}Na_{0.01})_{0.96}Ca_{4.06}[Si_{3.97}O_{10}]_2(O_{0.08}OH_{0.92})_1 \cdot 8H_2O$ .

Мышьяк-лёллингитовые почки размещены главным образом в кальците (рис. 2). Кальцит белый, иногда розовый, обладает сильной люминесценцией красного цвета при воздействии длинноволнового и коротковолнового ультрафиолетового излучения ( $\lambda = 365$ ,  $\lambda = 254$  нм) – рисунок 3. Состав кальцита  $Ca_{0.994-0.998}Mn_{0-0.004}Fe_{0-0.001}(CO_3)$ .

Мышьяк образует концентрически-зональные, почковидные, сферолитовые агрегаты размером до 25 см в поперечнике и их скопления. Лёллингит обычно образует тонкую (1–2 мм) корку из мелких и мельчайших кристаллов на сферолитовых агрегатах мышьяка (рис. 1, 2). Встречаются почки с неоднократным чередованием лёллингита и мышьяка, в некоторых образцах можно выделить до 3 таких ритмов (рис. 4). Часто в сферолитовых агрегатах мышьяка присутствуют сингенетичные вроски лёллингита (рис. 6–8).

Почки мышьяка часто зональны, зональность агрегатов хорошо проявляется на их окисленной поверхности (рис. 2). Мышьяк почти не содержит примесей, концентрация в нем сурьмы 1–2.5 мас.% (табл. 1). Параметры элементарной ячейки изученного мышьяка (табл. 2) соответствуют бессурьмянистому мышьяку (дифрактометр ДРОН-3, Co-антикатор; внутренний эталон – а-кварц; параметры решетки рассчитаны методом наименьших квадратов).

Почки мышьяка окружены корками, состоящими из лёллингита, реже совместно с арсенопиритом (рис. 5). В основании корок

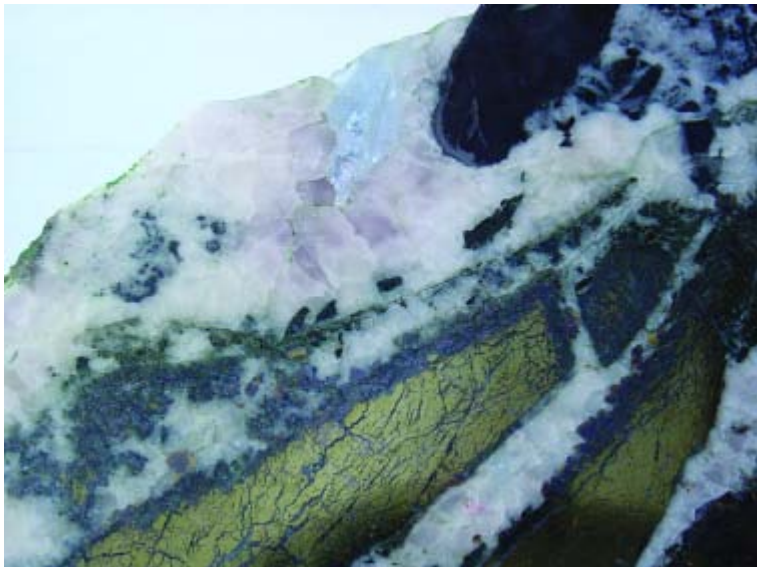


Рис. 1. Агрегат самородного мышьяка (черное) с тонкой каймой лёлингита в кальцитовой жиле с ангидритом (голубое) и мало-железистым сфалеритом среди брекчированных сульфидных руд. Вокруг обломков сульфидных руд – каймы замещения железистого сфалерита и магнетита. Ширина поля зрения 10 см

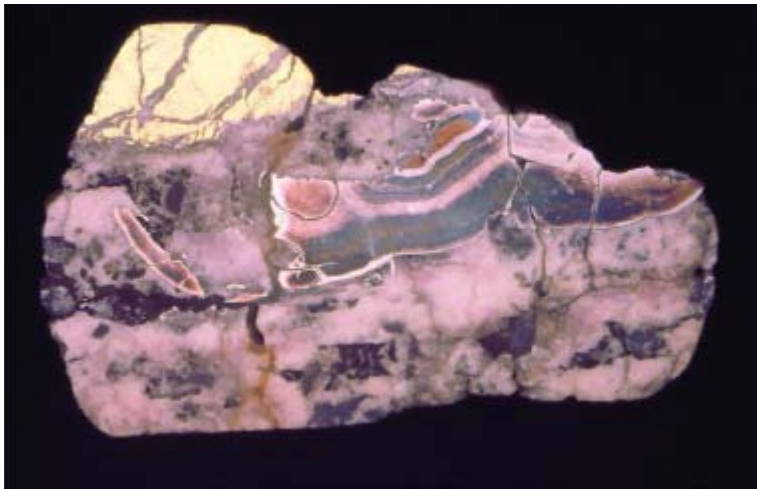


Рис. 2. Зональный агрегат самородного мышьяка с тонкой каймой лёлингита в кальцитовой жиле. Мышьяк подвергнут воздушному травлению. Светлые зоны содержат примесь сурьмы. Ширина поля зрения 10 см

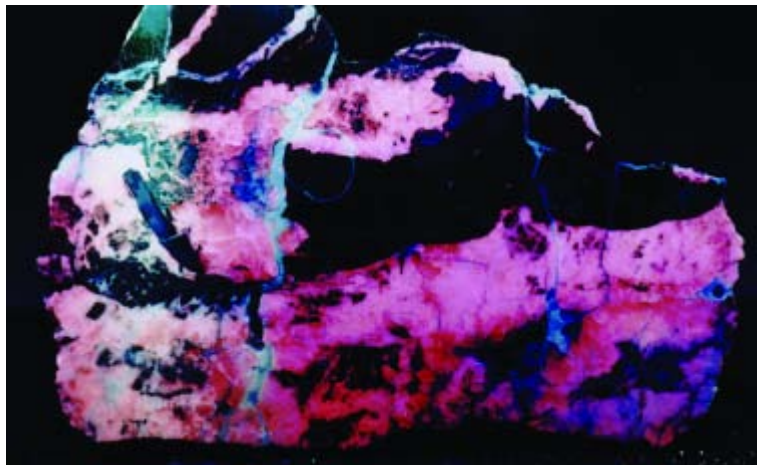


Рис. 3. Этот же образец под ультрафиолетовом излучением ( $\lambda=254$  нм). Участки кальцита с красным свечением обогащены марганцем



Рис. 4. Почка самородного мышьяка (черное) с прослойками лёллингита (белое). Полированный шлиф, ширина поля зрения 1 см

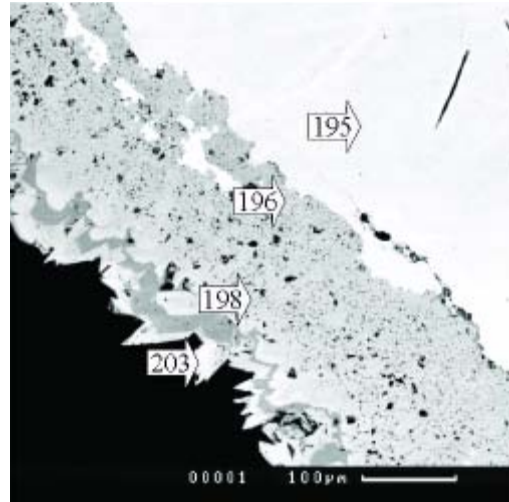


Рис. 5. Кайма лёллингита (серое, ан. 196–203) с арсенипитом (темно-серое) вокруг почки самородного мышьяка (белое, ан. 195) в кальците (черное). Фотография в отраженных электронах

Рис. 6. Почки самородного мышьяка (серое, ан. 186, 187) с сингенетичными уплотненными вростками лёллингита (темно-серое). Вокруг них – сростания кальцита (черное) и расщепленных кристаллов лёллингита. Фотография в отраженных электронах

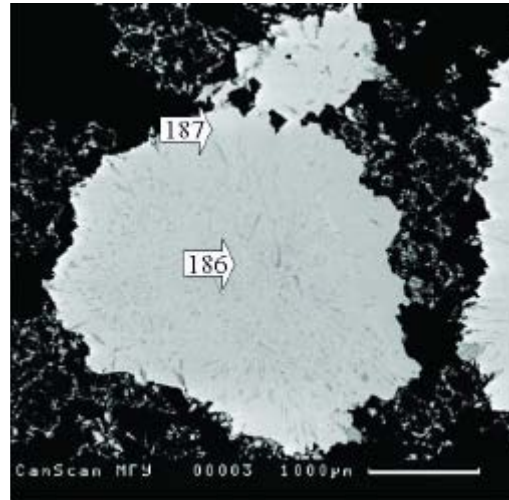


Рис. 7. Сростания расщепленных кристаллов лёллингита (серое, ан. 192) и кальцита (черное) вокруг почки самородного мышьяка. Фотография в отраженных электронах

Рис. 8. Самородный мышьяк (серое) с сингенетичными вростками лёллингита (темно-серое, ан. 190, 191) в кальците (черное). Фотография в отраженных электронах

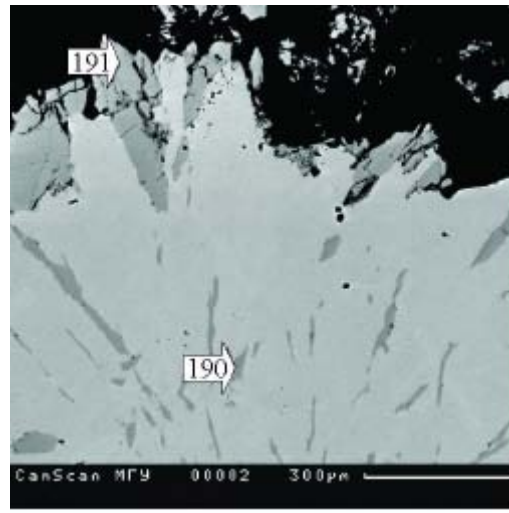
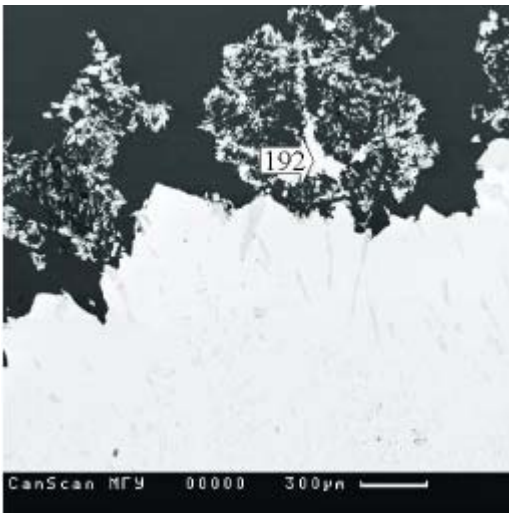


Таблица 1. Химический состав самородного мышьяка ангидрит-кальцитовых жил Норильского рудного поля

Элемент №	Мас. %					Формульные единицы в расчете на 1 атом			
	As	Sb	S	Se	Сумма	As	Sb	S	Se
186	98.27	2.49	0.04	0.10	100.90	0.983	0.015	0.001	0.001
187	99.01	2.05	0.03	0.08	101.22	0.985	0.013	0.001	0.001
195	99.92	1.07	0.03	0.04	101.06	0.992	0.007	0.001	–
194	98.80	1.62	0.04	0.06	100.52	0.988	0.010	0.001	0.001
346	98.70	2.17	0.21	0.43	101.41	0.978	0.013	0.005	0.004

Примечание. В таблицах 1, 3, 5 анализы выполнены с помощью рентгеновского микроанализатора Сатеса SX-50. Условия съемки: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 20 нА. Аналитик Н.Н. Кононова; – содержание элемента ниже чувствительности метода и (или) элемент не определялся. Номера анализов в таблицах и на рисунках огни и те же

Таблица 2. Расчет рентгенограммы самородного мышьяка Норильского рудного поля

образец № 2855, ан. 186, 187		Эталон самородного мышьяка (Чвилева и др, 1988)		
d, Å	I	d, Å	I	h k l
2.764	10	2.74	10	102
2.049	8	2.04	9	104
1.878	9	1.867	10	110
1.770	6	1.763	6	112
1.657	4	1.65	3	113
1.550	7	1.53	10	114
1.382	6	1.380	7	024
1.371	4	1.363	5	107
Параметры элементарной ячейки (Å)				
$a_0 = 3.76 \pm 0.01$		$a_0 = 3.78$		
$c_0 = 10.62 \pm 0.01$		$c_0 = 10.59$		

Таблица 4. Расчет рентгенограмм лёллингита Норильского рудного поля

Образец № 2877, ан. 190–192		Образец № 4976, ан. 414		Эталон лёллингита (Чвилева и др, 1988)		
d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	h k l
2.598	9	2.585	10	2.593	10	120
2.547	9	2.532	8	2.543	5	101
2.411	5	2.405	5	2.403	4	210
2.339	10	2.331	8	2.347	10	111
1.977	4	1.971	3	1.974	1	220
1.936	3	1.931	3	1.932	1	121
1.859	8	1.852	9	1.857	8	211,130
1.685	7	1.683	5	1.687	2	310
1.642	8	1.631	8	1.638	7	221
1.590	1			1.589	1	230
1.567	3	1.565	2	1.568	1	131
1.504	3		2	1.502	1	301
Параметры элементарной ячейки (Å)						
$a_0 = 5.31 \pm 0.03$		$a_0 = 5.26 \pm 0.01$		$a_0 = 5.273$		
$b_0 = 5.98 \pm 0.01$		$b_0 = 5.96 \pm 0.01$		$b_0 = 5.963$		
$c_0 = 2.91 \pm 0.02$		$c_0 = 2.89 \pm 0.01$		$c_0 = 2.907$		

Таблица 3. Химический состав лёллингита из ассоциации с самородным мышьяком ангидрит-кальцитовых жил Норильского рудного поля

Элемент №	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	Сумма		
190	0.05	0.69	21.73	2.88	71.97	0.34	0.08	0.11	97.84	0.002	0.025	0.827	0.096	0.950	2.036	0.006	0.005	0.003	2.050
191	0.06	0.11	23.70	1.17	72.78	1.00	0.24	0.13	99.20	0.002	0.004	0.888	0.039	0.937	2.027	0.017	0.016	0.003	2.063
192	0.04	0.08	24.36	1.44	71.87	0.59	0.21	0.17	98.76	0.001	0.003	0.912	0.047	0.965	2.007	0.010	0.014	0.005	2.035
296	0.01	0.01	24.32	1.06	71.16	0.90	0.82	0.01	98.28	–	–	0.910	0.035	0.945	1.986	0.015	0.053	–	2.055
198	–	–	25.27	0.70	70.75	0.81	1.23	0.10	98.86	–	–	0.933	0.023	0.956	1.949	0.014	0.079	0.003	2.044
203	0.04	0.02	25.81	–	68.66	1.25	2.01	0.15	97.93	0.002	0.001	0.962	–	0.965	1.879	0.021	0.130	0.004	2.035
345	–	0.82	26.56	–	73.69	0.42	0.09	0.25	101.83	–	0.028	0.962	–	0.990	1.991	0.007	0.006	0.006	2.010
265	0.01	2.28	22.38	2.15	71.73	0.62	0.31	0.35	99.85	–	0.080	0.829	0.070	0.980	1.981	0.011	0.020	0.009	2.020



Рис. 9. Дендритовидные агрегаты лёллингита и сфалерит в кальцитовой жиле. Ширина поля зрения 5 см

кристаллы лёллингита мелкие, лёллингит низкосернистый: менее 1 мас.% S (табл. 3). Ближе к внешнему краю увеличиваются размер кристаллов лёллингита и содержание в нем серы (ан. 203). Кристаллы арсенипирита образуют довольно узкие прослойки в агрегатах лёллингита. В агрегатах лёллингита встречаются также небольшие, 20–50 мкм, неправильной формы вростки галенита; состав этого галенита  $(\text{Pb}_{0.972}\text{Fe}_{0.023}\text{Co}_{0.003})_{0.998}(\text{S}_{0.998}\text{As}_{0.004})_{1.002}$ .

Нередко самородный мышьяк крупных сферолитов «пронизан» сингенетичными уплощенными вростками лёллингита (рис. 6–8). Выходя на «поверхность» почек мышьяка, лёллингит формирует хорошо образованные призматические кристаллы (рис. 8). Этот

лёллингит содержит примесь меди, которая увеличивается к поверхности почек, достигая 3 мас.% (ан. 190). Внешние зоны кристаллов лёллингита уже вне почек мышьяка содержат меньшее количество меди (ан. 191, 192). Параметры элементарной ячейки такого медистого лёллингита увеличены по сравнению с эталоном (табл. 4, обр. 2877).

Отдельные метаморфогенно-гидротермальные ангидрит-кальцитовые жилы содержат из рудных минералов только лёллингит. Лёллингит двух типов: массивные скопления мелких кристаллов до 30 см в поперечнике или расщепленные дендритовидные агрегаты размером до 15 см (рис. 9). Этот лёллингит обычно малопримесный, изредка содержит серу до 2.5 мас.% и кобальт

Таблица 5. Химический состав лёллингита мономинеральных скоплений в кальцитовых жилах Норильского рудного поля

Элемент №	Мас. %							Формульные единицы в расчете на 3 атома									
	Ni	Co	Fe	As	Sb	S	Se	Сумма	Ni	Co	Fe	Сумма	As	Sb	S	Se	Сумма
414	0.00	0.07	28.20	73.39	0.34	0.19	0.41	102.59	–	–	1.011	1.011	1.965	0.006	0.012	0.007	1.989
415	0.11	1.93	26.39	72.42	0.18	0.22	0.45	101.69	0.004	0.066	0.953	1.023	1.950	0.003	0.014	0.010	1.976
416	0.00	0.00	28.48	69.66	0.35	2.57	0.26	101.32	–	–	1.003	1.003	1.828	0.006	0.157	0.007	1.997
417	0.00	0.09	26.83	72.35	0.28	0.52	0.22	100.29	–	0.003	0.981	0.984	1.972	0.005	0.033	0.006	2.016
419	0.20	4.54	22.50	73.27	0.09	0.15	0.39	101.14	0.007	0.157	0.822	0.986	1.994	0.002	0.009	0.009	2.014
344	0.19	0.07	25.31	73.46	0.16	0.24	0.28	99.70	0.007	0.003	0.937	0.947	2.028	0.003	0.015	0.006	2.053
347	0.88	1.31	23.74	72.14	0.21	0.20	0.25	98.73	0.031	0.046	0.888	0.965	2.011	0.004	0.013	0.007	2.035
348	0.22	0.19	26.21	72.31	0.59	0.22	0.27	100.02	0.008	0.007	0.967	0.981	1.988	0.010	0.014	0.007	2.019

Примечание. Медь не обнаружена

до 4.5 мас.% (табл. 5). Параметры элементарной ячейки данного лёллингита (табл. 5, ан. 414) соответствуют беспримесному лёллингиту (табл. 4, обр. 4976).

В ранних ассоциациях арсенидной минерализации диарсениды представлены преимущественно промежуточными членами изоморфных рядов  $\text{FeAs}_2\text{-NiAs}_2$ ,  $\text{FeAs}_2\text{-FeAsS}$ . Лёллингит обычно высокосернистый (до 12 мас.% S), часто содержит Ni, образует непрерывную серию твёрдых растворов вплоть до раммельсбергита. Лёллингит мономинеральных скоплений и в ассоциации с самородным мышьяком является крайним членом изоморфного ряда, содержание Ni менее 1 мас.%, Co до 4.5 мас.%, S до 2.5 мас.%, характерно присутствие Cu до 2.9 мас.%.

В концентратах лёллингита из карбонатных жил среди сульфидных Co-Ni-Cu руд и из жилы в роговиках палладий, платина, золото не обнаружены (чувствительность метода для Pt и Au 100 мг/т, для Pd – 30 мг/т; аналитик И.Я. Кошечева). Таким образом, при формировании метаморфогенно-гидротермальной арсенидной минерализации не происходило мобилизации благородных металлов.

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

## Литература

- Гриценко Ю.Д., Спиригонов Э.М. Минералы непрерывного ряда раммельсбергит – лёллингит и ряда раммельсбергит – саффлорит в метаморфогенно-гидротермальных антимонидно-арсенидно-карбонатных жилах Норильского рудного поля // Зап. ВМО. **2005**. Ч. 134. Вып. 1. С. 53-68.
- 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.
- Кулагов Э.А. Особенности минерального состава руд месторождения Норильск-1. Дисс. канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, **1968**. 239 с.
- Чвилёва Т.Н., Безсмертная С.С. и др. Справочник-определитель рудных минералов в отражённом свете. М.: Недра, **1988**. 504 с.