



АКАДЕМИЯ НАУК СССР

О. Е. Юшко-Захарова

ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ

СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

В МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ

МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ КОМИТЕТ СССР

ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ
И КРИСТАЛЛОХИМИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

О. Е. Юшко-Захарова

ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ
СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА
В МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

#184
2682

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1964



УДК 550.4+549.232/233 : 553.439

О т в е т с т в е н н ы й р е д а к т о р

Н. Д. СИНДЕЕВА

ВВЕДЕНИЕ

Медно-никелевые месторождения являются одними из наиболее интересных комплексных месторождений и тесно связаны с основными и ультраосновными породами. Из них добывается около 90% мировой добычи никеля, около 5% меди, кроме того, из них добывают такие металлы, как кобальт, металлы платиновой группы, золото, серебро, а также селен и теллур. Главные представители этого типа минерализации за рубежом — месторождения группы Садбери, Унгава (Канада), Бушнельда, Великой дайки и Инсизвы (Африка), Флот и Эвье (Норвегия), Макола (Финляндия). В СССР это мончегорская, печенгская и норильская группы месторождений.

Основным сырьем для производства селена и теллура до последнего времени были медноэлектролитные шламы заводов, перерабатывающих сульфидные медные руды. Однако в связи с общей тенденцией к комплексному использованию руд все большее значение приобретает производство селена и теллура на предприятиях, перерабатывающих медно-никелевые, медно-молибденовые, свинцово-цинковые и другие сульфидные руды.

Наиболее крупными по запасам селена и теллура и наиболее перспективными в смысле промышленного извлечения этих элементов являются медно-никелевые месторождения. На базе последних, особенно за границей, уже сейчас производится значительное количество этих металлов.

В СССР извлечение селена и теллура из медно-никелевых руд в настоящее время производится на Норильском месторождении. Производство селена и теллура на базе руд медно-никелевых месторождений Кольского полуострова не было налажено. В связи с этим одной из практических задач наших исследований явилось выяснение распространения селена и теллура в рудах медно-никелевых месторождений Кольского полуострова для решения вопроса об их перспективах в отношении извлечения этих элементов.

Настоящая работа обобщает проведенные автором исследования на медно-никелевых месторождениях (1954—1961) с целью выяснения минералого-geoхимических особенностей поведения в них селена и теллура.

Наиболее детально были изучены медно-никелевые месторождения Кольского полуострова (мончегорская и печенгская группы месторождений). Для сравнения выводов, полученных на месторождениях Кольского полуострова, были собраны и изучены каменный материал из месторождений Норильского района, а также образцы руд из некоторых зарубежных месторождений¹ (Садбери, Макола и др.).

¹ Каменный материал по зарубежным месторождениям был получен из музеев АН СССР и Ленинградского горного института, а также от доктора Ваасиоки благодаря любезному содействию профессора Г. Сахама.

Первые сведения о содержании селена и теллура в медно-никелевых месторождениях СССР появились сравнительно недавно. Наиболее ранние данные о присутствии селена и теллура в мончегорских рудах принадлежат В. В. Щербине (1937). В 1939 г. Е. И. Захаров и Заржинский установили селен в верхних горизонтах месторождения Ниттис-Кумужья. В Норильском месторождении первые сведения о содержании селена и теллура относятся к 1943 г., когда впервые были выполнены шесть химических определений этих элементов в жильных рудах.

Наиболее детальная работа по изучению селена и теллура в норильских рудах была проведена Г. Г. Зайнуллиным в 1956 г. Позднее изучение редких элементов в этом месторождении производилось Е. Н. Сухановой.

Изучением селена и теллура в медно-никелевых рудах Кольского полуострова долгое время никто не занимался. В 1952 г. Лабораторией рассеянных элементов Гиредмета производилось обследование руд и пылей комбината Североникель (Кольский полуостров) на редкие металлы, в результате которого было сделано заключение об отсутствии в них заметных количеств редких и рассеянных элементов и содержание селена и теллура признано непромышленным. Изучение печенгских месторождений в 1954 г. показало ошибочность этого вывода и выдвинуло медно-никелевые месторождения Кольского полуострова как источник попутного получения этих элементов. Последующее изучение месторождений Кольского полуострова подтвердило эти выводы (Юшко-Захарова, 1959, 1961). В 1958 г. Н. Д. Синдеева на основании исследований автора и Г. Г. Зайнуллина отнесла медно-никелевые месторождения к числу наиболее значительных по масштабам проявления селена и теллура. Ею же (Синдеева, 1959) приведена обобщенная характеристика распространения селена и теллура в норильских рудах.

Наши исследования носили минералого-геохимический характер и были направлены главным образом на выяснение закономерностей распространения в рудах селена и теллура. Так как сведения по этим элементам, за исключением перечисленных выше, к началу наших исследований отсутствовали, ближайшей задачей явилось выяснение содержания и закономерностей распределения селена и теллура в различных месторождениях, типах руд и минералах.

Как уже отмечалось, первый же год исследований показал широкое распространение в медно-никелевых рудах селена и теллура и дал возможность поставить вопрос об их попутном извлечении. В связи с этим перед нами стала задача установления формы нахождения этих элементов в рудах.

Для выполнения поставленных задач на каждом месторождении по заранее выбранным сечениям отбирались образцы руд и пробы для минералого-геохимических исследований. Сечения выбирались таким образом, чтобы можно было последовательно проследить изменения в вещественном составе рудных тел как по простиранию, так и на глубину. В зависимости от степени и характера разведенности месторождений несколько менялась специфика полевых исследований и отбора проб. Так, в Мончегорском районе на месторождении Ниттис-Кумужья-Травяная, наиболее хорошо вскрытом, образцы отбирались по горным выработкам на каждом горизонте, по всей длине жил с интервалами от 10 до 30 м. По каждой жиле брались на химический анализ имеющиеся на месторождении дубликаты бороздовых проб, соответствующие штуфным образцам. Для исследования на селен и теллур глубинного медного и никелевого оруденения, а также донных вкрапленных руд, вскрытых только скважинами, изучался керновый материал скважин.

По скважинам из рудных интервалов отбирались материал для шлифов и соответственно дубликаты проб на химический анализ. Таким же образом исследованы руды месторождения Нюд (Мончегорский район). Образцы руд месторождения Каула (Печенгский район) отбирались по наиболее характерным сечениям через рудные тела, по всей мощности рудных тел, из различных типов руд. Материалом для исследования руд Ждановского месторождения (Печенгский район) послужили выше упоминавшиеся керны буровых скважин. Керн отбирался по разрезам через все рудные тела месторождения. По такой же схеме отобран и изучен каменный материал из месторождений Каммикиви и Котсельвара (Печенгский район). На месторождении Каммикиви, кроме того, детально изучен разрез в карьере, а на месторождении Сопча (Мончегорский район) — разрез через рудные пласти в коренных обнажениях.

Небольшое количество образцов по скважинам было отобрано на недавно открытом Аллареченском месторождении (Печенгский район). На месторождениях Норильского района (Норильск-1) полевые исследования ограничились сбором сравнительного каменного материала по различным типам руд и минералам.

Полевые минералогические исследования сопровождались выборочной документацией рудных тел.

В камеральный период произведены детальное минералогическое изучение и систематическое химическое и спектроскопическое исследования различных типов руд и отдельных рудообразующих минералов. За время работ было изучено свыше 1000 полированных и 400 прозрачных шлифов. Произведено около 700 химических определений теллура и 700 селена и единичные химические определения германия, галлия, таллия, индия и других редких металлов.

При микроскопическом исследовании руд использовались самые большие доступные нам увеличения 353 и 504 на микроскопе Мин-6 и 2200 на микроскопе MeF «Reichert». Широко применялись микрохимические методы, метод отпечатков и определение твердости минералов на микроскопе ПМТ-3¹. Количественное определение отражательной способности производилось при помощи клина ОФК системы И. С. Волынского. В процессе диагностики редких металлов применялись методики рентгенометрического и микроспектрального изучения микровключений, разработанные А. Д. Генкиным. Применение этих методов помогло определить состав и структуру содержащихся в рудах новых природных соединений селена, теллура и других элементов.

Для выяснения характера распределения селена и теллура в отдельных рудных минералах производился отбор мономинеральных фракций. Наряду с ручной отборкой с применением стереоскопического микроскопа МБС-1 (максимальное увеличение 84) применялись методы магнитной сепарации, разделения в тяжелых жидкостях и флотации. Чистота отобранного материала проверялась микроскопическими и спектроскопическими методами.

Химическое определение селена и теллура производилось методом кислотного разложения руды с последующим восстановлением селена и теллура двуххlorистым оловом и солянокислым гидразином до элементарного состояния. Селен и теллур определялись колориметрически после их разделения и образуют коллоидные растворы с характерной окраской — красно-оранжевой у селена и темно-коричневой у теллура. Интенсивность окраски пропорциональна содержанию селена и теллура.

¹ Исследования проводились в минералогической лаборатории ИМГРЭ при участии С. И. Лебедевой.

В камеральной работе и при написании геологической части использовались материалы местных геологов. Полевые работы проводились в тесном контакте с коллективами геологов комбината Североникель, Мончегорской разведочной партии, комбината Печенганикель, Печенгской ГРП и Норильской комплексной геологоразведочной экспедиции, геологам и химикам которых автор выражает свою искреннюю признательность за повседневную помощь и внимание.

Кроме автора, в работах по теме участвовала младший научный сотрудник З. Н. Бурова, которой выполнена основная часть химических определений селена и теллура. Некоторое число химических определений селена и теллура произведено Н. З. Курбановой, А. Ларюковой и Л. Снег.

Большая помощь советами и консультациями была нам оказана И. С. Волынским, Н. Д. Синдеевой, А. Д. Генкиным, Н. В. Петровской и С. И. Лебедевой. Всем перечисленным товарищам мы выражаем глубокую благодарность.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД И РАСПРОСТРАНЕНИЕ В НИХ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

Среди разнообразных сульфидных месторождений медно-никелевая (пирротино-халькопирито-пентландитовая) минерализация, связанная с ультраосновными и основными породами, выделяется в самостоятельную обособленную группу.

Основными районами распространения медно-никелевых руд в СССР в настоящее время являются Кольский полуостров и северо-запад Сибирской платформы, а за рубежом — некоторые районы Канадского и Африканского щитов.

МЕСТОРОЖДЕНИЯ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Медно-никелевые месторождения Кольского полуострова приурочены к области Карелид, к зоне глубоко метаморфизованных эфузивных и интрузивных образований протерозойского возраста, протягивающейся через весь Кольский полуостров и уходящей на территорию Финляндии, Норвегии и Швеции. Эта зона в пределах СССР тянется от Печенги до Варзуги и характеризуется широким развитием основных и ультраосновных пород, с которыми связаны все известные медно-никелевые месторождения.

Среди никеленосных интрузий Печенго-Варзугской зоны Е. К. Козлов (1960) выделяет более древние (нижнепротерозойские) — синорогенные (Печенгский район) и более молодые — посторогенные (Мончегорский район). Синорогенные интрузии контролируются складчатыми структурами и метаморфизованы в тех же фациях, что и вмещающие их породы. Посторогенные интрузии контролируются зонами широтных и меридиональных разломов. Рудоносные интрузии расслоены: в лежачем боку они сложены перидотитами и оливинитами, а в висячем — норитами (Монча) или габбро (Печенга).

По геологическим особенностям и минералогическому составу руд медно-никелевые месторождения как Печенгского, так и Мончегорского районов в общем очень близки. При исследовании всех медно-никелевых месторождений была установлена связь их с хорошо дифференцированными основными и ультраосновными породами. Во всех месторождениях выделяются одни и те же генетические типы руд: сингенетические — мелко вкрапленные сульфидные руды и эпигенетические — сульфидные жилы, инъекционные и брекчевые руды. Минералогический состав руд также почти аналогичен. Как в Печенгском, так и в

Мончегорском районах руды представлены в основном пирротином, пентландитом, халькопиритом, пиритом, магнетитом и ильменитом; реже встречаются кубанит, виоларит, валлерит, бравоит, миллерит, ковеллин и марказит. Из редких минералов следует отметить арсениды и антимониды меди, никеля и кобальта — никелин, хлоантит, минералы группы платины — платину самородную, сперрилит, осмистый иридий, самородную медь, самородное золото, молибденит и теллуриды — гессит, сильванит, креннерит, алтант, минералы групп мелонита, теллурорисмутита — тетрадимита, а также платины и палладия — майченерит, мончейт и котульскит.

Наряду с большим сходством медно-никелевые месторождения Кольского полуострова имеют и некоторые различия. Так, они отличаются по морфологии самих рудоносных интрузивных тел. В Печенгском районе интрузивные тела имеют форму кругопадающих силлов, согласно залегающих в филлитах; в Мончегорском районе оруденение приурочено к единому четко дифференцированному интрузивному массиву. Кроме того, месторождения Печенгского и Мончегорского районов несколько отличаются и морфологией рудных тел. В месторождениях Мончегорского района преобладают сингенетические вкрапленные руды. В Печенге, наоборот, более широко развиты эпигенетические руды, представленные оруденелыми брекчиями, массивными рудами и метасоматической вкрапленностью.

Месторождения мончегорской группы

Месторождения мончегорской группы расположены в центральной части Кольского полуострова и приурочены к мончегорскому интрузивному массиву. Последний залегает вдоль тектонического контакта между породами архейского гнейсового комплекса и покровами спиллитов и метаморфизованных туфогенно-осадочных пород протерозойского возраста. Массив сложен оливинитовыми перидотитами, перидотитами, оливиновыми пироксенитами, бронзититами, меланократовыми норитами и другими породами и характеризуется четко проявленной дифференциацией и стратификацией.

Сульфидные медно-никелевые месторождения приурочены к участкам массива Ниттис-Кумужья-Травяная, Сопча и Нюд и представлены в основном тремя типами руд: вкрапленными, сплошными сульфидными и инъекционными. Вкрапленные руды, среди которых выделяются богатые и бедные, приурочены к различным по составу и структуре интрузивным породам и располагаются в них в виде полос, параллельных первичной полосчатости. Часто они бывают приурочены к подошвенной части массива. Наиболее существенными по своему значению являются месторождения вкрапленных руд, тяготеющие к контактовым частям интрузии на участке Ниттис-Кумужья-Травяная, так называемая Донная залежь и Сопча. Они приурочены к слоям оливиновых пироксенитов и перидотитов верхней части горы Сопчи («рудные пласти Сопчи») и к так называемому критическому горизонту интрузии на горе Нюд. Сплошные сульфидные руды чаще представляют собой жилы, приуроченные к тектоническим зонам внутри интрузивного массива. В основном они выполняют продольные кругопадающие трещины в осевой части массива. Инъекционные руды связаны с зонами смятия преимущественно в приподошвенной глубинной части массива (глубинное медное оруденение).

Селен и теллур были установлены во всех изученных месторождениях Мончегорского района, причем содержание селена за некоторыми

исключениями в основном довольно постоянное и составляет тысячные доли процента. Содержание же теллура в рудах неравномерное и колеблется в довольно широких пределах, однако редко превышает десятичесочные доли процента (табл. 1).

Таблица 1

Содержание селена и теллура в различных типах руд медно-никелевых месторождений Мончегорского района (в %)

Тип руд	Se	Содержание с учетом нерастворимого остатка	Te	Содержание с учетом нерастворимого остатка
Жильное оруденение	0,0010— 0,0072	—	Следы— 0,0015	—
Вкрапленные руды	0,0003— 0,0028	0,0038— 0,0079	Следы— 0,0048	0,0017— 0,006
	богатые	Следы— 0,0008	0,0021— 0,0033	Следы— 0,0005
Инъекционные руды (глубинное медное оруденение)	0,0010— 0,0132	—	0,0001— 0,0145	—

Так, жильное оруденение месторождения Ниттис-Кумужья-Травяная характеризуется содержанием селена, которое колеблется от 0,0010 до 0,0072 %, а теллура — от следов до 0,0015 %. Вместе с тем в целом содержание селена и теллура в жильном оруденении Мончегорского района во всех изученных жилах, на всех горизонтах, по всей доступной для изучения протяженности жил носит довольно близкий характер.

Богатые вкрапленные руды Мончегорского района по содержанию селена (на массу руды) несколько уступают жильным рудам. Однако содержание теллура в них обычно более высокое. Максимальное содержание теллура достигает здесь 0,0048 %. Наибольшее содержание селена и теллура установлено на участке Ниттис. Содержание же селена и теллура в бедных вкрапленных рудах очень низкое и составляет всего лишь десятичесочные доли процента, причем увеличение их содержаний происходит по мере увеличения количества сульфидов в руде. Вместе с тем большой интерес представляет тот факт, что содержание селена и теллура во вкрапленных рудах, пересчитанное на сульфидную часть (с учетом нерастворимого остатка), даже выше, чем в сульфидах из жильного (сплошного) сульфидного оруденения.

Самое высокое содержание селена и теллура установлено нами в инъекционном типе руд, в так называемом глубинном медном орудении, где оно достигает 0,0132 % Se, 0,0145 % Te.

Таким образом, содержание селена и теллура в различных типах медно-никелевых руд несколько меняется и в общем находится в прямой зависимости от содержания в руде сульфидных минералов и, как будет показано ниже, от условий образования руд.

Необходимо отметить, что с глубиной содержание селена и иногда теллура несколько увеличивается, как по отдельным жилам, так и по массиву в целом. Кроме того, устанавливается повышенное содержание селена и теллура на флангах жил, в участках их выклинивания и перехода пентландито-халькопирито-пирротиновых жил в халькопиритовые и магнетито-халькопиритовые прожилки.

Наконец, важно подчеркнуть, что в месторождениях Мончегорского района прямой зависимости между содержанием селена и теллура не устанавливается и соотношение Se : Te изменяется от 1:1 до 50:1.

Месторождения печенгской группы

Месторождения печенгской группы расположены к северо-западу от мончегорских, недалеко от границы с Норвегией. Интрузии основных и ультраосновных пород, с которыми связано медно-никелевое оруденение Печенгского района, приурочены к сильно дислоцированным осадочно-эффузивным породам печенгской формации, главным образом к филлитам, причем интрузивные тела в общем залегают согласно с вмещающими их породами. Они представлены дифференцированными ультраосновными породами от габбро, слагающих верхнюю часть массивов, до перidotитов, приуроченных к донным частям интрузий и в большей или меньшей степени измененных (до серпентинизированных перidotитов и серпентинитов).

Медно-никелевые месторождения района, число которых довольно велико (Ждановское, Каула, Каммикиви, Котсельваара и многие другие), контролируются, как правило, тектоническими зонами, четко прослеживающимися вдоль нижних границ ультраосновных массивов. Наиболее благоприятными для локализации промышленных сульфидных руд являются широтные тектонические нарушения.

Все месторождения Печенгского района довольно однотипны и отличаются друг от друга только степенью изменения вмещающих пород и запасами руд. Так, например, в месторождениях Каула и Каммикиви оруденение приурочено к серпентинитам, а в Ждановском и Котсельваара — к менее измененным серпентинизированным перidotитам.

Во всех месторождениях района наиболее широко распространены вкрапленные руды, залегающие в ультраосновных породах. Широко проявлены брекчевые руды, тяготеющие к приконтактовым тектоническим зонам и представленные обломками вмещающих пород, скементированными сульфидами. Гораздо менее развиты массивные сульфидные руды, а также вкрапленные руды во вмещающих филлитах.

Таблица 2

Содержание селена и теллура в различных типах руд
медно-никелевых месторождений Печенгского района (в %)

Тип руд	Se	Te
Массивный	0,0019—0,0054	0,0003—0,0010
Брекчевые	0,0001—0,0046	0,0001—0,0007
Вкрапленные руды		
богатые	0,0002—0,0034	Следы—0,0009
бедные	Следы—0,0012	0,0001—0,0007
Оруденельные филлиты . . .	Следы—0,0022	0,0001—0,0006

Таким образом, во всех месторождениях выделяются следующие промышленные типы руд: массивные, брекчевые, богатые вкрапленные (серые руды), бедные вкрапленные (оруденельные серпентиниты, оруденельные серпентинизированные перidotиты и оруденельные филлиты).

Селен и теллур установлены нами во всех месторождениях Печенгского района (Юшко-Захарова, Бурова, 1959). Содержание их так же,

как и в мончегорских рудах, составляет в общем тысячные доли процента для селена и десятитысячные для теллура, хотя и подвержены колебаниям даже в пределах одного типа руд. Содержание селена и теллура в различных типах руд изменяется в широких пределах. Особенно это, как и в мончегорских рудах, относится к теллуру (табл. 2).

Для всех месторождений максимальное содержание селена отвечает массивным рудам, затем следуют богатые вкрапленные (серые) или брекчевые руды (см. табл. 2). Самое низкое содержание селена отвечает серпентинитам, серпентинизированным перидотитам и филлитам (бедным вкрапленным рудам).

Такое распределение селена весьма характерно для медно-никелевых месторождений Печенгского района. Содержание теллура в три—пять раз ниже, чем селена (всегда закономерно), но в общем характер его распределения в рудах обычно тот же, что и селена, что отличает печенгские месторождения от мончегорских.

Исключением среди месторождений Печенгского района является Алларечинское, в котором содержание селена и теллура резко повышенено.

Интересно, что в печенгских рудах так же, как и в мончегорских, содержание селена и теллура с глубиной несколько увеличивается.

МЕСТОРОЖДЕНИЯ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

(Норильские месторождения)

Норильский рудный район находится в зоне сочленения Сибирской платформы с герцинской складчатой зоной.

По данным М. Н. Годлевского (1959₂, 1961), в геологическом строении Норильского района принимают участие осадочные и изверженные породы перми, карбона, девона и силура. Среди изверженных пород наиболее широко развиты лавы и гораздо менее интрузивные породы. Выделяются четыре вулканических цикла (Р+Т). Рудоносные интрузии приурочены к концу второго триасового цикла, который наиболее богат интрузиями. В числе этих интрузий имеются силлы лабрадоровых порфиритов, диабазов, долеритов и габбро-диабазов, а также неправильной формы тела дифференцированных рудоносных габбро-диабазов и норит-диабазов. Интрузии залегают как в осадочных породах палеозоя, так и в эффузивах, но наибольшее их число размещено в толще, которая начинается известняками верхнего силура и заканчивается диабазовым горизонтом. Рудоносные дифференцированные интрузии внедрялись вдоль межформационных швов и границ между свитами. Эти интрузии имеют неправильную трубообразную и часто корытообразную форму с уплощенными и приподнятыми бортами. Строение их слоистое, что отличает рудоносные интрузии от прочих. Слоистость асимметричная с постепенным переходом от оливиновых пород внизу до микропегматитовых пород вверху, с наличием сульфидного медно-никелевого оруденения в оливиновых разностях. Характерно, что при внедрении многих из описываемых интрузий не происходит никакого нарушения залегания вмещающих пород. Рудоносными являются интрузии ортопироксеновых габбро-диабазов. В настоящее время в Норильском районе известно более десяти интрузий, несущих медно-никелевое оруденение.

Рудоносная интрузия Норильск-1 характеризуется четкой первичной расслоенностью, причем выделяется несколько горизонтов, отличных по содержанию оливина и сульфидной вкрапленности. Наибольшее количество сульфидов приурочено к низам пикритовых и верхам такситовых габбро-диабазов.

М. Н. Годлевский (1959₁, ₂) выделяет для Норильского района следующие генетические типы руд: ликвационные, инъекционные. Ликвационные руды соответствуют сингенетическим рудам Кольского полуострова и представлены вкрапленностью и шлирами сульфидов в габбро-диабазах. Инъекционные руды являются эпигенетическими и делятся на вкрапленные и сплошные (жилы, линзы, гнезда).

Главными минералами руд являются пирротин, пентландит, халькопирит, к которым здесь в отличие от месторождений Кольского полуострова прибавляются значительные количества миллерита, кубанита, пирита и титаномагнетита.

Полученные нами данные по селену и теллтуру в рудах месторождений Норильского района приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Содержание селена и теллура в различных типах руд
месторождений Норильского района (в %)**

Тип руд	Se	Te
Сплошные	0,0008—0,0136	0,0002—0,0050
Вкрапленные		
богатые	0,0005—0,0026	0,0003—0,0004
бедные	0,0002—0,0004	0,0001—0,0003

Как и в месторождениях Кольского полуострова, содержание селена и в меньшей мере теллура во вкрапленных рудах зависит от масштабов проявления сульфидной вкрапленности. Чем она богаче, тем в общем выше содержание этих элементов (табл. 3).

Так же, как и в месторождениях Кольского полуострова, не наблюдается четкой прямой зависимости между содержанием меди и никеля, с одной стороны, и селеном, теллуром — с другой.

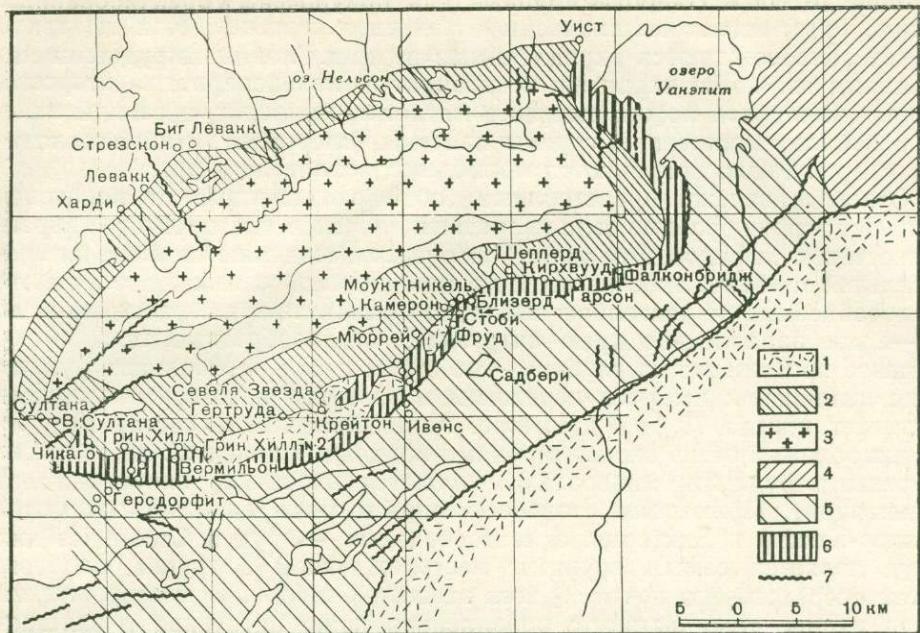
Изучение распределения селена и теллура в жильном оруденении показало, что содержание этих элементов в нем менее выдержано и колеблется в гораздо более широких пределах, чем во вкрапленных рудах. Максимальное содержание селена отвечает висячим бокам и центральным частям жил, наиболее обогащенным халькопиритом и пентландитом. Теллур не подчиняется этой закономерности, и в изученных нами разрезах максимальное его содержание было приурочено к лежачим бокам жил. Кроме того, содержание теллура несколько увеличивается от пирротиновых руд к халькопирит-пентландитовым и миллеритовым.

ЗАРУБЕЖНЫЕ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ниже предельно сжато охарактеризованы геологические черты месторождений за рубежом, руды которых были изучены нами в отношении селена и теллура.

Среди этих месторождений наиболее крупным является Садбери¹, расположенное в Канаде к северу от озера Гурон в провинции Онтарио (Канадский щит, фиг. 1). Оруденение локально и генетически связано с основными интрузиями докембрийского возраста. Наиболее древними породами района являются гнейсы, кристаллические сланцы, амфиболиты и мраморы архея. На них несогласно залегают породы протерозоя,

¹ Описание приводится по Цурбриггу (Zurbrigge, 1957).



Фиг. 1. Геологическая карта рудного поля Садбери в Онтарио, Канада по Х. Куку:

1 — поздние докембрийские граниты; 2 — интрузив Садбери; 3 — осадочные породы серии уант-уотер; 4 — породы серии брюс (самые низы протерозоя); 5 — породы серии кобальт; 6 — породы серии стоби (охватывающие ранние докембрийские граниты, выклинивающиеся в восточном направлении); 7 — разломы

представленные внизу граувакками, кварцитами и риолитами среднего гурона, а выше конгломератами, кварцитами и зеленокаменными породами верхнего турона. Этот комплекс пород образует крупную синклинальную структуру, в которую внедрилась, по контакту верхне- и нижнегуронских отложений, мощная интрузия основной магмы. Интрузивное тело имеет форму чащебразного лакколита-лополита; длина его около 58 км, ширина 32 км; он занимает площадь более 1800 км² и достигает 3 км мощности.

Лополит характеризуется резко проявленной стратификацией, вероятно связанной с процессом кристаллизационной дифференциации. Лополит снизу вверх сложен норитом, пегматитоидным норитом и микропегматитом, которые образуют в плане ряд концентрических полос и представляют дифференциаты одного интрузива.

Медно-никелевое сульфидное оруденение приурочено главным образом к нижней части норитового интрузива. Во многих местах в основании последнего наблюдается слой, богатый сульфидами, постепенно переходящий в норит без сульфидной вкрапленности.

По условиям залегания в месторождении различают придонные или краевые залежи, богатые никелем, и отжатые залежи, богатые медью. Придонные залежи главным образом приурочены к южному контакту норитового лополита, где он имеет большую мощность (месторождения Крейтон, Гарсон, Левакк и др.). Здесь сильно развиты разрывные нарушения. Рудные тела имеют пластообразную и линзообразную форму, длина их достигает 1 км при мощности до 60 м и простирании в

глубину до 900 м. Наиболее крупные тела приурочены к брекчированным зонам. Руды имеют массивное и брекчиеевое строение. Как те, так и другие сопровождаются вкрапленными рудами. Главными рудными минералами являются пирротин, пентландит и халькопирит; из второстепенных минералов можно выделить магнетит, миллерит, арсениды никеля и кобальта, минералы группы платины (сперрилит, стибиопалладинит и др.). Редко встречаются молибденит, сфалерит и др.

Отжатые залежи представляют собой отщепленные от норитовой интрузии дайкообразные тела кварцевых диоритов или норитов с вкрапленностью сульфидов. Эти тела с интрузивом соединяются либо на значительной глубине, либо не имеют с ним видимой связи. По форме это столбообразные и лentoобразные тела, вытянутые на расстояние до 1,5—2 км параллельно краю интрузива. Столбообразные тела имеют большое протяжение на глубину — до 500 м и более. Мощность рудных тел неодинакова: имеются пережимы и раздувы, в которых мощность достигает иногда 70 м в диаметре. Минералогический состав руд отжатых залежей очень схож с рудами придонных залежей: здесь также основными рудными минералами являются пирротин, пентландит и халькопирит. Примерами столбообразных рудных залежей являются Коппер-Клифф и Виктория, а лentoобразных — Фруд и Стоби. Из них Фруд является самым крупным месторождением в группе Садбери: в нем сосредоточено почти $\frac{2}{3}$ всех запасов Садбери. В месторождении Фруд рудное тело вытянуто параллельно краю интрузива и залегает в дайке кварцевого диорита. Рудное тело имеет падение в сторону интрузива под углом 60°; выполаживаясь с глубиной, оно соединяется с интрузивом.

По вещественному составу руды месторождений группы Садбери наиболее близки к кольским.

Данные по селену и теллуру в пробах различных типов руд месторождения Садбери приведены в табл. 4.

Таблица 4
Содержание селена и теллура в рудах месторождений
Садбери (в %)

Характеристика образца	Se	Te
Массивная (пирротин-пентландит-халькопиритовая) руда	0,0120	0,0050
Вкрапленная (пентландит-халькопирит-пирротиновая) руда	0,0018	0,0002
Массивная (пирротин-халькопиритовая) руда	0,0015	0,0030

Из этих данных видно, что общий порядок цифр не отличается от известных для месторождений СССР. Как и в месторождениях Кольского полуострова и Сибирской платформы, содержание селена и теллура, по-видимому, находится в прямой связи с содержанием сульфидов. В массивной сульфидной руде содержание селена и теллура в среднем в несколько раз выше, чем во вкрапленной (см. табл. 4). Пересчет содержания селена и теллура, определенных во вкрапленной руде, с учетом нерастворимого остатка дал следующие результаты: селена 0,0040%; теллура 0,0004%.

Аналогично отечественным месторождениям, в Садбери наиболее высокое содержание селена и теллура характерно для руд, обогащен-

ных халькопиритом и пентландитом, и более низкое для пирротинового оруденения. На это же указывают приведенные в следующей главе данные о содержаниях селена в главных рудообразующих минералах Садбери.

В связи с большим минералого-геохимическим сходством всех медно-никелевых месторождений селен и теллур должны присутствовать во всех месторождениях этого типа.

Имеющиеся в нашем распоряжении отрывочные фактические данные подтверждают это предположение.

Месторождения Финляндии, Швеции и Норвегии располагаются в той же, что и месторождения Кольского полуострова, области Карелии и имеют очень много общего с отечественными. Определение селена и теллура в брекчииевой пентландит-халькопиритовой руде из месторождения Макола показало содержание 0,0015% селена и следы теллура. По вещественному составу руды этого месторождения не отличаются от печенгских.

В табл. 5 приведены данные В. М. Гольдшмидта (1938) по содержанию селена в пирротин-пентландитовых рудах некоторых медно-никелевых месторождений Швеции и Норвегии, которые также сходны с печенгскими.

Таблица 5

Содержание селена (в %) в некоторых месторождениях
Швеции и Норвегии (по В. М. Гольдшмидту, 1938)

Месторождение	Тип руд	Se
Сохланд (Швеция)	Пирротин-пентландитовый	0,0028
Эспедален (Норвегия)	Пирротин-пентландитовый, массивный	0,0057

Заканчивая на этом характеристику распространения селена и теллура в рудах зарубежных медно-никелевых месторождений, отметим, что сведения по медно-никелевым месторождениям Африканской платформы ограничиваются единственным определением селена в штуфе массивной пирротино-пентландитовой руды из месторождения Влак-Фонтен (Трансвааль). Установлено 0,0057% этого элемента (Гольдшмидт, 1938). Однако, учитывая большое сходство месторождений Бушвельдского комплекса и Инсизвы с Норильскими месторождениями (Годлевский, 1961), можно ожидать в них аналогичного поведения селена и теллура. Интересно, что, по данным Шольца (Scholtz, 1936), уникальными по содержанию редких минералов Au, Pt и др. (возможно теллура) в этих месторождениях являются богатые халькопиритовые руды, особенно халькопирит-кубанитовая минерализация краевых частей халькопирит-кубанитовых жил; другими словами, картина близка к норильской.

В заключение краткой характеристики различных медно-никелевых месторождений приведем некоторые обобщения по медно-никелевому типу руд в целом.

Все эти месторождения приурочены к сравнительно ограниченному кругу более или менее дифференцированных основных и ультраосновных ортопироксеновых пород: норитов, пироксенитов, габбро и габбродиабазов, приуроченных к кристаллическим щитам. Возраст большей части месторождений допалеозойский, реже нижнепалеозойский и

нижнемезозойский. Говоря об общих закономерностях формирования рассматриваемых нами месторождений, Ю. Г. Старицкий (1959) вслед за Ю. А. Билибиным (1955) связывает их возникновение с ранними этапами развития складчатых зон. Однако, как справедливо указывает М. Н. Годлевский (1961), большинство интрузий, с которыми связаны медно-никелевые месторождения, имеет пологое залегание и контролируется послескладчатыми разломами, что указывает на их формирование после завершения фазы главной складчатости. Необходимо подчеркнуть, что независимо от времени формирования медно-никелевых месторождений районы их проявления четко приурочены к ослабленным участкам земной коры с относительно незначительной мощностью сиала. О связи этих месторождений с глубинными разломами свидетельствуют огромные по протяженности пояса гипербазитов и базитов, каковыми являются «долериты карру» в Африке, с которыми связано месторождение Инсизва (Scholtz, 1936). Не менее показательны в этом отношении Бушвельдский комплекс изверженных пород и месторождений и Великая дайка или, например, полоса никеленосных интрузий (1961) на основании изучения месторождений Норильского района и данных по другим районам мира приходит к выводу, что в пределах древних платформ в отношении медно-никелевого оруденения перспективны лишь те районы, в которых имели место глубинные разломы. Подчеркивая роль региональных разрывных нарушений, этот исследователь пишет, что на кристаллических щитах и в областях завершенной складчатости никеленосные интрузии образовались в конце формирования складчатых структур, в эпоху перехода к платформенному режиму. Подъем магмы происходил с больших глубин, а размещение интрузий контролируется разрывными нарушениями больших масштабов.

Кольского полуострова. М. Н. Годлевский (1961) на основании изучения месторождений Норильского района и данных по другим районам мира приходит к выводу, что в пределах древних платформ в отношении медно-никелевого оруденения перспективны лишь те районы, в которых имели место глубинные разломы. Подчеркивая роль региональных разрывных нарушений, этот исследователь пишет, что на кристаллических щитах и в областях завершенной складчатости никеленосные интрузии образовались в конце формирования складчатых структур, в эпоху перехода к платформенному режиму. Подъем магмы происходил с больших глубин, а размещение интрузий контролируется разрывными нарушениями больших масштабов.

По условиям образования во всех медно-никелевых месторождениях принято выделять следующие генетические типы руд: сингенетические (вкрашенные сульфидные руды) и эпигенетические (сульфидные жилы, залежи и брекчевые руды). Наиболее широким распространением обычно пользуются вкрашенные руды. К типу вкрашенных руд относятся «донные», «висячие» и пластовые залежи, имеющиеся во всех известных на сегодняшний день месторождениях. Причем вкрашенные сингенетические руды в различных медно-никелевых месторождениях связаны с различными породами (табл. 6).

Размеры залежей вкрашенных руд достигают нескольких квадратных километров по площади при мощности от 5—10 до 60 м. Руды сравнительно бедные, наиболее обычное содержание Ni 0,4%, Cu 0,2%. Как отмечает Н. А. Елисеев (1956, 1958, 1961), первичное вкрашенное оруденение возникает в заключительные этапы эволюции никеленосных интрузий. Первичная сульфидная вкрашенность приурочена к определенным горизонтам стратифицированных никеленосных интрузий (к слоям течения таких интрузий). Типичным примером такого

Таблица 6

**Породы, вмещающие сингенетическое
медно-никелевое оруденение**

Месторождение	Порода, вмещающая оруденение
Мончегорское . . .	Пироксениты, габбро-нориты
Печенгское	Перидотиты, серпентинизированные перидотиты
Норильское	Габбро-диабазы
Инсизва	» »
Садбери	Нориты

оруденения является рудный пласт Сопчи (Мончегорский район) и вкрапленное сингенетическое оруденение Норильска.

Ко второму (эпигенетическому) типу относятся массивные руды залежей Садбери, брекчиивидные руды месторождения Фруд (район Садбери), жилы и линзы массивных сульфидов в месторождениях СССР (Печенга и др.). Этому типу руд особенно большое значение придает Э. Н. Елисеев (1959), который считает возможным относить к эпигенетическим рудам, например, метасоматиты серпентинитов Печенги, крупную «лапчатую» вкрапленность сульфидов в габбро-диабазах Норильска и т. д. По его данным, переотложенное (регенерированное) сульфидное оруденение возникает при переотложении сульфидов вдоль наложенных тектонических структур и их вторичной мобилизации за счет бедной никелем и медью первичной сульфидной вкрапленности никеленосных интрузий. Основные отличия эпигенетического оруденения от сингенетического заключаются в приуроченности его к наложенным структурам, в интенсивной роли рудного метасоматоза, в более интенсивных окорудных изменениях и обычно в повышенном содержании полезных компонентов.

К сказанному необходимо добавить, что наиболее сложным является вопрос о соотношении в каждом конкретном месторождении сингенетического и эпигенетического оруденения и об источнике эпигенетического оруденения (мобилизация первичного вкрапленного оруденения или привнос гидротермальными растворами).

Минералогический состав и тех и других типов руд весьма постоянен и характеризуется преимущественным развитием одной парагенетической ассоциации сульфидных минералов: пирротин, пентландит, халькопирит, магнетит и более редкие: ильменит, пирит, валлериит, хромит, кубанит и др. Относительное количественное проявление минералов различных месторождений СССР показано в табл. 7, 8. Сульфидное, особенно эпигенетическое, оруденение сопровождается изменением вмещающих пород, которое выражается в серпентинизации, хлоритизации, отальковании, карбонатизации (месторождения Кольского полуострова), а в некоторых случаях в биотитизации (Норильск). Э. Н. Елисеев (1959) подчеркивает тесный парагенезис сульфидов месторождений Кольского полуострова с такими минералами, как хлорит, актинолит, тальк, карбонаты. На парагенезис сульфидов с биотитом указывает М. Н. Годлевский.

Г. В. Холмов (1958) в результате сравнения геотектонического положения месторождений Кольского полуострова и Норильска делает вывод, что формирование месторождений Норильского района происходило в платформенных условиях, а Мончегорского и особенно Печенгского районов (Кольский полуостров) — в условиях подвижного пояса. В связи с этим никеленосные интрузии Норильска дифференцировались в спокойной тектонической обстановке с более полной ликвационной кристаллизацией сульфидов и, следовательно, с преобладанием сингенетических вкрапленных руд. Наоборот, дифференциация мончегорского plutона и печенгских интрузий происходила в тектонически активной среде, вследствие чего в них большим распространением пользуются эпигенетические руды. Придерживаясь взглядов Г. В. Холмова, Ю. Г. Старицкий (1959) отмечает, что медно-никелевые месторождения платформ и складчатых зон отличаются не только морфологией рудных тел, но и содержанием полезных компонентов. В первых в общем случае содержание никеля ниже, чем меди (отношение Ni/Cu, как правило, меньше 1). Во вторых никеля больше, чем меди (отношение Ni/Cu обычно больше 2, редко снижается до 1,5).

Однако, как отмечает Г. В. Холмов, наряду с этой наиболее общей закономерностью, благодаря которой по соотношению Ni/Cu руды Кольского полуострова близки к рудам Садбери и норвежских месторождений, а руды Норильска — с рудами месторождения Инсизва, имеются и существенные отклонения. Так, например, «инъекционные руды» Мончи имеют существенно медный характер (содержание меди доходит до 30%). Наоборот, некоторые пирротиновые жилы Норильска характеризуются преобладанием никеля над медью. Особенно неравномерно соотношение полезных компонентов в эпигенетических рудах.

Вопрос о генезисе медно-никелевых месторождений является предметом давнишней дискуссии. Одни геологи (Котульский, 1948; Wager и др., 1957; Vägupen, 1938; Годлевский, 1959; Холмов, 1958), опираясь на известные исследования Фогта (1893, 1924 и др.), доказавшего ликвацию ультраосновного расплава на силикатный и сульфидный, считают, что медно-никелевые руды кристаллизовались непосредственно из так называемой рудной магмы. Другие (Н. А. Елисеев, 1958; Э. Н. Елисеев, 1958; Горбунов, 1959, и др.) приходят к выводу, что образование части вкрапленного сульфидного оруденения связано с переотложением первичной сульфидной вкрапленности. При этом они связывают переотложенную сульфидную вкрапленность в единый парагенезис с такими гидротермальными минералами, как актинолит, карбонаты и хлорит.

Последние экспериментальные работы и исследования М. Н. Годлевского позволяют придавать ликвации ультраосновной и основной магмы решающее значение в процессе образования сингенетической сульфидной вкрапленности. Вместе с тем некоторая часть сульфидной вкрапленности, по-видимому, образовалась в результате переотложения или из остаточных гидротермальных растворов, поэтому в каждом конкретном случае необходимо специально изучать вопрос о соотношении первичной (магматической) и гидротермальной сульфидной вкрапленности.

Вопрос о генезисе жильного медно-никелевого оруденения также однозначно не решен. Имеются две точки зрения — гидротермальная и ликвационно-магматическая.

В связи со сказанным уместно привести заключение В. Линдгрена (1935), сделанное им более 30 лет назад для сульфидных медно-никелевых руд Садбери, которое полностью характеризует состояние вопроса о генезисе этого типа минерализации и в настоящее время. Он писал: «Вероятно, существуют месторождения, представляющие процессы дифференциации жидкой магмы; существуют, безусловно, и другие месторождения, являющиеся инъецированными скоплениями продуктов более ранней дифференциации. Вероятно, существуют также и разбавленные растворы сульфидов, подобным же образом смешанные с водой и другими минерализаторами, которые образуют месторождения, близкие, но не тождественные, с гипотермальными или пирометасоматическими типами». К этому нужно добавить, что более поздние исследования хотя и не решили до конца вопрос о количественном соотношении различных генетических типов оруденения, но безусловно привели к выводу, что формирование минералов медно-никелевых руд на поздних стадиях происходило из обычных гидротермальных растворов.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА В РУДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛАХ И ХАРАКТЕРИСТИКА МИНЕРАЛОВ ТЕЛЛУРА

Как писал в 1893 г. первый исследователь физико-химических особенностей медно-никелевых руд И. Х. Фогт (Vogt I. H., 1893), «Многочисленные и распространенные почти во всем мире сульфидные никелевые руды образуют в минералогическом и геологическом отношении тесно ограниченную характерную „мировую группу месторождений“, минералогия которой так проста и монотонна, что ее можно характеризовать сразу для всех месторождений». Действительно, список главных рудообразующих минералов медно-никелевых руд довольно прост и весьма постоянен. В табл. 7 приведен общий перечень эндогенных минералов в различных медно-никелевых месторождениях мира (Кольский полуостров, Сибирская, Канадская, Африканская платформы), а в табл. 8 — для рудообразующих минералов месторождений СССР.

Таблица 7
Эндогенные минералы медно-никелевых руд

Распространение	Постоянно встречающиеся	Сporадические
Главные	Пирротин, халькопирит, пентландит	Магнетит, пирит, серпентин, биотит
Второстепенные	Миллерит, марказит, титаномагнетит, кубанит, виоларит, бравоит, валлериит	Борнит, халькоzin, дигенит, кварц, различные карбонаты, хлорит, хризотил, антофиллит, ковеллин, рутил, диопсид, tremolit, пренит, адуляр
Редкие	Платина	Паркерит, полидимит, герсдорфит, маухерит, никелин, линнеит, гематит, сфалерит, галенит, сперрилит, купрерит, браггит, сульфид палладия, станинопалладинит, станиноплатинит, стибиопалладинит, лаурит, калаверит, креннерит, сильванит, гессит, алтантит, мелонит, осмистый иридий, молибденит, золото, медь, графит, ильвантит, серицит, гранат, майченерит, мончент, котульскит

Как видно из приведенной сводной таблицы, к главным минералам медно-никелевых руд относятся всего семь минералов, из которых только три встречаются во всех месторождениях. Однако, несмотря на то, что 90—95% рудной массы (не считая силикатных «нерудных»

Таблица 8

Распространение рудных минералов в различных медно-никелевых месторождениях СССР

Минерал	Месторождения							
	Монча		Печенга				Норильск	
	Ниттис-Ку- мужье-Тра- вяная	Сопча	Нюд	Каула	Жда- новское	Камми- киви	Кот- сель- ваара	Норильск-1
Пирротин	×3(4?)	×3(4?)	×3(4?)	×3	×3	×3	×3	×3
Халькопирит	×2(3?)	×2(3?)	×2(3?)	×2(3?)	×2(3?)	×2(3?)	×2(3?)	×2(3?)
Пентландит	×4	×4	×4	×3	×3	×3	×3	×2
Кубанит	●2	●2	●2	●1	●1	—	—	×2
Миллерит	●1	●1	—	—	●1	●1	—	×2
Борнит	●1	●1	—	—	●	—	—	×2
Пирит	●2	●2	●2	●2	●2	●2	●2	×2(3?)
Магнетит	×2	×2	×2	●2	●2	●2	●2	×2(3?)
Гематит	●1	—	●1	—	●	—	—	—
Ильменит	●1	●1	●1	●1	●1	●1	●1	●1
Хромит	—	●1	—	●1	●1	●1	●1	●1
Марказит	●1	—	●1	●1	—	●1	●1	●1
Виоларит	●1	—	●1	●1	●1	●1	●1	●1
Валлерит	●2(3?)	●2(3?)	—	●2	●2	●2	●2	●2
Хлоантит	—	—	—	●2?	●2?	●2?	●2?	—
Бравоит	●1	—	—	●1	●1	●1	—	●1
Халькозин	●1	—	—	●	—	—	—	●1
Ковеллин	●	—	—	—	—	—	—	●1
Полидимит	●1	—	—	—	—	—	—	—
Галенит	●	—	—	●	—	—	—	●1
Сфалерит	●	—	—	●	—	—	—	●3
Платина самородная .	●	—	—	●	—	●	●	●2?
Спериллит	—	—	—	—	—	●	●	●
Никелин	●	—	—	—	●	●	●	—
Арсенопирит	—	—	—	●	●	●	—	—
Шмальтин?	—	—	—	—	●	●	—	—
Медь самородная . .	●	—	—	—	●	●	—	●
Золото самородное .	●	—	—	—	—	●	—	●
Теллуриды Pt и Pd .	●	—	—	—	—	—	—	●
Гессит	●	—	—	—	—	—	—	—
Сильванит	●	—	—	—	—	—	—	—
Минералы группы мело- нита	●	—	—	—	—	—	—	—
Калаверит	●	—	—	—	—	—	—	—
Теллуромисмутит .	●	—	—	—	—	—	—	—
Осмистый иридий .	●	—	—	—	—	—	—	—
Линнент	—	—	—	—	—	—	—	●?
Сульфид Pd	—	—	—	—	—	—	—	●
Станноплатинит . . .	—	—	—	—	—	—	—	●
Станнопалладинит .	—	—	—	—	—	—	—	●
Браггит	—	—	—	—	—	—	—	●
Куперит	—	—	—	—	—	—	—	●
Лаурит	—	—	—	—	—	—	—	●
Железо самородное .	—	—	—	—	—	—	—	●
Молибденит	●	—	—	—	—	—	—	●

Примечание. Цифра обозначает количество генераций (поколений) в рудах; × — главный минерал, ● — второстепенный минерал, ● — редкий минерал, — не обнаружен.

минералов) обычно сложено всего лишь тремя минералами, число второстепенных и особенно редких минералов достаточно велико: число второстепенных около 20, редких не менее 40. Таким образом, общее число эндогенных минералов, обнаруженных в медно-никелевых месторождениях, превышает 60.

Изучением минералогии медно-никелевых месторождений занималось большое число исследователей; даже список лиц, изучавших только месторождения СССР, занял бы слишком много места. Среди главных работ монографического характера укажем: монографию Н. А. Елисеева, Э. Н. Елисеева, Е. К. Козлова, П. В. Лялина, В. А. Масленникова (1956), подытожившую результаты многолетних исследований большого коллектива геологов по мончегорским месторождениям; монографию Н. А. Елисеева, Г. И. Горбунова, Э. Н. Елисеева, В. А. Масленникова и К. Н. Уткина (1961), обобщившую новейшие данные по минералогии Печенгских месторождений; докторскую диссертацию М. И. Годлевского (1959 г.), в которой приведены результаты многолетних геолого-минералогических наблюдений на Норильском месторождении и дана исчерпывающая сводка по минералогии зарубежных медно-никелевых месторождений. Наконец, необходимо отметить более ранние, но не потерявшие своего значения до настоящего времени, минералогические описания, произведенные И. Н. Чирковым, Е. В. Искюль, А. Д. Генкиным, Г. В. Холмовым, М. В. Денисовой, Г. М. Шешуковой и др. а также только что появившиеся публикации А. Д. Генкина, значительно расширившие списочный минералогический состав медно-никелевых руд.

В перечисленных работах приводятся детальные описания большинства рудообразующих минералов. Как уже отмечалось, задачей настоящего исследования является выявление форм нахождения селена и теллура в рудах. В связи с этим полного систематического рассмотрения всех изученных рудообразующих минералов в работе не приводится, а характеризуются лишь минералы — носители селена и теллура, а также некоторые минералы, наиболее важные для выяснения условий образования селен- и теллурсодержащих минеральных видов и общего хода процесса рудообразования.

В результате изучения руд различных медно-никелевых месторождений СССР было установлено, что состав и особенности рудообразующих минералов для большинства месторождений близки. Ниже приводится обобщенное описание различных минеральных видов, сделанное главным образом в результате наших наблюдений на различных месторождениях¹.

Необходимо специально оговориться, что при обобщении минералогического материала для всех месторождений в целом мы столкнулись со значительными трудностями. Это связано главным образом с несколько различной геологической историей формирования месторождений, в результате чего в рудах присутствуют не только одни и те же генерации главных минералов, но также различные редкие минералы. Кроме того, при таком описании невозможно оттенить особенности минералогического строения различных типов руд в каждом месторождении в отдельности. Минералогический состав их, хотя и близок, но не совсем одинаков, что хорошо видно на примере месторождений печенгской группы (табл. 9). Забегая вперед, отметим, что руды всех медно-никелевых месторождений сложены несколькими разновремен-

¹ Данные по Норильскому месторождению частично заимствованы из работ М. Н. Годлевского и Е. Н. Сухановой.

ными минеральными парагенетическими ассоциациями. Некоторые из них имеют близкий состав во всех месторождениях, другие являются специфичными для какого-нибудь одного месторождения. В каждом месторождении выделяется по нескольку генераций (поколений) минералов.

В табл. 8 приведены списки минералов, наблюдавшихся нами в различных медно-никелевых месторождениях СССР, и характеристика их распространности в рудах. Описание минералов в тексте дается в последовательности, соответствующей табличной.

Таблица 9

Распределение рудообразующих минералов по типам руд
месторождений Печенгского района

Элемент	Минерал	Типы руд			Вкрапленные (в серпентинитах)		Оруденелые филлиты
		Массивный	Брекчийский	богатые	бедные		
	Ждановское						
	Каммикви						
	Каула						
Ni	Ждановское						
	Каммикви						
	Котсельвара						
	Каула						
	Ждановское						
	Каммикви						
	Котсельвара						
	Каула						
	Ждановское						
	Каммикви						
	Котсельвара						
	Каула						
Ni	Пентландит	●	●	●	●	●	●
	Хлоантит	—	—	—	—	—	—
	Бравоит	—	—	—	—	—	—
	Никелин	—	—	—	—	—	—
	Миллерит	—	—	●	—	—	—
	Виоларит	—	—	—	—	—	—
	Пирротин	—	—	—	—	—	—
	Магнетит	●	●	●	●	●	●
Fe	Пирит	—	—	●	●	●	●
	Арсенопирит	●	—	—	—	—	—
	Марказит	—	—	—	—	—	—
	Халькопирит	●	●	●	●	●	●
	Кубанит	—	—	—	—	—	—
Cu	Валлерит	●	—	—	—	—	—
	Халькоzin	—	—	—	—	—	—
	Самородная медь	—	—	—	—	—	—
Ti	Ильменит	—	—	—	—	●	—
Cr	Хромит	●	—	—	—	—	—
Co	Шмальтина	—	—	—	●	—	—
Zn	Сфалерит	—	—	●	—	—	—
Pd	Галенит	—	—	—	—	—	—
	Платина самородная	●	—	—	●	—	●
	Спериллит	—	—	●	—	●	—
	Платинный минерал (не определенный)	—	—	●	●	●	●

Примечание. ● — много, ○ — мало, • — очень мало, — не обнаружен.

Многочисленные определения селена и теллура в различных минеральных фракциях показали, что основная масса этих элементов заключена в главных сульфидных минералах в виде изоморфной примеси. Кроме того, некоторое количество теллура содержится в рудах

в виде собственных минеральных видов. Учитывая, что основная масса интересующих нас элементов заключена в халькопирите, пентландите, пирротине и некоторых других минералах, описание их приводится в первую очередь. Далее рассмотрены собственные минералы теллура и, наконец, некоторые минералы, содержащиеся в рудах в незначительных количествах и в связи с этим не влияющие на распределение интересующих нас элементов, но имеющие значение для понимания истории формирования месторождений.

МИНЕРАЛЫ — НОСИТЕЛИ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

На содержание селена и теллура были изучены все главные рудообразующие минералы медно-никелевых руд: пирротин, пентландит и халькопирит и единичные пробы некоторых других минералов (борнит, миллерит и др.), которые в отдельных случаях образуют довольно крупные скопления, дающие возможность выделить их в чистом виде.

Пирротин во всех изученных месторождениях является преобладающим минералом. Содержание его в рудах достигает 70—80 %. В различных участках месторождений и типах руд количество его колеблется в широких пределах: от сплошных практически мономинеральных масс (Печенга, Монча, Норильск) до почти полного отсутствия (например, глубинное медное оруденение Мончи, миллеритовое оруденение Норильска и т. д.). Пирротин наблюдается в виде отдельных зерен, сплошных пирротиновых масс (жильное пирротиновое оруденение Мончи, Норильска и Печенги), тончайших прожилков и рассеянной вкрапленности. Средняя величина зерен пирротина для различных месторождений колеблется приблизительно от 0,05 до 1 мм. Иногда встречаются и более крупные, достигающие 1 см и более в поперечнике.

Агрегаты неправильных кристаллов пирротина обычно обладают характерным неоднородным мозаичным строением, напоминающим структуру распада α - и β -пирротина, описанную Шольцем (Scholtz, 1936). Отдельные зерна пирротина имеют четко выраженное двойниковое строение. Последнее чаще всего проявляется в участках, подвергшихся динамометаморфизму (Монча, Печенга).

Пирротин, характеризующий собой высокое отношение Fe/S в момент рудообразования и одновременно низкий кислородный потенциал среды, выделялся почти на протяжении всего процесса рудообразования. Наблюдение за парагенезисами пирротина показывает, что в различных месторождениях присутствует неодинаковое число его генераций. Однако в рудах всех месторождений присутствует не менее трех четырех его генераций.

Пирротин I генерации находится в тесной ассоциации с пентландитом и халькопиритом, с которыми выделялся почти одновременно, и поэтому часто образует с ними гипидиоморфнозернистую и аллотриаморфнозернистую структуру срастания. Наиболее характерным для пирротина I является наличие в нем вростков обычно пентландита, а иногда и халькопирита, образовавшихся в результате распада твердого раствора пирротин+пентландит и пирротин+халькопирит. Растворимость меди в пирротине, по данным Мервина и Ломбарда (Merwin и Lombard, 1936), составляет немного более 2 %, а никеля — около 10—16 вес. % (Zurbrigg, 1957). Этим, по-видимому, и объясняется гораздо более редкое нахождение в пирротине вростков халькопирита по сравнению с пентландитом. При распаде твердого

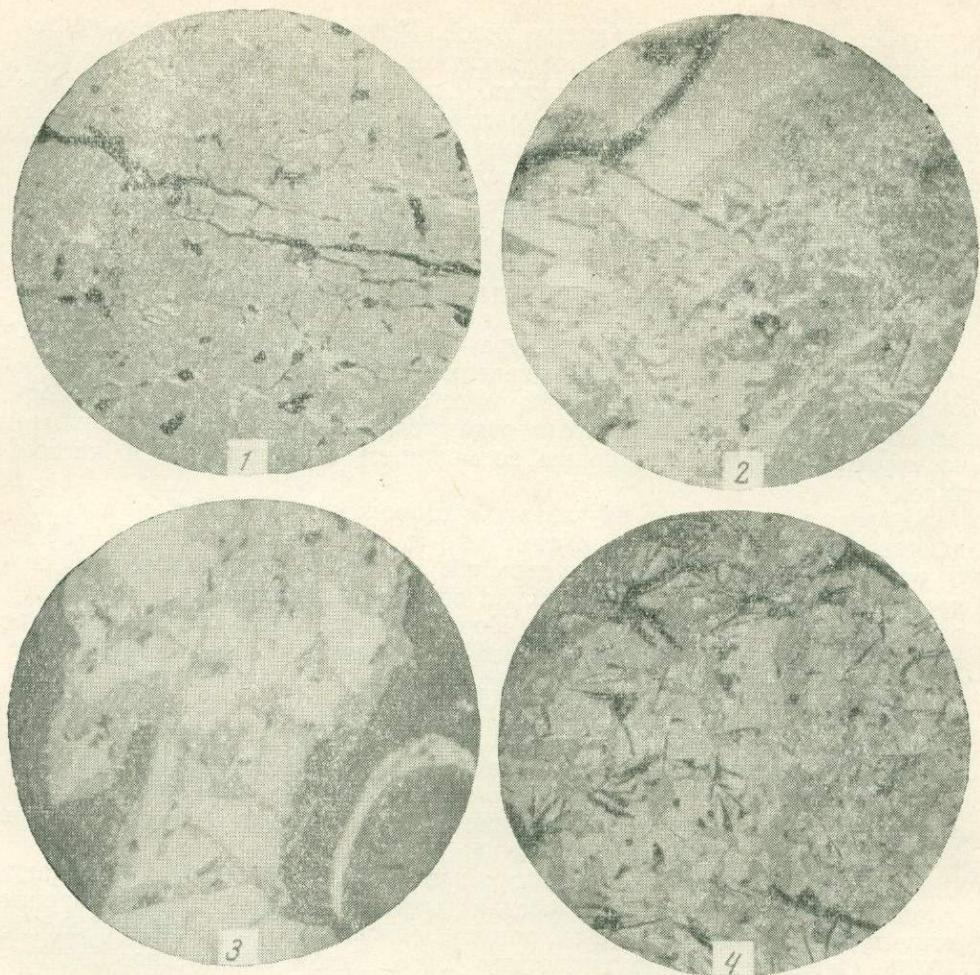


Таблица I

1. Пламеневидные включения пентландита (белое) в пирротине (серое). Структура распада твердого раствора пирротин-пентландит. Печенга. Без анализатора. Ув. 313; 2. Интенсивное замещение магнетита (серое) сульфидами (светлое). Монча. Без анализатора. Ув. 500; 3. Магнетит (серое), развивающийся по пирротину (более светлое). Решетчатая текстура замещения. Полир. шл. Без анализатора. Печенга. 4. Графическая текстура замещения пирротина (светлое) магнетитом (серое). Чёрное — игольчатые кристаллы серпентина. Без анализатора. Полир. шл. Печенга. Ув. 313.

раствора пентландит выделяется в пирротине в виде закономерно ориентированных клинышков и пламеневидных язычков, часто отходящих от трещинок, а также жилочек халькопирита (иногда халькопирита с магнетитом) и от краев отдельных зерен (табл. I, 1). Располагается пентландит обычно параллельно базальной спайности пирротина.

Для пирротина-I, кроме того, весьма характерно отмеченное выше мозаичное и двойниковое строение, наблюдаемое под микроскопом. Шольц (Scholtz, 1936) для «мозаичных пирротинов» месторождения Инейзва установил, что мозаичность связана с выделением заключенного в пирротине избыточного никеля, ведущего к образованию вторичного пентландита, а также с полиморфным превращением пирротина. Такого же мнения придерживается М. Н. Годлевский (1959).

Действительно, пирротин-I является одним из наиболее ранних сульфидных минералов и образовался в наиболее высокотемпературных условиях¹.

В этой же минеральной ассоциации в мончегорских и, вероятно, печенгских рудах присутствует небольшое количество пирротина II генерации, образовавшегося в результате выделения избыточного железа из халькопирита при распаде твердого раствора $CuFeS_2$.

Пирротин-II чаще всего ассоциируется с халькопиритом (Монча, Норильск) и наиболее характерен для эпигенетических сульфидных руд. Эта разновидность пирротина часто встречается в виде ориентированных пластинок в халькопирите и, по-видимому, образовалась в результате распада твердого раствора халькопирит + пирротин. В Норильском месторождении пластинки пирротина-II присутствуют не только в халькопирите, но и в кубаните. В месторождениях Печенгского района пирротин-II часто ассоциируется с хлоантитом, образуя с ним гипидиоморфозернистые срастания.

Пластинчатый пирротин является, по-видимому, несколько более поздним, чем основная масса пирротин-II, и замещает округлые выделения магнетита, заключенные в сульфидных жилах Мончи (табл. I. 2). Этот пирротин часто находится в ассоциации с мелкозернистым марказитом, пентландитом, халькопиритом, а иногда и с валлеритом. Интересно, что в редких случаях в этой минеральной ассоциации встречаются чешуйчатые включения молибденита.

Незначительным распространением в большинстве месторождений Мончегорского и Норильского районов пользуется пирротин III генерации, приуроченный к самым поздним кальцитовым прожилкам. Для месторождений Кольского полуострова, кроме того, довольно типичен парагенезис пирротина с хлоритом. Графические срастания пирротина и хлорита описаны Э. Н. Елисеевым (Н. А. Елисеев и др., 1961) и свидетельствуют, по его мнению, об одновременном образовании этих минералов.

Отличительной особенностью пирротинов является их превращение в агрегат дисульфидов железа и магнетита (табл. I, 3, 4) с образованием характерных графических, петельчатых и прожилковых текстур замещения. Такое замещение происходит как в результате воздействия более поздних рудных растворов, (особенно содержащих углекислоту), так и под воздействием гипергенных изменений руд, что широко известно. Механизм его подробно разобран в ряде работ (Беллов, 1953, Бетехтин, 1953, и др.), и мы не будем на нем останавливаться. Отметим только, что в медно-никелевых рудах, образующихся в результате преобразования пирротина, вторичный магнетит, по-видимому, пользуется подчиненным распространением по сравнению с первичным. Наоборот, марказит в основном имеет вторичное происхождение, например в месторождениях Мончегорского района.

Как показали исследования Херальдзена (Heraldzen, 1941), Буштрома (Bustrom, 1945), Э. Н. Елисеева (1958₂), Н. А. Елисеева и др. (1961), химический состав и структура пирротина могут меняться в довольно широких пределах. Весьма подробно этот вопрос недавно рассмотрен Э. Н. Елисеевым (Н. А. Елисеев и др., 1961)². Как указывает Э. Н. Елисеев, в пирротинах из месторождений Кольского полуострова содержание серы колеблется от 52,13 до 54,35 %. Им

¹ Превращение β -пирротина происходит при 310° С.

² Последняя сводка химических анализов пирротинов из медно-никелевых месторождений приведена в работах Н. А. Елисеева и др. (1956, 1961).

Таблица 10

Содержание селена и теллура в пирротине из различных медно-никелевых месторождений (в %)

Месторождения	№ пп.	Se	Te	Se/Te
Мончегорские *	1	0,0036	0,0002	18:1
	2	0,0036	0,0004	9:1
	3	0,0024	0,0002	12:1
	4	0,0014	0,0002	7:1
	5	0,0028	0,0003	9:1
	6	0,0018	0,0002	9:1
	7	0,0016	Следы	16:1
	8	0,0028	0,0002	14:1
	9	0,0024	0,0002	12:1
	10	0,0022	0,0001	22:1
	11	0,0012	0,0003	4:1
	12	0,0016	0,0002	8:1
	13	0,0010	0,0002	5:1
	14	0,0014	0,0001	7:1
	15	0,0034	0,0004	8,5:1
	16	0,0020	0,0003	7:1
Печенгские	Среднее	0,0028	0,0002	14:1
	17	0,0036	0,0002	18:1
	18	0,0040	0,0005	8:1
	19	0,0051	0,0004	13:1
	20	0,0040	0,0004	10:1
	21	0,0036	Следы	36:1
	22	0,0056	0,0008	7:1
	23	0,0040	0,0004	10:1
	24	0,0007	0,0006	4:1
	25	0,0042	0,0004	10:1
	26	0,0028	0,0004	7:1
	27	0,0028	0,0002	14:1
	28	0,0044	0,0006	7:1
	29	0,0036	0,0004	9:1
	30	0,0032	0,0006	5:1
	31	0,0030	—	—
	32	0,0080	0,0010	8:1
	33	0,0076	0,0008	8:1
	34	0,0038	0,0006	9:1
	35	0,0012	0,0004	3:1
	36	0,0037	0,0005	7:1
	37	0,0046	0,0006	8:1
	38	0,0046	0,0004	11:1
	39	0,0032	0,0007	4:1
	40	0,0059	0,0004	14:1
	41	0,0032	0,0003	10:1
	42	0,0022	0,0003	7:1
	43	0,0066	0,0006	11:1
	44	0,0085	0,0014	6:1
	45	0,0036	0,0007	5:1
	46	0,0045	0,0006	7:1
	47	0,0040	0,0008	5:1
	48	0,0014	—	—

Таблица 10 (продолжение)

Месторождения	№ пп.	Se	Te	Se/Te
Норильские *	49	0,0034	0,0008	4:1
	50	0,0070	0,0034	2:1
	51	0,0089	0,0014	6:1
	52	0,0036	0,0003	12:1
	53	0,0034	0,0004	8:1
	54	0,0052	0,0008	6:1
	55	0,0030	0,0003	10:1
	56	0,0036	0,0002	18:1
	57	0,0034	0,0002	17:1
	58	0,0020	0,0002	10:1
	59	0,0018	0,0002	9:1
	60	0,0034	0,0003	11:1
	Среднее		0,0040	8:1
	61	0,0085	0,0020	4:1
	62	0,0068	0,0012	5,5:1
	63	0,0058	0,0010	5,5:1
	64	0,0082	0,0028	3,5:1
Садбери	Среднее		0,0073	4,5:1
	65 **	0,0063	Не опр.	—
	66 ***	0,0012	» »	—
Среднее со- держание для всех месторож- дений		0,0046	0,0008	8,5:1

* Пирротины I генерации. ** По данным Хоули (Hawley, 1959). *** По данным Г. Г. Зайнуллина (1959).

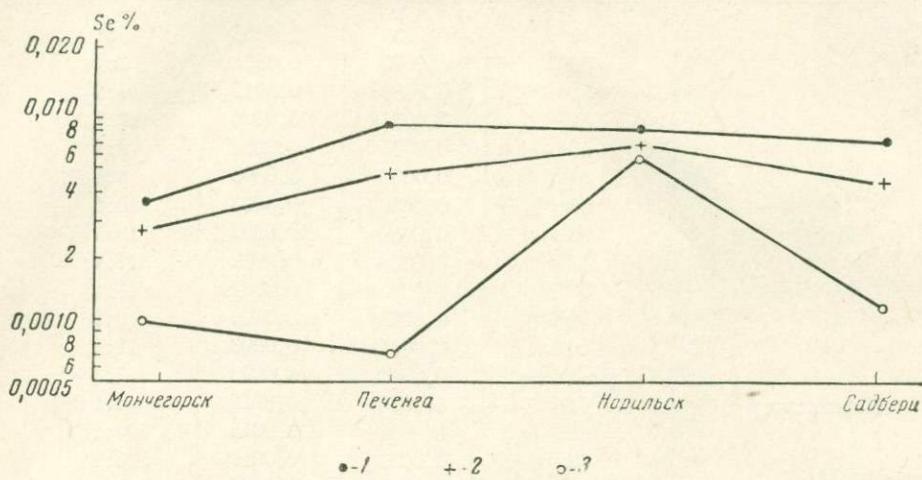
отмечается общая тенденция к понижению насыщения серой у более поздних по времени образования пирротинов, то есть более высокотемпературные пирротины содержат большие количества серы, чем низкотемпературные, что, по его данным, свидетельствует о высоком парциальном давлении серы в ранние стадии рудообразования.

Кроме основных компонентов, а также меди, никеля и кобальта, в пирротине из медно-никелевых руд спектральными анализами обнаруживаются очень незначительные количества серебра, иногда свинца и бериллия (тысячные доли процента).

Большое количество образцов пирротина из различных месторождений было проанализировано на содержание селена и теллура. Пирротин для анализа отбирался из жильных и вкрапленных руд при помощи магнитной сепарации, но ввиду тесных срастаний его с пентландитом последний полностью отделить не удалось, поэтому небольшое количество пентландита в некоторых из анализируемых проб пирротина осталось.

В табл. 10 приводятся результаты этих анализов, которые показывают, что содержание селена и теллура в пирротинах одного и того же района в общем является довольно выдержаным, хотя и подвержены некоторым колебаниям. Вместе с тем в месторождениях различных районов концентрации этих элементов в пирротине заметно изменяются. Так, среднее содержание селена и теллура наименьшее в месторождениях Мончегорского района (0,0028% Se и 0,0002% Te) и

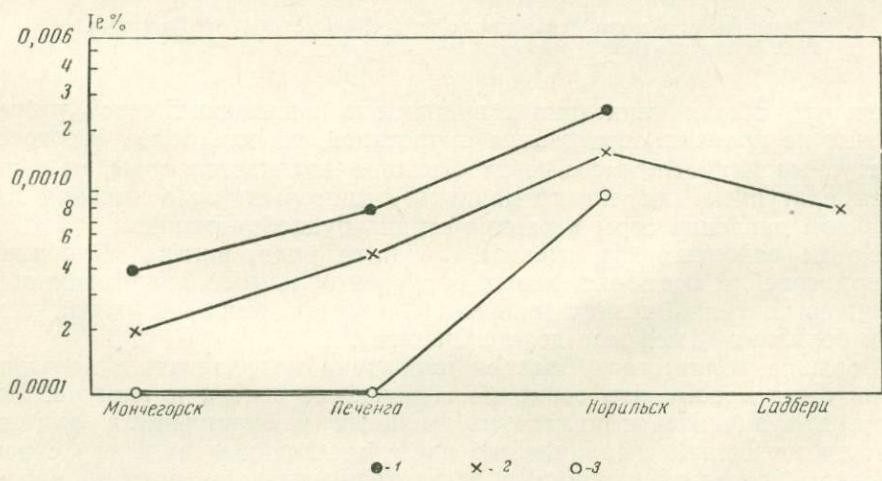
наиболее высокое в норильских рудах (0,0073% Se, 0,0017% Te). В печенгских рудах оно является промежуточным (0,0040% Se, 0,0005% Te). Наиболее высокое содержание, установленное для селена в пирротине, равно 0,0089%, теллура 0,0034% (фиг. 2, 3).



Фиг. 2. Содержание селена в пирротине из медно-никелевых месторождений различных районов:

1 — максимальное, 2 — среднее, 3 — минимальное.

Как видно из приведенных анализов, содержание селена, как правило, выше, чем теллура. В этом отношении весьма показательно отношение Se/Te (см. табл. 10). Оно изменяется для пирротинов из



Фиг. 3. Содержание теллура в пирротине из медно-никелевых месторождений различных районов:

1 — максимальное, 2 — среднее, 3 — минимальное.

различных месторождений от 36:1 до 1:1. Наибольшие колебания отношения Se/Te характерны для печенгских пирротинов, наименьшие — для норильского месторождения (от 3,5:1 до 5,5:1). Если посмотреть, как изменяется среднее отношение Se/Te для каждой из

группы месторождений в отдельности, то можно увидеть, что оно уменьшается от мончегорских пирротинов к норильским. Таким образом, от мончегорских пирротинов к норильским наряду с увеличением концентрации селена и теллура происходит преимущественное их обогащение теллуром. Содержание теллура в пирротинах Норильского района в среднем почти в десять раз выше, чем в мончегорских, тогда как увеличение содержания селена происходит только в три раза. Интересно, что данные по содержанию селена в пирротинах месторождения Садбери (см. табл. 10) указывают на такой же порядок цифр и, по-видимому, наиболее близки к печенгским.

Как уже отмечалось, на селен и теллур были в основном изучены ранние пирротины. Мелкие размеры включений пирротина поздних генераций в большинстве случаев не поддаются выделению в виде мономинеральных фракций. Единичные анализы более поздних пирротинов не дают оснований для каких-либо выводов относительно изменения особенностей распространения в них селена и теллура.

Пирротины из мончегорской группы месторождений были изучены нами на содержание индия, таллия, галлия и германия. Ни один из этих элементов химическим анализом в пирротине I генерации не обнаружен (чувствительность анализа $\sim 0,0001\%$).

Халькопирит. Во всех изученных месторождениях халькопирит, как и пирротин, является главным рудообразующим минералом. Содержание халькопирита меняется в разных типах руд и различных участках месторождений. Встречаются участки, обогащенные халькопиритом, в которых он преобладает над всеми другими минералами. Такие существенно халькопиритовые руды часто слагают пережимы жил, апофизы жил и обычно наблюдаются в участках выклинивания рудных тел, образуя тонкие прожилки. Наиболее широко распространен халькопирит по сравнению с другими минералами в так называемом глубинном медном оруденении Мончи и в миллерито-халькопиритовых и халькопиритовых жилах Норильска. В Печенге существенно халькопиритовые руды часто приурочены к контактам рудных тел и к орудиенным филлитам, что, вероятно, связано с действием фильтрационной дифференциации: более подвижная по сравнению с никелем медь проникает на большее расстояние в породы.

Халькопирит наблюдается в рудах в виде отдельных зерен, агрегатов зерен, слагающих сплошные мономинеральные массы, прожилков и рассеянной вкрапленности. Размер зерен самый различный — от 1 см в поперечнике в сплошных халькопиритовых массах до нескольких сотых миллиметра во вкрапленных рудах.

Во всех месторождениях основная масса халькопирита представлена не менее чем двумя генерациями. Наиболее ранний халькопирит I генерации близок по времени образования к пирротину-I и раннему пентландиту (табл. II, 1). При травлении халькопирита-I выявляется перистое строение отдельных кристаллических зерен, обусловленное сложным двойниковым строением халькопирита. Двойники халькопирита простые и полисинтетические, что по Рамдору (1962) указывает на довольно высокие температуры кристаллизации. Характер его срастаний с пирротином-I и ранним пентландитом в различных месторождениях свидетельствует о разновременном выделении халькопирита. Так, в мончегорских рудах халькопирит-I выделился близко одновременно, позднее или даже несколько раньше пирротина (глубинное медное оруденение). Наоборот, в печенгских рудах халькопирит-I, как правило, развивается по трещинам в пирротине-I и часто корродирует мелкие зерна пирротина и магнетита, что свидетельствует о его более

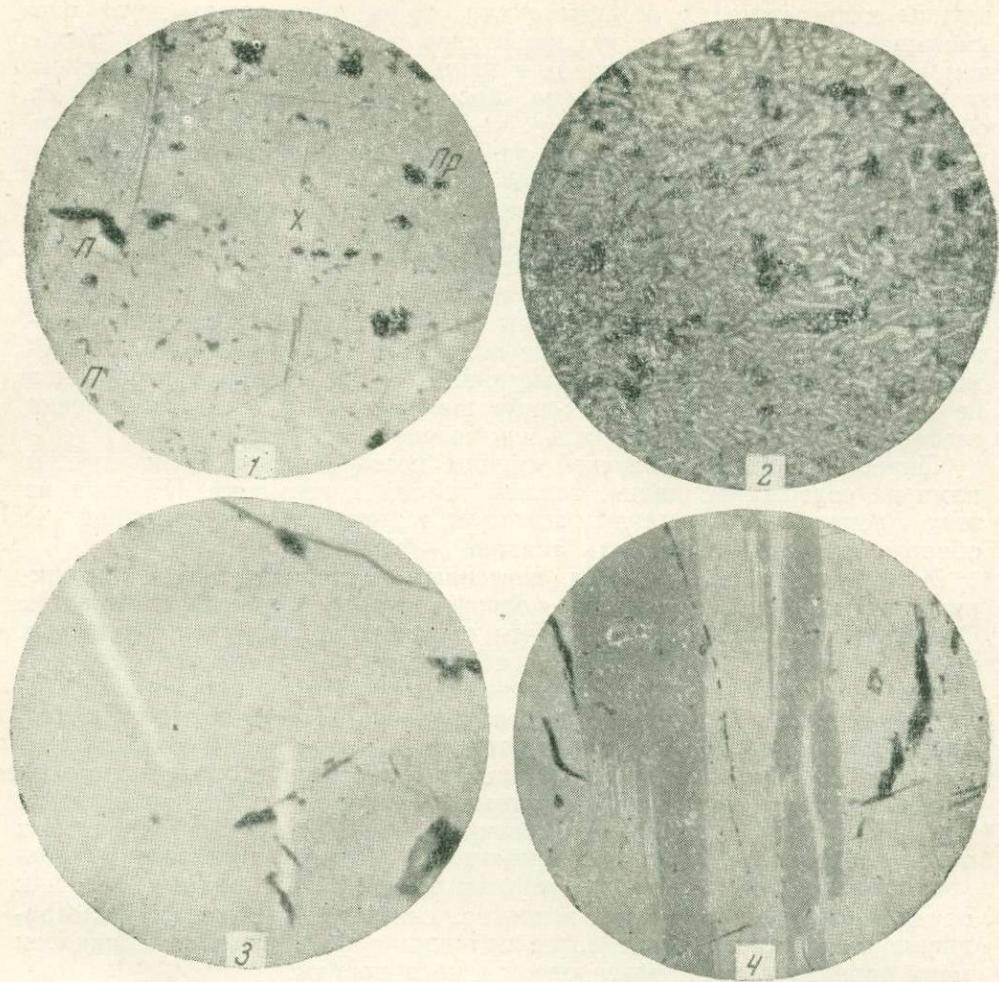


Таблица II.

1. Аллотриоморфозернистая структура срастания халькопирита (*x*), пирротина (*pr*) и пентландита (*p*). Черное — нерудный минерал. Печenga. Без анализатора. Ув. 313; 2. Графическая структура срастания халькопирита (серое) с пиритом (светлое). Темное — нерудный минерал. Полир. шл. Без анализатора. Монча. Ув. 500; 3. Пластиинки пентландита (светлое) в халькопирите (основная масса), образовавшиеся в результате распада твердого раствора. Полир. шл. Без анализатора. Монча. Ув. 500; 4. Пластиинки кубанита — темное в халькопирите — светлое, образовавшееся в результате распада твердого раствора халькопирит + кубанит. Черное — дефекты полировки. Полир. шл. Без анализатора. Монча. Ув. 500.

позднем образовании. Очевидно, к этой же (ранней) генерации относится мончегорский халькопирит, образующий тесные графические и субграфические прорастания с пиритом (табл. II, 2).

Для халькопирита-I характерно наличие структур распада твердого раствора. Довольно высокотемпературные условия образования халькопирита-I обусловили избыточное вхождение в его решетку железа и никеля в момент образования. При охлаждении происходил распад твердого раствора и избыточные компоненты выделялись в виде пирротина, кубанита, иногда валлерита и пентландита (табл. II,

3, 4). Экспериментальные исследования (Cheriton, 1952) показали, что при очень высоких температурах ($t \approx 540^\circ\text{C}$) порядок расположения атомов меди и железа в халькопирите нарушается и структура его становится неустойчивой. Последнее облегчает вхождение в его решетку железа, никеля и других элементов. При охлаждении до температуры ниже 450°C твердый раствор распадается с выделением в одних случаях кубанита, пирротина и валлериита, в других — борнита или пентландита. Такие же высокие температуры распада халькопирита приводят Швартц (G. M. Schwartz, 1942), установивший опытным путем, что образование ориентированных срастаний халькопирита и кубанита (распад твердого раствора) происходит при 450°C . Однако данные других исследователей указывают на более низкие температуры распада твердого раствора халькопирита. Так, Борхерт (Borchert, 1936) в результате изучения системы Cu—Fe—S пришел к выводу, что халькопирит, содержащий кубанит и валлерит, подвергся распаду при температурах ниже 225°C . К этому следует добавить, что присутствие структур распада халькопирит+кубанит, халькопирит+валлерит в типичных гидротермальных образованиях, таких, например, как колчеданные руды Урала (Бетехтин, 1953), кассiterито-сульфидные руды (Иванов, 1960) и др., скорее указывает на более низкотемпературные условия распада, чем это следует из опытов Херитона и Шварца.

При характеристике пирротина-І отмечалось, что, по данным Э. Н. Елисеева, он насыщен серой ($\text{Fe}_{10}\text{S}_{11} - \text{Fe}_5\text{S}_6$). Если это так, рассуждает Э. Н. Елисеев, то его тесный парагенезис с халькопиритом-І, содержащим кубанит и валлерит в виде продуктов распада, по-видимому, указывает на высокую концентрацию S^{2-} в момент образования этой минеральной ассоциации. Однако если обратиться к известной диаграмме состав-парагенезис в системе Cu—Fe—S (Бетехтин, 1953), то из нее вытекает, что пирротин (малосернистый) может находиться в равновесии с халькопиритом+кубанит только при относительно низком парциальном давлении серы. При более высокой концентрации последней кубанит неустойчив и халькопирит должен находиться в парагенезисе с пиритом. Таким образом, как будто бы имеется явное противоречие. Э. Н. Елисеев (Н. А. Елисеев и др., 1961) выходит из положения, привлекая для объяснения парагенезиса, насыщенного серой пирротина, с ассоциацией халькопирит+кубанит вместо диаграммы Cu—Fe—S диаграмму $\text{Cu}-\text{Fe}^{+2}-\text{Fe}^{+3}-\text{S}$. На этой диаграмме, учитывающей переменный состав пирротина, в парагенезисе с $\text{CuFeS}_2 + \text{CuFe}_2\text{S}_3$ может находиться пирротин, насыщенный серой.

Однако для объяснения описанного парагенезиса рассуждения о концентрации серы, по-видимому, являются недостаточными. Необходимо учитывать не только концентрацию серы, но и соотношение серы и железа и концентрацию кислорода. Действительно, как уже отмечалось, халькопирит-І, содержащий продукты распада твердого раствора в мончегорских и печенгских рудах, наблюдался в ассоциации с пиритом (окисление $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}_2^{-2}$); более того, пирротин и халькопирит-І часто ассоциируются с магнетитом. Здесь мы имеем довольно высокое парциальное давление кислорода. В таких условиях часть железа образует соединения с кислородом и при образовании пирротина отношение S/Fe сдвигается в сторону снижения концентрации железа. Кроме того, в момент кристаллизации пирротина какая-то часть железа расходуется на образование пентландита и халькопирита. Все это, по-видимому, может привести к образованию многосернистого или, лучше сказать, маложелезистого пирротина и при относительно низком

потенциале серы¹. К этому следует добавить, что, как установил Р. Арнольд (Arnold, 1957), в пирротинах, ассоциирующихся с пиритом, при повышенных температурах наблюдается обедненность железом. Так, при температуре около 600°С содержание железа падает приблизительно до 46 атомных процентов.

Если парагенезис халькопирита I генерации довольно прост и постоянен и его выделение не вызывает затруднений, то разделение более поздних генераций халькопирита, количества которых, по-видимому, довольно велико,— задача гораздо более сложная, так как их парагенезис становится весьма изменчивым. Так, в мончегорских рудах халькопирит II генерации образует прожилки, секущие минеральные ассоциации, в которых участвует халькопирит-I. Обычно халькопирит-II ассоциируется с магнетитом, иногда с пентландитом, пирротином, пиритом, миллеритом и сфалеритом. В описываемых месторождениях поздний халькопирит (видимо, еще более поздний, чем только что отмеченный) присутствует в прожилках, сложенных мелкозернистым кварцем и карбонатами, которые пересекают и метасоматически замещают минералы ранних генераций. При замещении этим халькопиритом ильменита иногда образуются тонкие графические прорастания, и, как правило, в таких участках сам халькопирит интенсивно замещается борнитом, халькоzinом, ковеллином, а ильменит — лейкоксеном (табл. III, 1). Халькопирит этой генерации ассоциируется также с такими минералами, как кубанит, валлерит, пентландит и иногда галенит. Несколько забегая вперед, отметим, что в мончегорских рудах одновременно с этой генерацией халькопирита, по-видимому, выделились самородное золото и теллуриды.

В месторождениях Печенгского района ассоциация халькопирита-II не отличается от мончегорской, а, вероятно, еще более поздний халькопирит-III часто ассоциируется со сфалеритом, образуя с ним аллотриоморфные зернистые срастания. В некоторых зернах халькопирита, кроме того, обнаруживается эмульсионная вкрапленность сфалерита (иногда в виде звездчатых включений), по-видимому, образовавшаяся в результате распада твердого раствора. Не менее типична ассоциация позднего халькопирита (возможно, халькопирита-III) с бесцветным войлокоподобным хлоритом.

В норильских рудах халькопирит-II пользуется довольно широким распространением. Наиболее детально он изучен М. Н. Годлевским (Годлевский, Шумская, 1960) на примере халькопирито-миллеритового оруденения. По его данным, халькопирит-II замещает пентландит и другие сульфиды и находится в парагенезисе с пиритом и миллеритом. Он указывает, что в халькопирите-II отсутствуют пластинки кубанита, и при этом отмечает, что, возможно, они существовали, но впоследствии заместились халькопиритом. Халькопирит-II в норильских рудах, так же, как и в печенгских, часто ассоциируется с кальцитом, хлоритом и сфалеритом. Последний рассекает его тонкими прожилками или образует в халькопирите звездчатые включения, образовавшиеся в результате распада твердого раствора.

Кроме того, в норильских месторождениях довольно широко распространен парагенезис халькопирита с борнитом, образующий иногда самостоятельные прожилки. Время формирования этой весьма своеобразной для медно-никелевых месторождений ассоциации точно не уста-

¹ Хог, Суксдорфф (Hägg, Sucksdorff, см. Д. Дэна и др., 1951) показали, что в решетке пирротина некоторые места нормальной структуры FeS оказываются пустыми и состав пирротина представляется скорее с недостатком Fe, чем с избытком S.

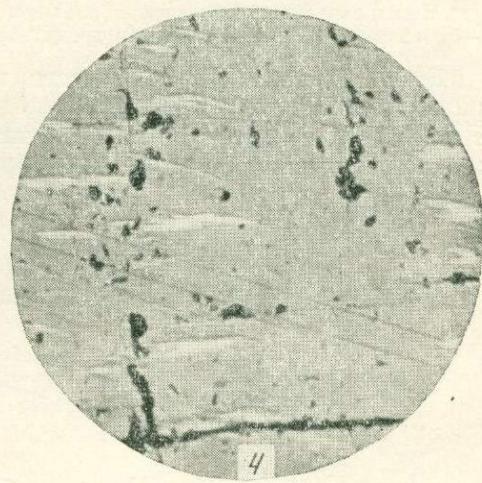
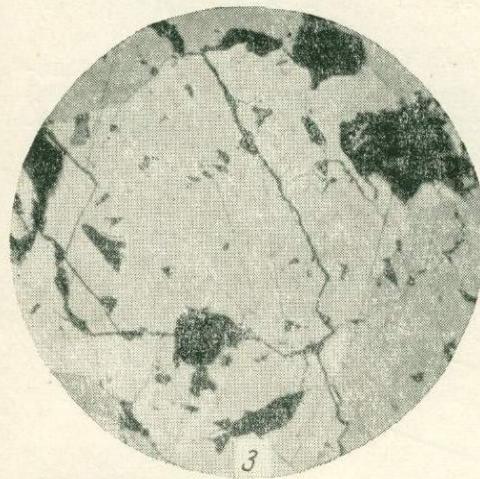
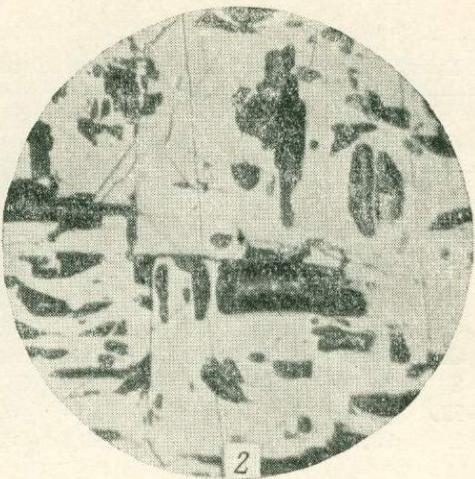
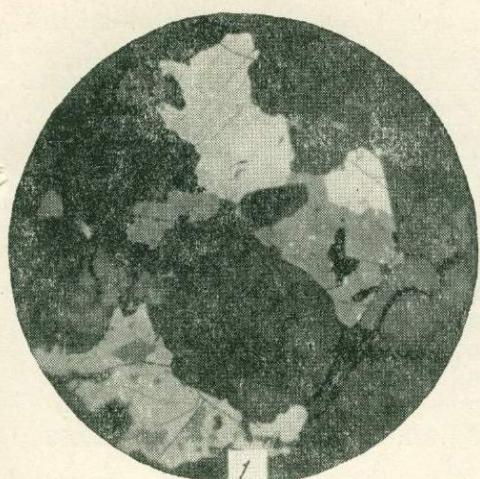


Таблица III

1. Замещение халькопирита (белое) борнитом (светло-серое). Чёрное — нерудные минералы. Без анализатора. Монч. Ув. 500; 2. Пентландит (светлое) с характерными фигурами выкрашивания по спайности (тёмное). Полир. шл. Без анализатора. Печенга. Ув. 313; 3. Аллотриоморфное включение пентландита (светлое) в пирротине (серое). Полир. шл. Без анализатора. Печенга. Ув. 313; 4. Ветенообразные выделения пентландита (светлое) в пирротине (основная масса). Полир. шл. Без анализатора. Монч. Ув. 500.

новлено. Косвенные же данные свидетельствуют о ее довольно позднем и низкотемпературном происхождении.

Как указывает М. Н. Годлевский (1961), особняком стоит халькопирит, образовавшийся в результате распада кубанитового твердого раствора.

Химический состав халькопиритов из медно-никелевых месторождений детально изучен для месторождений Печенгского и Мончегорского районов (Чирков, 1941; Елисеев и др., 1956).

В табл. II приведены химические анализы халькопирита, из которых видно, что халькопириты обладают довольно постоянным, близким к теоретическому, составом, особенно если учесть, что в них находилось некоторое количество посторонних примесей.

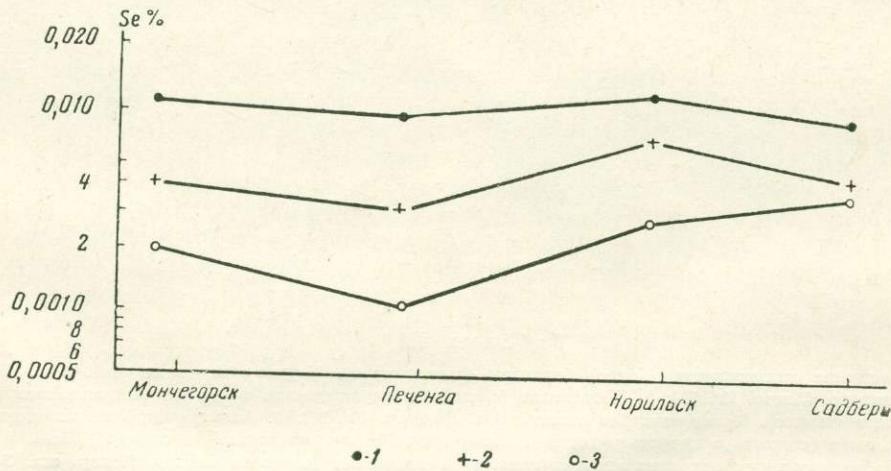
Таблица 11

Химические анализы халькопиритов из различных медно-никелевых месторождений

Элемент	Район										
	Мончегорский					Печенгский					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Fe	31,04	31,86	31,02	31,91	31,73	30,55	29,82	30,45	30,42	30,91	
Ni	0,04	0,09	0,07	0,05	0,05	0,15	0,17	0,09	0,07	Следы	
Co	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Следы	Следы	Следы	—	
Cu	34,24	34,20	34,42	34,45	34,35	34,40	33,67	33,39	31,92	33,74	
S	34,60	33,88	34,61	33,65	33,85	34,36	35,29	34,95	34,61	35,20	
HO	—	—	—	—	—	0,20	1,10	1,23	3,04	—	
Σ	99,93	100,03	100,12	100,06	99,98	99,66	100,05	99,81	100,06	99,85	

Примечание. Химические анализы 1—5 из работы И. Н. Чиркова (1941); —10 из работы Н. А. Елисеева и др. (1961).

Э. Н. Елисеев (Н. А. Елисеев и др., 1961), изучавший халькопириты из месторождений Печенгского района рентгенометрически, указывает, что имеются лишь незначительные отклонения размеров элементарной ячейки от эталонных образцов.



Фиг. 4. Содержание селена в халькопирите из медно-никелевых месторождений различных районов:

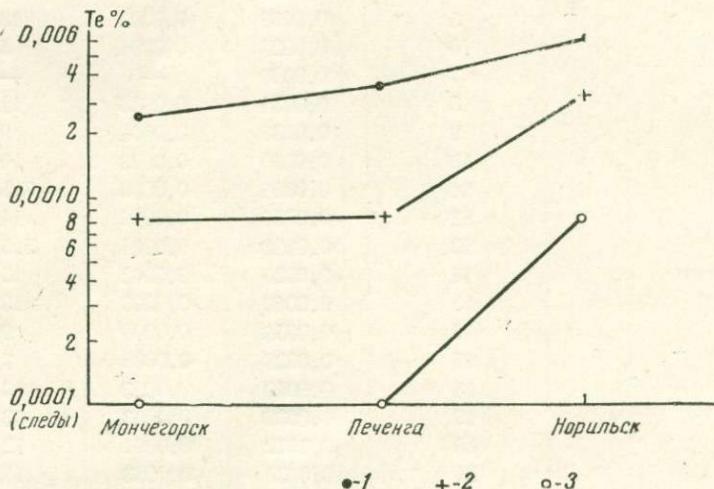
1 — максимальное, 2 — среднее, 3 — минимальное.

Спектральным анализом в халькопиритах устанавливаются никель и кобальт, незначительные количества цинка (тысячные доли процента), серебра и висмута, а иногда свинца и олова и очень редко индий (девятитысячные доли процента).

На содержание селена и теллура было химически исследовано большое количество халькопиритов из различных медно-никелевых месторождений (табл. 12, фиг. 4, 5).

Закономерности распространения селена и теллура в халькопиритах в сущности почти аналогичны установленным нами для пирротина. Содержание селена и теллура в одном месторождении чаще всего изме-

няется в довольно незначительных пределах. Наибольшие концентрации как селена, так и теллура характерны для норильских халькопиритов. Причем содержание теллура в халькопиритах так же, как и в пирротинах, закономерно увеличивается от мончегорских халькопиритов к норильским, тогда как концентрация селена наиболее низка в халькопирите из Печенги (в среднем 0,0036%), а наиболее высока в халькопирите из Норильска (в среднем 0,0076%, максимально до 0,0136%). Аналогично пирротину и изменение отношения Se/Te, которое закономерно уменьшается (от 14:1 до 3,5:1) от мончегорских руд к норильским. Причем, наибольшие колебания отношения Se/Te отмечаются в



Фиг. 5. Содержание теллура в халькопирите из медно-никелевых месторождений различных районов:

1 — максимальное, 2 — среднее, 3 — минимальное.

мончегорских халькопиритах (от 5:1 до 72:1) и наименьшие — в норильских (от 1:1 до 6:1).

Сравнение данных, полученных по селену в халькопирите отечественных месторождений, с данным по Садбери показывает, что содержание этих элементов в халькопирите из Садбери наиболее близко к норильскому и печенгскому (см. фиг. 4, 5).

Подавляющее большинство анализов характеризует халькопирит-I. Одно определение селена и теллура в халькопирите-II из мончегорских руд показало содержание этих элементов гораздо более высокое, чем в раннем халькопирите.

Кроме селена и теллура, в халькопирите из медно-никелевых месторождений химическим анализом нами обнаружены таллий, индий и галлий. Содержание галлия оказалось исключительно низким (0,0001% в одном образце из трех проанализированных), то есть почти в десять раз ниже его кларка в земной коре¹.

Большой интерес с геохимической точки зрения представляет наличие в халькопирите из мончегорских медно-никелевых руд таллия. Содержание это хотя и оказалось довольно низким (два определения по 0,0005% и одно 0,0002%), но для этого типа месторождений ранее указывались гораздо меньшие концентрации таллия — 2,8—10⁻⁶% (халькопирит из рудника Грейтон Садбери (Schaw, 1952)).

¹ Кларк галлия в земной коре $2,6 \cdot 10^{-3}\%$ (Виноградов, 1956).

Таблица 12

**Содержание селена и теллура в халькопирите из различных
медно-никелевых месторождений (в %)**

Месторождения	№ пп.	Se	Te	Se/Te
Мончегорские	1	0,0032	0,0002	16:1
	2	0,0050	0,0004	12,5:1
	3	0,0024	0,0003	8:1
	4	0,0028	0,0002	14:1
	5	0,0036	0,0002	18:1
	6	0,0020	0,0004	5:1
	7	0,0040	—	—
	8	0,0034	0,0003	11:1
	9	0,0036	0,0004	9:1
	10	0,0030	0,0003	10:1
	11	0,0044	0,0006	7,5:1
	12	0,0054	0,0004	14:1
	13	0,0022	0,0004	5,5:1
	14	0,0020	0,0002	10:1
	15	0,0040	0,0003	13:1
	16	0,0056	0,0006	9:1
	17	0,0028	0,0004	7:1
	18	0,0040	0,0003	13:1
	19	0,0038	0,0003	13:1
	20	0,0072	0,0001	72:1
	21	0,0030	0,0003	10:1
	22*	0,0105	0,0008	13:1
Печенгские	Среднее	0,0042	0,0003	14:1
	23	0,0012	Следы	12:1
	24	0,0018	0,0004	4,5:1
	25	0,0030	0,0006	5:1
	26	0,0030	0,0008	3,5:1
	27	0,0026	0,0005	5:1
	28	0,0038	0,0001	38:1
	29	0,0012	Следы	12:1
	30	0,0022	0,0008	4:1
	31	0,0015	0,0004	4:1
	32	0,0020	—	—
	33	0,0046	—	—
	34	0,0040	0,0010	4:1
	35	0,0040	0,0010	4:1
	36	0,0040	0,0006	6:1
	37	0,0044	0,0006	7:1
	38	0,0041	0,0003	13:1
	39	0,0050	0,0010	5:1
	40	0,0060	—	—
	41	0,0030	—	—
	42	0,0024	—	—
	43	0,0040	—	—
	44	0,0080	0,0015	5:1
	45	0,0100	0,0040	2,5:1
	46	0,0070	0,0015	5:1
	47	0,0026	—	—
	48	0,0040	0,0009	4,5:1
	49	0,0050	0,0013	3,5:1

Таблица 12 (продолжение)

Месторождения	№ пп.	Se	Te	Se/Te
Норильские	50	0,0020	—	—
	51	0,0016	—	—
	52	0,0034	0,0002	17:1
	53	0,0030	—	—
	Среднее		0,0036	0,0008
	54	0,0068	0,0018	3,5:1
	55	0,0080	0,0018	4,5:1
	56	0,0036	0,0010	3,5:1
	57	0,0032	0,0030	1:1
	58	0,0090	0,0020	4,5:1
	59	0,0104	0,0036	3:1
	60	0,0136	0,0022	6:1
	61	0,0068	0,0012	3:1
	62	0,0070	0,0028	2,5:1
Садбери	Среднее		0,0076	0,0021
	63**	0,0097	Не опр.	—
	64***	0,0040	—	—
Среднее со- держание для всех месторож- дений		0,0051	0,0010	5:1

* Все анализы характеризуют халькопирит I и II генераций (№ 22).

** По данным Хоули (Hawley, 1959).

*** По данным Г. Г. Зайнуллина (1959).

Содержание индия в некоторых образцах халькопиритов достигает 0,001 %. Германий не установлен ни в одной из трех проанализированных проб халькопирита.

Пентландит. Этот минерал является главным концентратором никеля и кобальта во всех медно-никелевых месторождениях. Количество пентландита в руде колеблется от 2—15 (большинство месторождений) до 70 % (инъекционная вкрапленность Норильска). В разных месторождениях присутствует различное число генераций пентландита; в большинстве случаев оно не меньше трех.

Пентландит I генерации установлен во всех изученных месторождениях. Он часто образует порфировидные включения в пирротине, размер которых достигает 1—1,5 см в поперечнике. Порфировидные выделения его рассеяны в пирротине обычно довольно равномерно. Форма выделений пентландита округлая или угловатая с более или менее четко выраженной октаэдрической отдельностью в виде характерных фигур выкрашивания (табл. III, 2). В мончегорском месторождении пентландит иногда образует оторочки по зальбандам жил и вокруг ксенолитов вмещающих пород, заключенных в массе пирротина и халькопирита. Зерна пентландита-I часто пересекаются трещинками, выполненными более поздними пирротином, халькопиритом и иногда магнетитом. Э. Н. Елисеев (1959) считает, что пентландит-I образовался позднее пирротина. По его данным, в рудах Печенги и Мончегорска сначала произошло выделение основной массы пирротина, а затем возникновение перистых трещин с последующей кристаллизацией в них пентландита. По мнению этого исследователя, образование пентланди-

та-І вдоль зальбандов пирротиновых жил также свидетельствует не о более раннем его по сравнению с пирротином выделении, а о более позднем метасоматическом образовании, что не подтверждается нашими наблюдениями. В то же время некоторое количество раннего пентландита действительно выделялось позднее пирротина-І, однако количество его в рудах оценить довольно трудно.

Если обратиться к экспериментальным данным, характеризующим отношение Fe/Ni в твердой фазе в зависимости от соотношения этих элементов в исходном растворе, то оказывается, что оно влияет на минералогический состав твердой фазы (Грицаенко и др., 1953). Э. Н. Елисеев (Н. А. Елисеев и др., 1961) на основании этих данных пришел к справедливому заключению, что пентландит не может кристаллизоваться из раствора, в котором железо превалирует над никелем более чем в десять раз. Если данные эксперимента хотя бы приближенно отражают поведение Fe и Ni в природных процессах, то образование пентландита должно происходить после выпадения части железа и снижения отношения Fe/Ni.

В рудах месторождений Кольского полуострова распространен пентландит, относимый нами ко II генерации, который наблюдается в виде более мелких аллотриоморфных выделений. Этот пентландит образует тесные срастания с пирротином и халькопиритом. Размеры зерен пентландита-II не превышают 2 мм (табл. III, 3).

И. Н. Чирков указывал на развитие цепочек зерен пентландита на границе пирротиновых масс с халькопиритовыми. Им же отмечается, что иногда в зернах пентландита наблюдались мелкие включения пирротина, являющиеся, по-видимому, продуктом распада твердого раствора. В одном образце пентландита из мончегорских руд им были встречены тонкие пластинки халькопирита, располагающиеся вдоль плоскостей спайности пентландита, образование которых он также считал результатом распада твердого раствора пентландит+халькопирит.

Пентландит, относимый нами к III генерации в месторождениях Кольского полуострова и ко II — в Норильске (Годлевский, 1959₂), пользуется широким распространением как в жильных, так и во вкрашенных рудах. Этот пентландит образует выделения пламеневидной и веретенообразной формы в массе пирротина (табл. III, 4). По мнению большинства исследователей, в том числе и нашему, появление этого пентландита связано с распадом твердого раствора, пересыщенного никелем пирротина. Как уже отмечалось, растворимость никеля в пирротине, по экспериментальным данным, достигает 10—16 вес.% (Zurbriggen, 1943). Однако Э. Н. Елисеев (1959; Н. А. Елисеев и др., 1956) считает, что в решетке пентландита большая часть атомов Ni и Fe находится в четверной координации с S, причем соотношение и положение их строго постоянны и лишь небольшое количество Fe и Ni (один атом на девять), имеющих шестерную координацию, может замещаться друг другом. Этим он объясняет ограниченные пределы колебаний в химическом составе пентландита и невозможность его изоморфизма с пирротином. Наличие закономерно ориентированных включений пентландита в пирротине он объясняет совместной кристаллизацией этих минералов из раствора и образованием закономерных прорастаний, что свойственно, по А. Д. Генкину, для ориентированных срастаний пирротина и магнетита.

Описываемая разновидность пентландита заключена не только в пирротине, но и в других сульфидах. Она наблюдалась нами в халькопирите глубинного медного оруденения Мончегорска и в халькопирите из Норильска. Пентландит образует в халькопирите тонкие парал-

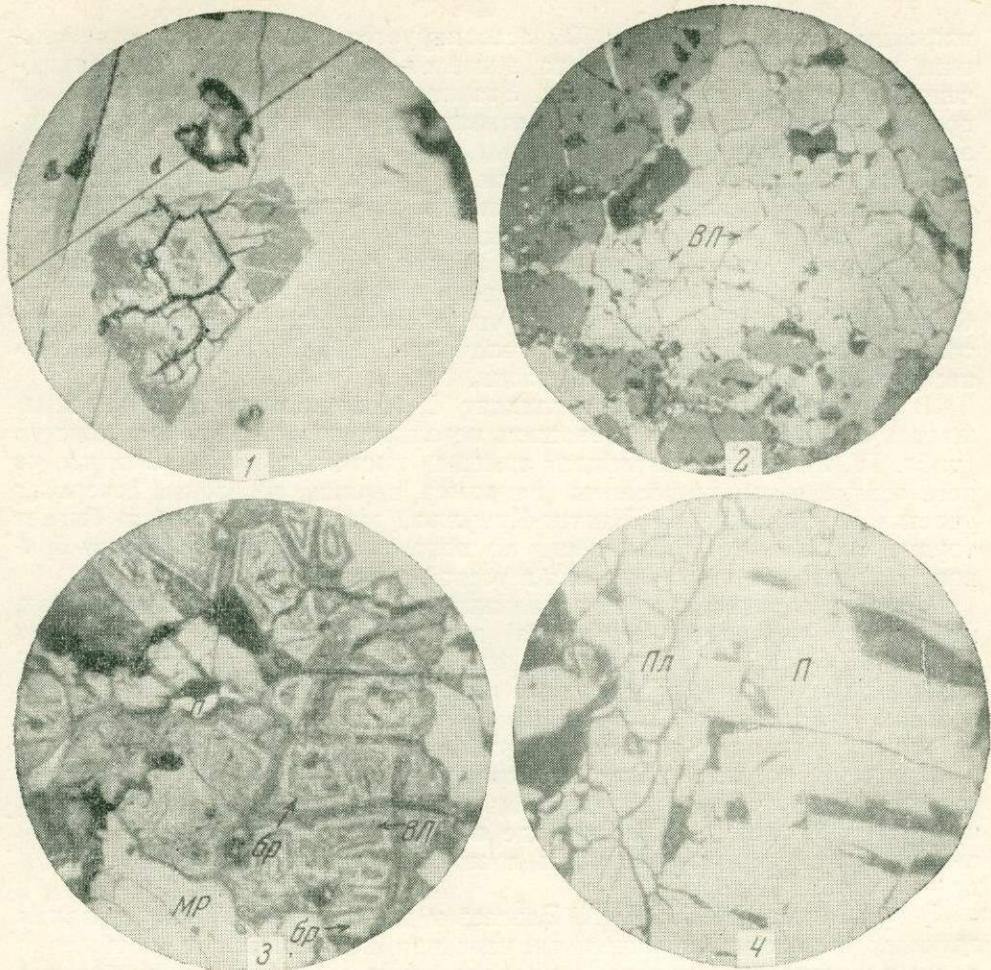


Таблица IV

1. Замещение пентландита (светлое в центре шлифа) борнитом (серое). Светло-серое (основное поле) — халькопирит. Полир. шл. Без анализатора. Монча. Ув. 500; 2. Петельчатая текстура замещения пентландита (светлое в центре) виоларитом (вл) (серые просечки) на контакте с магнетитом (темно-серое). Чёрное — нерудный минерал. Полир. шл. Без анализатора. Монча. Ув. 500; 3. Зональные срастания бравонита (бр) (светлые каймы) и виоларита (вл) (тёмные каймы). В центре (более светлое зерно) пирит (п). Внизу в левой части — марказит (мр). Монча. Без анализатора. Ув. 500; 4. Замещение пентландита (п) полидимитом (пл). Монча. Без анализатора. Ув. 500.

лельные друг другу удлиненные пластинчатые включения, образование которых, по-видимому, также обязано распаду твердого раствора. На это же указывает М. Н. Годлевский (1959), который в норильских рудах наблюдал подобные включения пентландита не только в халькопирите, но и в кубаните.

В мончегорских рудах и в других месторождениях Кольского полуострова присутствует еще более поздняя генерация пентландита (пентландит-IV), представленная мелкими переотложенными зернами и тонкими прожилками, образующимися совместно с пирротином, а иногда с халькопиритом и валлеритом по раннему магнетиту. В большинстве случаев этот пентландит характеризуется незначительным распространением. Однако в печенгских рудах пентландит-IV пользуется более

широким распространением. Он ассоциируется с пирротином и небольшим количеством халькопирита эпигенетического оруденения, заключенного в оруденелых филлитах. Эта парагенетическая ассоциация со провождается интенсивной серпентизацией, оталькованием и хлоритизацией вмещающих пород.

В мончегорских рудах в основном жильном оруденении, а еще чаще в глубинных медных рудах встречаются неправильных очертаний зерна пентландита, которые часто бывают приурочены к выделениям в халькопирите различных нерудных минералов. Нередко в таких выделениях пентландита наблюдается решетка, по-видимому, гипогенного борнита (табл. IV, 1). Интересно, что в ассоциации с этим пентландитом, как правило, наблюдаются теллуриды. Этот пентландит нами отнесен к еще более поздней генерации.

В некоторых участках пентландит I генерации интенсивно замещается виоларитом с образованием петельчатых и решетчатых текстур (табл. IV, 2). Часто пентландит замещен настолько интенсивно, что от него остаются только реликты (например, верхние горизонты северного участка месторождения Ниттис-Кумужья, жила 24). Иногда бывает трудно сказать, что развивается по пентландиту — виоларит или бравоит, так как оба они находятся в тесной смеси.

Бравоит характеризуется зональным строением в отдельных зернах, но общая первичная структура пентландита обычно сохраняется (табл. IV, 3). Часто в зональных выделениях бравоита участвуют виоларит и гематит. Наиболее сильное изменение пентландита наблюдается в зонах его контакта с магнетитом. Кроме того, встречаются участки, где пентландит очень сильно раздроблен.

Как правило, пентландит во вкрашенных рудах корродируется нерудными минералами интенсивней, чем другие сульфиды. В единичных шлифах наблюдаются участки, где по пентландиту развивается полидимит, причем трудно установить границы перехода одного минерала в другой (табл. IV, 4).

Э. Н. Елисеев (1959; Н. А. Елисеев и др., 1956, 1961) на основании детального рентгенометрического изучения пентландита и обобщения данных химических анализов пришел к заключению, что он (особенно в печенгских рудах) характеризуется переменным составом. Изменяется не только соотношение атомов железа и никеля, но и содержание серы. Однако, как уж отмечалось, эти изменения не выходят за определенные, довольно узкие пределы, обусловленные особенностями его кристаллической структуры (Э. Н. Елисеев, 1955). Им же установлено, что размер элементарной ячейки пентландита находится в прямой зависимости от среднего размера атомов, находящихся в шестерной координации с серой. По мере увеличения содержания атомов железа (более крупных, чем никель) возрастает параметр a_0 и растет объем элементарной ячейки.

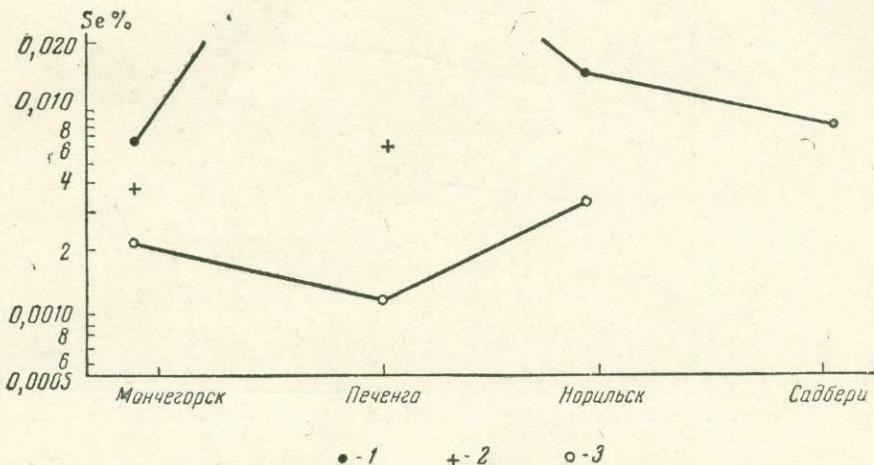
Полная сводка химических анализов пентландита приведена в работах Э. Н. Елисеева (1955; Н. А. Елисеев и др., 1961), и М. Н. Годлевского (1959_{1,2}). Установлено, что пентландиты из печенгских руд характеризуются в отличие от мончегорских более сильно изменяющимся содержанием железа и никеля. Кроме железа, никеля и серы, в пентландите постоянно отмечаются повышенные концентрации кобальта (десятие доли процента до полутора процентов). Спектральным анализом в пентландите обнаружены тысячные доли процента висмута.

Селен и теллур постоянно содержатся в пентландитах изученных месторождений. В табл. 13 приведены результаты химических определений селена и теллура в этом минерале. Анализу подвергся ранний пентландит-I. Более поздние разновидности этого минерала в чистом

виде выделить не удалось, поэтому данные по содержанию в них селена и теллура отсутствуют.

Содержание селена и теллура в пентландитах из различных месторождений составляет селена от 0,0012 до 0,060%, теллура от «не обн.»¹ до 0,006%. Характерно, что содержание селена и теллура и их соотношение в пентландите как для разных, так и для одного месторождения подвержены существенным изменениям.

Среднее содержание селена в мончегорских рудах составляет 0,0036%, в печенгских — 0,0053%, а в норильских — 0,026² (фиг. 6).



Фиг. 6. Содержание селена в пентландите из медно-никелевых месторождений различных районов:

1 — максимальное, 2 — среднее, 3 — минимальное.

Максимальное содержание селена, составляющее 0,060%, обнаружено в пентландите из Норильского месторождения. Среднее содержание теллура в пентландите изменяется в такой же последовательности, как и селена (Мончегорск — 0,0008%, Печенга — 0,0011%, Норильск — 0,0033%) (фиг. 7). Наивысшая концентрация теллура, так же, как и селена, установлена в пентландите Норильского месторождения — 0,0060%. Интересно, что отношение Se/Te, оставаясь в среднем довольно постоянным для различных месторождений (от 4,5:1 до 5:1), в пределах одного месторождения изменяется в широких пределах: от 3:1 до 13:1 (Печенга) и от 2,5:1 до 20:1 (Норильск). Наибольшие колебания отношения Se/Te характерны для мончегорских руд (от 1:1 до 40:1).

Кроме селена и теллура, пентландит из мончегорских руд был изучен на содержание других редких элементов: Ge, Tl, Ga, In. При чувствительности химического определения этих элементов 0,0001% они в пентландите не обнаружены.

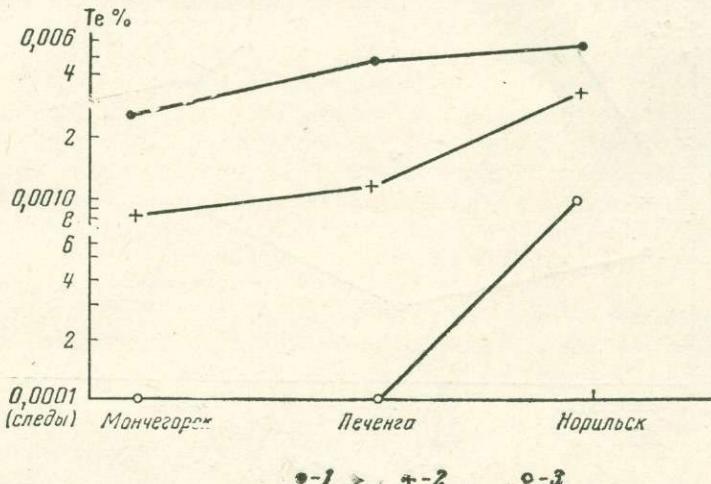
Как уже отмечалось, охарактеризованные выше главные рудные минералы медно-никелевых руд (пирротин, халькопирит, пентландит) являются основными носителями селена и какой-то части теллура. Кроме них, селен и теллур постоянно содержатся в таких минералах, как кубанит, миллерит и борнит, количество которых в рудах обычно невелико, но в некоторых типах руд Норильского месторождения

¹ Не обн.—меньше 0,0001.

² Последняя цифра является очень высокой и вряд ли отражает действительное среднее содержание, так как она базируется всего на трех анализах.

весьма существенно. Кроме того, незначительное количество интересующих нас элементов обнаружено в пирите и «следы» (?) — в магнетите.

Кубанит — минерал, типичный для всех медно-никелевых месторождений, но количественное проявление его от месторождения к месторождению сильно изменяется. В месторождениях Кольского полуострова его количество в руде не превышает 1%. Наоборот, в норильских месторождениях его содержание в некоторых жилах достигает 70%. Во всех месторождениях присутствует не менее двух генераций кубанита.



Фиг. 7. Содержание теллура в пентландите из медно-никелевых месторождений различных районов:
1 — максимальное, 2 — среднее, 3 — минимальное.

Ранний кубанит I генерации ассоциируется с халькопиритом-I, образуя в нем правильные таблички, закономерно ориентированные в зернах халькопирита (см. табл. II, 4). Размер включений кубанита-I редко превышает 0,5 мм. И. Н. Чирков наблюдал в мончегорских рудах сплошные скопления коротких пластинок и табличек кубанита в ассоциации с таблитчатым халькопиритом. Последний был включен в кубанит или образовывал с ним ориентированные срастания. Как уже отмечалось, кубанит-I образовался в результате распада твердого раствора халькопирита. В мончегорских рудах также встречаются крупные, неправильной формы включения кубанита, заключенные в массе халькопирита. В месторождениях Мончегорского и Печенгского районов незначительным распространением пользуется более поздний кубанит-II, ассоциирующийся с пирротином и метасоматически замещающий совместно с ним магнетит. Наибольшим распространением кубанит-II пользуется в норильских рудах. Им почти нацело сложены некоторые участки жил. Этот кубанит обычно располагается на границе зерен пирротина и халькопирита и, по мнению М. Н. Годлевского (1959), может рассматриваться как реакционный минерал.

В Мончегорском месторождении присутствует еще более поздний кубанит III генерации. Он наблюдался в обогащенных халькопиритом матовых рудах, где образовывал тонкозернистые срастания с халькопиритом. Форма зерен кубанита меняется от пластинчатой до изометрической. Отмечалась приуроченность этого кубанита к участкам наиболее

Таблица 13

Содержание селена и теллура в пентландите-І из различных медно-никелевых месторождений (в %)

Месторождения	№ пп.	Se	Te	Se/Te
Мончегорские	1	0,0024	Не обн.	—
	2	0,0040	Следы	40:1
	3	0,0040	Следы	40:1
	4	0,0026	0,0006	4,5:1
	5	0,0065	0,0010	6,5:1
	6	0,0031	Следы	31:1
	7	0,0033	0,0011	3:1
	8	0,0022	0,0026	1:1
Печенгские	Среднее	0,0036	0,0008	4,5:1
	9	0,0056	0,0016	3,5:1
	10	0,0063	0,0014	4,5:1
	11	0,0012	Следы	12:1
	12	0,0058	0,0006	9:1
	13	0,0035	—	—
	14	0,0040	0,0004	10:1
	15	0,0028	—	—
Норильские	16	0,0024	0,0004	6:1
	17	0,0048	0,0010	5:1
	18	0,0086	0,0050	1,5:1
	19	0,0200	0,0030	7:1
	20	0,0026	0,0002	13:1
	21	0,0046	—	—
	22	0,0085	0,0018	5:1
	23	0,0070	0,0016	5:1
	24	0,0058	0,0007	8:1
	25	0,0090	0,0016	6:1
	26	0,0060	0,0010	6:1
	27	0,0030	—	—
Садбери	28	0,0039	0,0012	3:1
	29	0,0040	0,0005	8:1
	30	0,0012	—	—
	31	0,0015	—	—
Среднее содержание месторождений (без Норильска и Садбери)	Среднее	0,0053	0,0011	5:1
	32	0,0148	0,0060	2,5:1
	33	0,0035	0,0008	4,5:0
	34	0,060	0,0030	20:1
Среднее со- держание ме- сторождений (без Норильска и Садбери)	Среднее	0,0033	—	—
	35	0,0085	Не опр.	—
	36	0,0060	0,0050	—

Примечание. № 35 и 36 по данным Хоули (Hawley, 1959).

интенсивной трещиноватости халькопирита и его ассоциация с валлеритом. По данным Э. Н. Елисеева (Н. А. Елисеев и др., 1956), кубанит-III образуется в халькопирите около участков катаклазированных «матовых руд». В этом случае он дает с халькопиритом структуры распада твердого раствора. Распад твердого раствора халькопирита с образованием кубанита, по-видимому, определяется не столько температурой, которая, как было показано выше, вероятно, может меняться в широких пределах, сколько концентрацией железа, меди и серы, на что указывали также Мервин (Merwin a. o., 1936) и А. Г. Бетехтин (1953). Последнее обстоятельство для нас весьма важно, так как в мончегорских рудах нами неоднократно отмечался парагенезис позднего кубанита с теллуридами (Юшко-Захарова, 1958). Однако в вопросе о влиянии режима серы на образование кубанита нет полной ясности. Мервин

Таблица 14

Химический состав кубанита

Элемент	Месторождения**			
	Мончегорские*	Норильские		
		весовые проценты	атомные количества	коэффициент
Fe	42,22	40,49	0,70	2
Ni	0,47	2,98	0,05	—
Co	0,10	—	—	—
Cu	18,52	20,47	0,37	1
S	38,69	34,62	1,08	3
H. O.	—	1,54	—	—
Σ	100,00	100,10	—	—

* Н. А. Елисеев и др. (1956). ** Аналитик Л. Е. Новороссова, ИМГРЭ.

и Ломбард (Merwin, Lombard, 1936) на основании экспериментальных данных пришли к заключению, что распад твердого раствора халькопирита с образованием кубанита и халькопирита начинается тем скорее, чем больше среда насыщена серой. С другой стороны, при рассмотрении диаграммы состав-парагенезис Fe—Cu—S (Бетехтин, 1953) видно, что фигуративная точка, выражающая соотношения компонентов в составе кубанита, в случае увеличения содержания серы в системе (при сохранении отношения концентраций Cu и Fe) будет перемещаться и скоро окажется на линии, характеризующей равновесие в системе CuFeS_2 — FeS_2 , и кубанит становится неустойчивым. Однако в случае увеличения концентрации меди и особенно железа в растворе кубанит будет устойчив при значительно более высокой концентрации S^{2-} . На это, в частности, указывает и наличие кубанита в «матовых» рудах Мончи. Присутствие в этих рудах новообразований пирита по пирротину и мельниковита по магнетиту (Н. А. Елисеев и др., 1956), по-видимому, связано с местным повышением концентрации серы, кислорода и, возможно, температуры.

Химический состав кубанита изучен слабо. В табл. 14 приведены два анализа этого минерала.

Состав мончегорского кубанита характеризуется значительным избытком железа и серы и недостатком меди. В составе норильского ку-

банита также имеется небольшой недостаток меди, но он весьма близок к теоретическому CuFe_2S_3 . Спектральным анализом в кубаните, кроме перечисленных в табл. 14 элементов, обнаруживаются тысячные доли процента цинка и серебра.

Кроме этих элементов, в кубаните из Норильского месторождения были определены селен и теллур (табл. 15).

При сравнении этих данных с анализами пирротина, халькопирита и пентландита видно, что в кубаните заключены наиболее высокие концентрации селена и теллура, причем отношение этих элементов составляет 5:1, то есть меньше, чем в норильских пирротинах и халькопиритах.

Миллерит встречается почти во всех изученных месторождениях Кольского полуострова и Норильска (см. табл. 8). Однако количественное его проявление в различных месторождениях неодинаково. В месторождениях Мончегорского и Печенгского районов он является довольно редким минералом и встречается в рудах в очень незначительных количествах. В Печенгском районе миллерит был обнаружен нами в Каммикиви и Ждановском месторождениях в брекчиях и богатых вкрапленных рудах в виде мелких игольчатых кристаллов размером 0,01—0,05 мм. Обычно он находится в срастании с халькопиритом и пирротином-II, образуя с ними аллотриоморфнозернистые структуры, и, по-видимому, близок к ним по времени выделения. В числе преобладающих минералов миллерит встречается в Алларечинском месторождении (миллерит-халькопирит-борнитовой вкрапленности — в гранитах и гранито-кварцевых породах). В Мончегорских месторождениях миллерит наблюдался в очень небольших количествах в такой же ассоциации, но в участках развития пирита и сфалерита.

Наиболее широким распространением миллерит пользуется в Норильском месторождении, что является характерной особенностью этого месторождения. Халькопирит-миллеритовые руды детально изучены М. Н. Годлевским и Н. И. Шумской (1960), и характеристика норильского миллерита приводится по их данным.

Халькопирит-миллеритовые руды распространены в нижней части приконтактовой зоны среди пород, подвергшихся хлоритизации. Они представлены миндалинами сульфидов в спилитах и витрофировых базальтах, а также в нижних покровах последних. Местами встречается брекция измененного спилита или базальта, сцепментированного сульфидами. Количество миллерита обычно составляет около 12—15%. Некоторое количество миллерита, кроме того, заключено в халькопирит-борнитовых жилах.

Миллерит развивается метасоматически по пентландиту и халькопириту и обычно ассоциируется с халькопиритом-II и часто с пиритом. Вдоль контактов миллеритовых участков встречаются мелкозернистые скопления дисульфидов железа (иногда с магнетитом), образовавшиеся, вероятно, по пирротину. В ряде шлифов в описываемом парагенезисе отмечались зерна и тонкие прожилки сфалерита, насыщенного включениями халькопирита и пирротина.

Таблица 15

Содержание селена и теллура в кубаните из Норильского месторождения (в %)

№ пп.	Se	Te	Se/Te
1	0,0088	0,0020	4,5:1
2	0,0108	0,0022	5:1
3	0,0098	0,0020	5:1
Среднее	0,0098	0,0020	5:1

Миллеритсодержащие руды, тяготеющие к нижним горизонтам, характеризуются более простым составом. Они сложены халькопиритом и миллеритом. Миллерит развивается в периферических частях миндалин, главным образом вдоль трещин, секущих халькопирит-II и заполненных хлоритом, реже пренитом и кальцитом. Таким образом, миллерит образовался позднее халькопирита-II и пентландита.

Согласно данным Лингвист (Lindquist, 1947) и Куллеруд (Kullerud, 1959), верхний предел устойчивости NiS лежит несколько ниже 400°C. М. Н. Годлевский и Н. И. Шумская (1960) указывают, что образование миллерита происходило из довольно низкотемпературных растворов при повышении концентрации серы, при этом никель берется за счет растворения пентландита.

Миллерит, по-видимому, содержит весьма низкие концентрации селена и особенно теллура. Определение этих элементов в игольчатом миллерите из рудника $\frac{3}{6}$ показало 0,0005% селена и «следы» теллура (Зайнуллин, 1960).

Борнит. В медно-никелевых рудах борнит в большинстве случаев является редким минералом, и лишь в норильских рудах его количество резко увеличивается.

В месторождениях Кольского полуострова борнит обнаруживается в рудах очень редко. В Печенгском районе он был встречен в Алларечинском месторождении в парагенезисе с халькопиритом и миллеритом. В мончегорских рудах борнит отмечается довольно часто в глубинном медном оруденении, где он обычно замещает халькопирит-II (см. табл. III, 1) и тесно ассоциируется с гипогенным халькозином и ковеллином, и является наиболее поздним среди сульфидных минералов.

В Норильске некоторые участки поздних халькопиритовых жил настолько обогащены борнитом, что их называют халькопирит-борнитовыми. Наблюдения за взаимоотношениями этих минералов указывают, что борнит образовался несколько позднее халькопирита, так как он замещает зерна халькопирита. В то же время в некоторых выделениях борнита присутствуют включения халькопирита, структурный рисунок которых указывает на распад твердого раствора (Годлевский, 1959). Кроме отмеченного борнита, М. Н. Годлевский выделяет поздний борнит, заключенный в кальцитовых жилках и в породах около анертоклазовых прожилков.

Ассоциация халькопирит+борнит, как следует из диаграммы состав — парагенезис в системе Cu—Fe—S, может возникнуть при повышенной концентрации серы в растворах, более повышенной, чем необходимо для образования парагенезисов халькопирит+кубанит и даже халькопирит+пирит (при сохранении отношения Cu и Fe). Однако при преобладании в растворах меди над железом халькопирит-борнитовый парагенезис может образоваться при пониженной концентрации серы вместо пары пирит+халькопирит. Установленная нами в мончегорских рудах частая ассоциация борнита с халькозином и

Таблица 16
Содержание селена и теллура в борните из Норильского
месторождения (в %)

Характеристика	Se	Te	Se/Te
Из ассоциации миллерита с халькопиритом	$\begin{cases} 0,010 \\ 0,015 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,0015 \\ 0,0010 \end{cases}$	$\begin{cases} 6,5:1 \\ 15:1 \end{cases}$

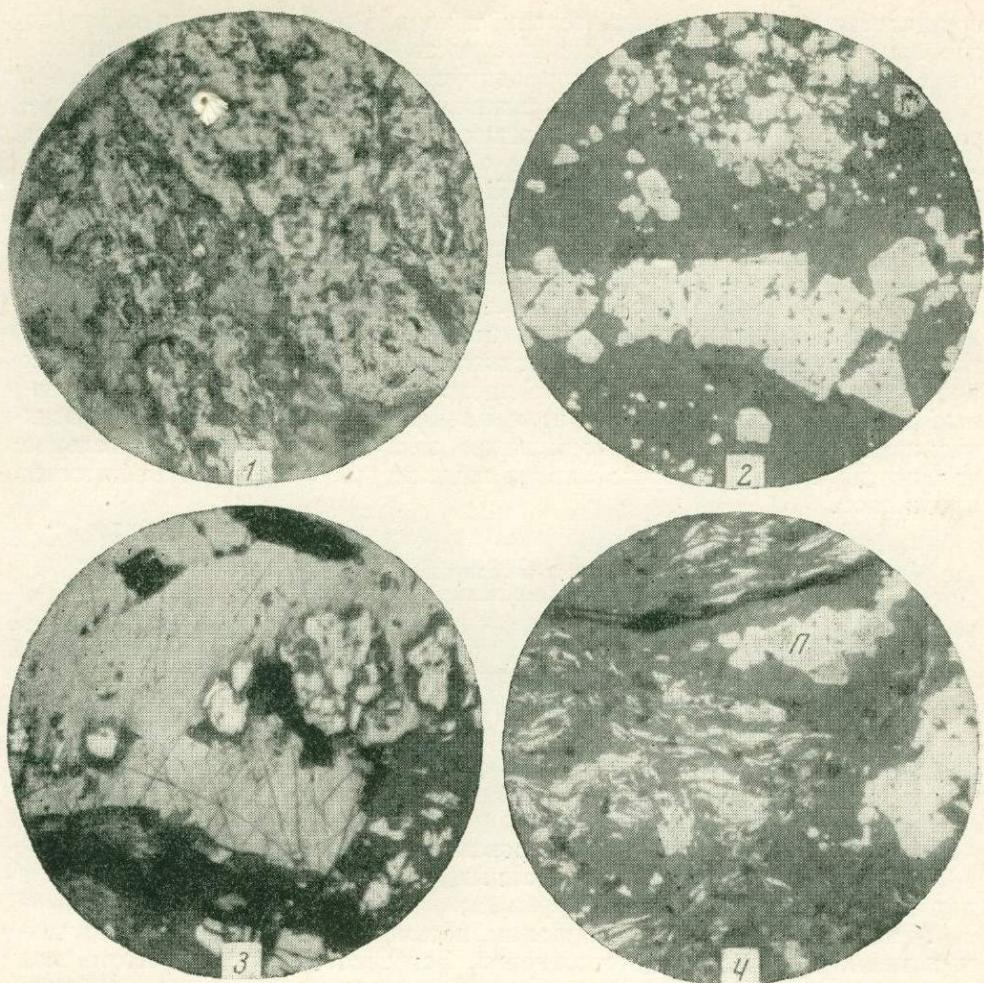


Таблица V

1. Пирит (светлое с черными точками), корродированный пирротином (светло-серое). Полир. шл. Без анализатора. Монча. Ув. 313; 2. Идноморфные кристаллы пирита (белое) в филлите (черное — основная масса). Полир. шл. Без анализатора. Печенга. Ув. 313; 3. Корродированные кристаллы пирита (белое) в пирротине (светло-серое). Черное — нерудный минерал. Полир. шл. Без анализатора. Печенга. Ув. 313; 4. Волокнистые выделения марказита (белое) среди нерудной массы. Более светлое — пентландит (*n*). Печенга. Без анализатора. Ув. 313.

ковеллином указывает на довольно высокий потенциал серы в момент образования борнита, что также вытекает из рассмотрения системы Cu—Fe—S.

Борнит из Норильского месторождения, по данным Г. Г. Зайнуллина (1960), содержит довольно высокие концентрации селена и теллура (табл. 16).

Пирит. Первичный гипогенный пирит почти во всех изученных месторождениях пользуется весьма незначительным распространением. Лишь в месторождениях Мончегорского района его количество заметно увеличивается. Этот пирит I генерации образует крупные зерна, сильно разъеденные более поздним пирротином-I и другими сульфидами (табл. V, 1). В месторождениях Печенгского района пирит-I

встречается в меньших количествах, и только в филлитах он образует довольно густую послойную вкрапленность (табл. V, 2). Как и в Мончегорске, пирит здесь иногда корродируется пирротином-І (табл. V, 3).

Как уже отмечалось, в норильских рудах присутствует пирит, образующийся в результате замещения пентландита халькопиритом и миллеритом. Этот пирит настолько обогащен никелем, что А. Д. Генкин выделил его под названием Ni-пирита.

Следует вообще отметить, что количество пирита, образовавшегося в результате воздействия поздних гипогенных растворов на ранние железистые сульфиды, во всех месторождениях довольно велико и находится в прямой зависимости от степени измененности (трещиноватости, давленности) ранних сульфидных минералов и проявления более поздних стадий минерализации. В участках интенсивного проявления таких процессов пирротин почти нацело превращается во вторичные гипогенные дисульфиды железа — пирит и марказит (табл. V, 4). Кроме этих разновидностей пирита, в норильском месторождении незначительное количество самого позднего пирита выделилось в составе кальцитовых прожилков.

Таблица 17

Содержание селена и теллура в пирите (в %)

Месторождение и характер образца	Se	Te	Se/Te
Печенгское; из позднего пиритового прожилка в филлитах	0,0008	Следы	8:1
Норильское; поздний кубический*	Следы	»	—

* Данные Г. Г. Зайнуллина (1960).

На селен и теллур проанализировано два образца пирита (табл. 17).

Как видно из приведенных данных, содержание обоих элементов в пирите весьма низкое.

Магнетит является минералом, весьма типичным для всех изученных медно-никелевых месторождений. Встречается магнетит постоянно, но в различных количествах. Наибольшее распространение магнетита характерно для руд месторождений Мончегорского района.

Во всех месторождениях присутствует магнетит нескольких генераций. Образование его протекало на протяжении почти всего процесса рудообразования, и условия для его выпадения создавались неоднократно. Выделение этого минерала происходило как в самые ранние стадии (до кристаллизации сульфидов), так и позднее образования сингенетического сульфидного оруденения. Не вдаваясь в детали, мы охарактеризуем лишь наиболее типичные разновидности магнетита.

Магнетит I генерации в Мончегорском месторождении характеризуется довольно крупными идиоморфными октаэдрическими включениями (до 2 см и более в поперечнике), которые заключены во вмещающих породах, часто располагаясь по зальбандам рудных тел, либо в массе сульфидов. Включения магнетита-І пересекаются прожилками ранних сульфидов и иногда замещаются ими, благодаря чему форма большинства его зерен неправильная или округлая. Характерной особенностью этого магнетита является присутствие в нем ориентированных пластинок ильменита, выделившихся в процессе распада твердого раствора. По данным Рамдора (1962), образование подобных срастаний магнетита и ильменита происходит при температуре около 600—700° С.

В печенгских рудах магнетит-I часто развивается по оливину при его, по-видимому, «дорудной» серпентинизации. Единичные зерна и прожилки магнетита-I наблюдаются в массе сульфидов и нерудных минералов. Этот магнетит иногда образует сростки с хромитом, в которых центральная часть выполнена хромитом, а периферия — магнетитом.

Более поздний по времени образования магнетит II генерации развивается по сульфидам, при наложении более поздних стадий минералообразования. Наиболее часто замещению магнетитом подвергается пирротин, при этом образуются характерные графические, петельчатые и решетчатые текстуры замещения. Этот магнетит обычно мелкозернистый и наиболее часто приурочен к верхним частям жил и участкам их выклинивания. В некоторых случаях образование магнетита-II по железосодержащим сульфидам сопровождается появлением дисульфидов железа.

Селен и теллур для магнетита нехарактерны, а установленные в нем следы этих элементов мы относим за счет незначительной примеси сульфидов, от которых полностью не удалось освободиться при его выделении.

Таким образом, рассмотрение фактического материала по распространению селена и теллура в основных его минералах-носителях показывает, что все они характеризуются различными концентрациями этих элементов. В порядке уменьшения содержаний селена все эти минералы можно поставить в такой ряд: борнит — кубанит — пентландит — халькопирит — пирротин (пирит, миллерит); в том же порядке для теллура: кубанит — борнит — пентландит — (халькопирит, пирротин) — (миллерит, пирит). При этом надо учитывать, что содержание селена и теллура в каждом месторождении меняется и этот порядок не является законом, а отражает лишь общую тенденцию. Отношение селена к теллуре даже для одного и того же минерала (из одного и разных месторождений) также заметно изменяется. Наибольшие колебания отношения Se/Te установлены для мончегорских руд. Оказалось, что это связано с присутствием в мончегорских рудах заметных количеств собственных минералов теллура.

ТЕЛЛУРИДЫ

Несмотря на детальное изучение руд медно-никелевых месторождений СССР предыдущими исследователями, минералов селена и теллура в них обнаружено не было.

В 1956 г. в шлифах из образцов мончегорских руд, содержащих повышенные концентрации теллура (0,0011—0,015%), нами были установлены минералы, изучение которых позволило отнести их к группе теллуридов, а некоторые из них оказались новыми минеральными видами.

Данные по минералам теллура и селена в зарубежных медно-никелевых месторождениях почти полностью отсутствуют. Известно только, что в Садбери какая-то часть золота и серебра находится в форме теллуридов. Как указывает Майчинер (Michener и др., 1943), в рудах некоторых месторождений Садбери обнаружены тетрадимит и гессит. Кроме того, имеются сведения, что в руднике Фруд-Стоби (Садбери) установлен гессит (Zurbriggen, 1957). Этим до самого последнего времени и ограничивались известные в литературе сведения о теллуратах и селенидах в медно-никелевых рудах.

Однако в 1962 г. А. Д. Генкин в результате рентгенометрического и микроспектрального изучения неизвестных минералов, обнаруженных им еще в 1947 г. в мончегорских рудах, установил, что они являются

теллуридами и теллуро-висмутидами платины и палладия. Два из них оказались новыми минеральными видами (котульскит и мончейт), а третий минерал он определил как майченерит, но доказал, что этот минерал также является теллуро-висмутидом. Нами эти минералы наблюдались во многих шлифах из жильных мончегорских руд, однако точно диагностировать их до самого последнего времени нам не удавалось из-за очень мелкого размера их выделений.

Минералов селена нами в изученных рудах не обнаружено. В зарубежной литературе также нет сведений о наличии собственных минералов селена, если не считать указания на возможность присутствия в Садбери соединения селена и меди.

Ниже приводится описание обнаруженных нами собственных минералов теллура из мончегорских руд, размеры выделений которых обычно не превышают 0,05 мм, очень редко 0,5 мм. Все минералы были диагностированы по физическим и оптическим свойствам с применением качественных микрохимических реакций. Для части из них проведено рентгенометрическое и микроспектральное изучение благодаря любезному содействию А. Д. Генкина.

Для теллуридов характерен тесный парагенезис друг с другом. Выделения их обычно приурочены к границам включений силикатных минералов, заключенных в халькопирите и пирротине, а также к кварцево-карбонатным прожилкам.

Гессит (Ag_2Te) встречается наиболее часто. Образует неправильные выделения, размер которых варьируется от 0,03 до 0,4 мм. Отражательная способность его несколько ниже, чем у галенита. Цвет белый с едва заметным сиреневым оттенком. Двоутражение заметно лишь в масле и сопровождается слабым цветным эффектом от бледно-коричневого до розового. При скрещенных николях слабо, но довольно отчетливо анизотропен. Твердость минерала по микровдавливанию, вычисленная из многочисленных определений, оказалась равной 42 кГ/мм²¹.

Относительный рельеф гессита значительно ниже, чем у халькопирита. Результаты диагностического травления показывают, что гессит от действия HNO_3 быстро буреет; HCl (1:1), HgCl_2 , KCN вызывают медленное побурение; от FeCl_3 — иризирует; KOH не действует. Присутствие теллура установлено методом качественного микрохимического определения при помощи отпечатков на фотобумаге.

Кроме того, исследование гессита проводилось с помощью микроспектрального анализа путем сжигания на медных пластинках зерен минерала, вмонтированных в шарики из резинового клея, предварительно изученные рентгенометрически. Микроспектральный анализ обнаружил в гессите серебро и теллур. Рентгенометрические исследования гессита подтвердили правильность его определения (табл. 18).

В связи с тем, что описываемый гессит обладает отчетливой анизотропией, он, очевидно, относится к низкотемпературной ромбической модификации (Синдеева, 1959), устойчивой ниже 155°. Двойниковые пластинки, характерные по Н. Д. Синдеевой, для низкотемпературных модификаций гессита наблюдаются в изученном гессите очень редко.

Наиболее часто гессит развивается на контакте халькопирита с нерудными минералами (табл. VI, 1, 2) или вблизи от таких контактов. Кроме того, он довольно часто встречается в массе нерудных минералов (табл. VI, 4) и в халькопирите (табл. VI, 3). В некоторых случаях отмечалась коррозия гесситом нерудных минералов (табл. VI, 3). По

¹ Твердость минералов была измерена в минералогическом кабинете ИМГРЭ под руководством и при непосредственном участии С. И. Лебедевой на приборе ПМТ-3.

Таблица 18

Сравнение результатов расчета рентгенограммы порошка гессита
из Мончегорска с данными Томпсона
(Tompson, 1949)

№ линии	Гессит (мончегорский)		Гессит (по Томпсону)		№ линии	Гессит (мончегорский)		Гессит (по Томпсону)	
	I	d	I	d		I	d	I	d
1	1	4,20			14	2	1,937	0,5	1,921
2	2	3,75	0,5	3,73	15	1	1,848	0,5	1,840
3	6	3,16	2	3,48	16	1	1,773	1	1,766
4	6	3,00	6	3,00	17	1	1,734	0,5	1,729
5	10	2,87	8	2,86	18	1	1,592	0,5	1,596
6	1	2,72	1	2,79	19	1	1,535	0,5	1,540
7	2	2,56			20	3	1,451	2	1,443
8	2	2,47	1	2,44	21	4	1,397	4	1,385
9	10	2,32	10	2,30	22	2	1,308	2	1,302
10	9	2,26	7	2,24	23	2	1,285	1	1,274
11	2	2,18	2	2,19	24	1	1,248	1	1,243
12	6	2,14	6	2,14	25	1	1,198	0,5	1,189
13	2	2,04	1	2,00					

Примечание. Условие съемки: Fe-излучение.

отношению к халькопириту и кубаниту гессит является, вероятно, более поздним образованием, так как были установлены случаи, когда в халькопирите, содержащем пластинки и включения кубанита, располагались включения гессита, срезающие эти пластинки. Однако халькопирит замещается гесситом более интенсивно, чем кубанит. В участках соприкосновения с халькопиритом контакт их обычно ровный, а с кубанитом — извилистый. При совместном срастании халькопирита и кубанита включения гессита оказываются как бы ограниченными кубанитом. То же имеет место в случае, если в халькопирите включен пентландит.

Гессит никогда не встречается обособленно от других теллуридов. В ассоциации с ним находятся сильванит, алтант, кавалерит, теллуровисмут и теллуриды групп мелонита, платины и платиноидов. Наиболее типична ассоциация гессита с сильванитом и минералами групп мелонита, платины и платиноидов (табл. VI, 2, 3; табл. VII, 1, 2). Причем наиболее сложный парагенезис теллуридов характерен для их включений в халькопирите, а наиболее простой отмечается среди основной массы нерудных минералов (табл. VI, 4). Во включениях сложного минералогического состава гессит чаще всего занимает периферические части и, как правило, находится в непосредственном контакте с халькопиритом, кубанитом или пентландитом.

Взаимоотношения гессита с другими теллуридами указывают на близкоодновременное образование всех этих минералов. В некоторых случаях гессит образовался несколько позднее, чем другие теллуриды (табл. VII, 2). На этой иллюстрации отчетливо видно, что гессит развивается по минералу группы мелонита и минералу «А», реликты которых переполняют массу гессита в левой части фотографии. В других более редких случаях создается впечатление, что минерал «В» развивается метасоматически по гесситу (табл. VI, 1, 2).

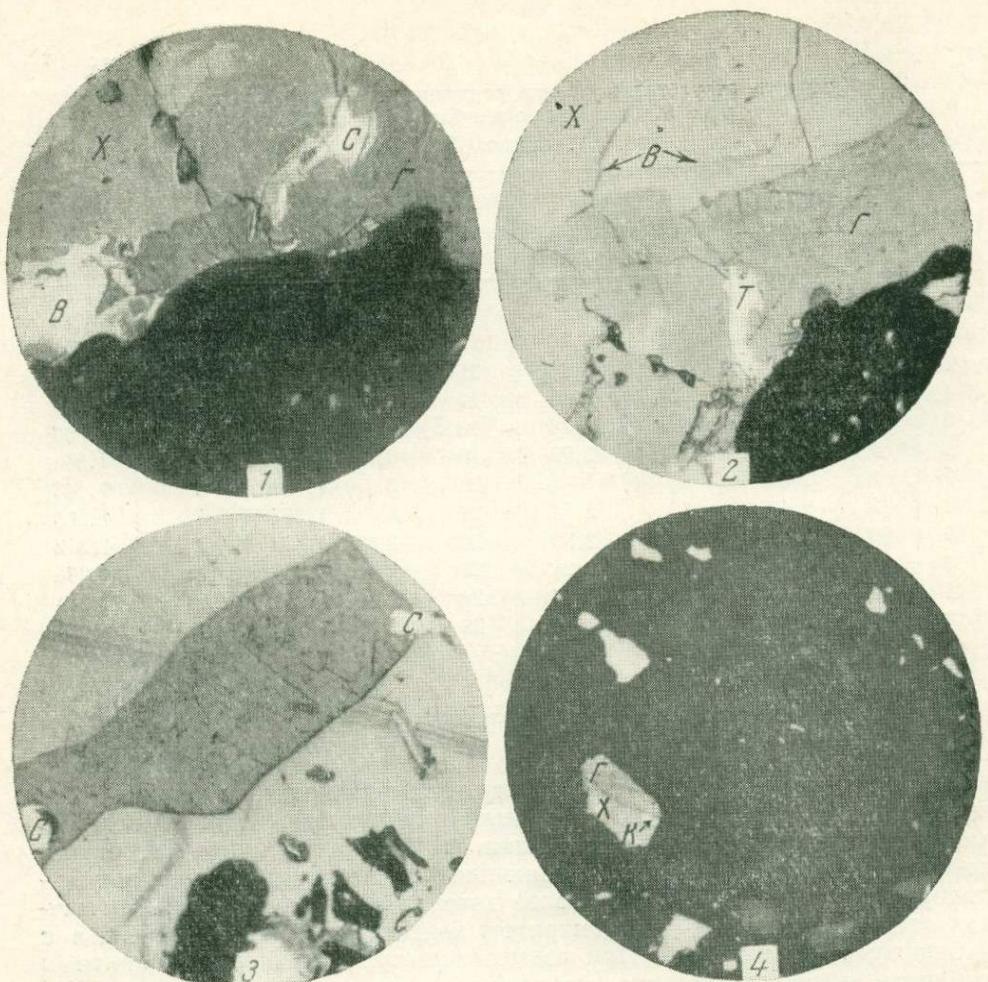


Таблица VI

1. Срастание гессита (e), минерала «В» (B) и сильванита (c) на контакте халькопирита (x) и нерудных минералов (черное). Без анализатора. Монча. Ув. 500; 2. Гессит (e), теллуробисмутит (t) и халькопирит (x) с просечками валлернита (в). Черное — нерудный минерал. Монча. Без анализатора. Ув. 500; 3. Гессит (e) и сильванит (c) в халькопирите (светло-серое основное поле). Черное — нерудный минерал. Без анализатора. Монча. Ув. 500; 4. Зерна калаверита (к), гессита (e) и халькопирита (x) в нерудной массе (черное). Без анализатора. Монча. Ув. 500.

Сильванит ($\text{Au}, \text{Ag}, \text{Te}_4$) встречается менее часто, чем гессит. Он образует неправильной формы короткостолбчатые образования, размер которых не превышает 0,02 мм. Минерал имеет светло-кремовый цвет и характеризуется высокой отражательной способностью (выше, чем у халькопирита). Для сильванита весьма характерна сильная анизотропия, которая еще более усиливается в иммерсии. Поверхность сильванита в шлифах всегда неровная, тонко исштрихованная. При скрещенных николях постоянно наблюдаются пластинчатые двойники, очень характерные для сильванита.

При травлении HNO_3 быстро чернеет.

Твердость сильванита по микровдавливанию, измеренная на приборе ПМТ-3, оказалась равной $119 \text{ кГ}/\text{мм}^2$.

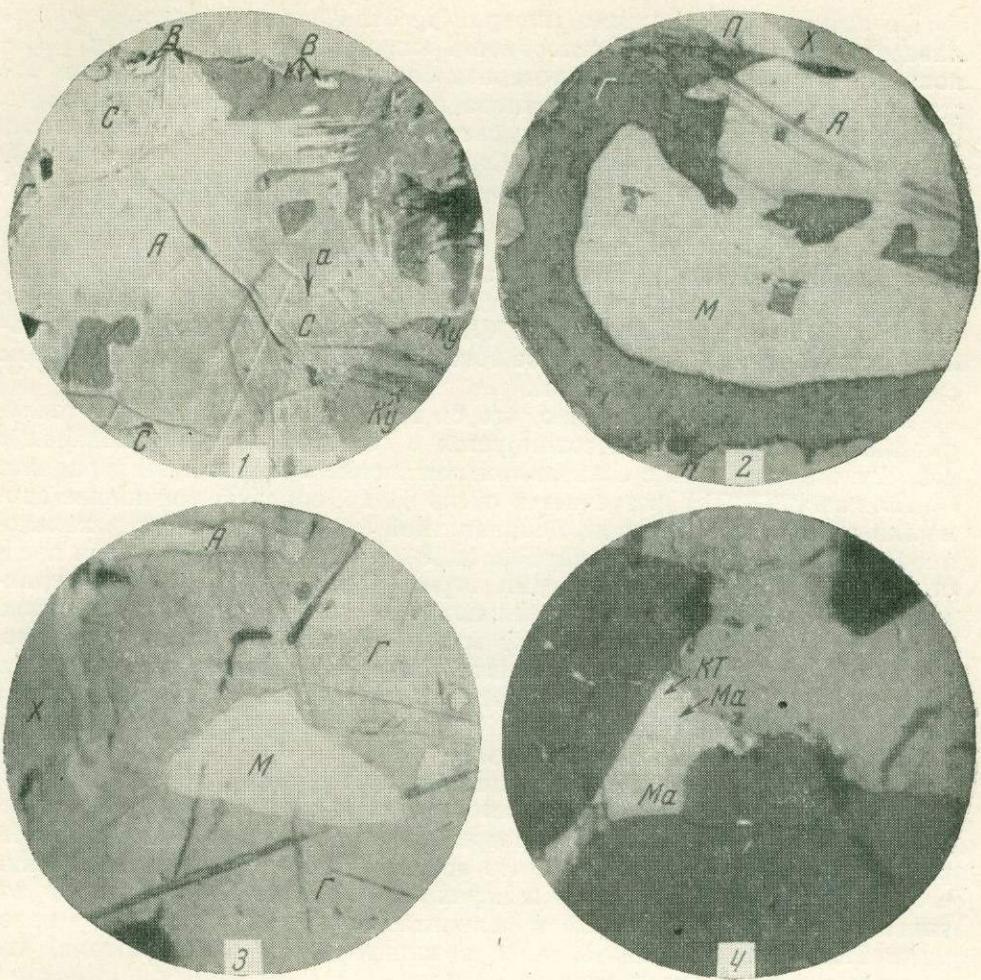


Таблица VII

1. Тесное срастание гессита (*г*), сильванита (*с*), алтита (*а*), минерала «В» (*В*) и минерала «А» (*А*) в халькопирите (*х*). В халькопирите видны пластинки кубанита (*ку*). Без анализатора. Монча. Ув. 500; 2. Выделения минерала группы мелонита (*м*) и минерала «А» (*А*) окаймляются гесситом (*г*). Срастание теллуритов заключено в халькопирите (*х*) с перистыми выделениями пентланита (*п*). Без анализатора. Монча. Ув. 500; 3. Выделения гессита (*г*) с включением минерала группы мелонита (*м*) и минерала «А» (*А*). Слева халькопирит (*х*). Полир. шл. Без анализатора. Монча. Ув. 500; 4. Срастание майченерита (*ма*), мончента (*мо*) и кутульского (*кт*) на контакте пирротина (серое) и нерудных минералов (черное). Полиров. шл. Без анализатора. Монча. Ув. 500.

Как уже отмечалось, наиболее часто сильванит ассоциирует с гесситом, образуя с последним аллотриоморфнозернистые срастания.

Иногда он замещает или образует оторочки вокруг минерала «В» (табл. VI, 1).

Сильванит совместно с гесситом замещает халькопирит и кубанит, причем халькопирит замещается более интенсивно, чем кубанит. На табл. VII, 1 видно, что заливы сильванита в халькопирите проходят дальше, чем в кубаните (верхнее левое поле).

Калаверит ($AuTe_2$) встречается значительно реже, чем сильванит и особенно гессит. Наблюдался в шлифах в виде неправильных аллотриоморфных зерен, размер которых не превышал 0,02 мм.

По оптическим свойствам минерал не отличается от эталонного калаверита. Отражательная способность значительно выше, чем у халькопирита ($R \sim 60\%$). Цвет калаверита белый, со слабым кремовыми оттенком, который наиболее отчетливо заметен у зерен, находящихся в непосредственном контакте с гесситом. Двуотражение очень слабое, едва заметное даже в масле (у некоторых зерен вообще отсутствует). Эффекты анизотропии на воздухе очень слабые, в иммерсии слегка усиливается. Минерал хорошо полируется и в шлифах характеризуется гладкой поверхностью. Твердость калаверита по микровдавливанию, измеренная на ПМТ-3, равна 276 кГ/мм^2 .

Калаверит наблюдался внерудной массе в тесном срастании с халькопиритом и гесситом (табл. VI, 4), а также в виде самостоятельных изолированных зерен. Кроме того, калаверит встречается в тесном срастании с теллуровисмутитом.

Для калаверита характерно, что он по сравнению с другими теллуридами наиболее тесно ассоциируется с гесситом и не наблюдался в совместном срастании с сильванитом, алтаитом и другими теллуридами.

Алтайт (PbTe) встречается очень редко, образует тончайшие прожилки и короткостолбчатые, неправильной формы включения в халькопирите и в массе нерудных минералов. Выделения алтайта обычно представлены очень мелкозернистыми агрегатами или отдельными зернами, размеры которых не превышают $0,01 \text{ мм}$. В связи с ничтожно мелким размером выделений этот минерал отнесен к алтаиту на основании оптических свойств и большого сходства с эталонным алтаитом. Цвет алтайта белый; но в срастании с «минералом группы мелонита» слабо-зеленоватый. Галенит, встречающийся в прожилках совместно с алтайтом, выглядит нежно-сиреневым.

Отражательная способность алтайта выше, чем у других теллуридов, установленных в рудах Мончегорских месторождений. При скрещенных николях он оптически изотропен. Микротвердость алтайта измерить не удалось в связи с тем, что все встреченные в рудах выделения его слишком малы. Однако в шлифах хорошо заметно, что рельеф алтайта значительно ниже, чем у мелонита, и заметно ниже, чем у галенита. Поверхность зерен алтайта в шлифе тонко исштрихована, что говорит о низкой его твердости.

Алтайт обычно встречается в тесной ассоциации с другими теллуридами (табл. VII, 1). Особенно часто он наблюдается в срастании с минералом группы мелонита в массе халькопирита. В скв. 816 алтайт был обнаружен в тонком прожилке галенита. В этом же прожилке были установлены «минерал группы мелонита» и никелин. Реже алтайт образует совместные срастания с сильванитом (табл. VII, 1). Следует отметить, что алтайт наиболее часто встречается во вкрашенных рудах.

Минерал группы мелонита обычно встречается во вкрашенных рудах в виде овальных единичных зерен, заключенных в гессите (табл. VII, 2, 3), и в виде тонких прожилков совместно с алтайтом и очень редко с галенитом и никелином, в массе халькопирита и нерудного минерала. Размеры его включений изменяются от $0,06$ до $0,1 \text{ мм}$. Цвет минерала блекло-розовый. Отражательная способность высокая, заметно выше халькопирита и примерно такая же, как у алтайта. Двуотражение очень слабое и заметно только в иммерсии. При скрещенных николях анизотропен. Полируется хорошо. Относительный рельеф высокий, много выше гессита. Твердость по микровдавливанию, измеренная на ПМТ-3, равна 215 кГ/мм^2 .

По оптическим свойствам описываемый минерал первоначально был определен нами как мелонит. Но дальнейшие исследования, проведенные

ные с помощью рентгенометрического анализа, не подтвердили первоначальное определение этого минерала.

Микроспектральным анализом в составе исследуемого минерала были установлены никель и теллур. Основываясь на существовании полного изоморфного ряда NiTe — NiTe₂ (Ramdohr P., 1955; Хансен, Андреко, 1962), нами в кабинете экспериментальной минералогии ИМГРЭ были приготовлены сплавы NiTe₂, NiTe_{1,75}, NiTe_{1,5}, NiTe_{1,25}, NiTe. Преследовалась цель синтезировать соединение, которое соответствовало бы по составу обнаруженному неизвестному природному теллуриду никеля. Все полученные соединения оказались довольно близкими по оптическим свойствам. Наиболее сходным с установленным нами минералом оказался сплав состава NiTe.

Рентгенометрическое изучение всех полученных сплавов также показало, что сплав состава NiTe почти полностью идентичен с неизвестным теллуридом никеля (табл. 19). Расчет рентгенограммы гессита приведен в связи с тем, что в порошковой теллуриде никеля присутствуют (из-за недостаточной чистоты изученного материала) линии гессита.

Таблица 19

Сравнение результатов расчета рентгенограммы порошка теллурида никеля и сплава NiTe

Теллурид никеля		Сплав NiTe		Гессит *		Теллурид никеля		Сплав NiTe		Гессит *	
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
2	5,040					4	1,785			1	1,771
1	3,790			0,5	3,740	1	1,705			1	1,734
2	3,350			1	3,400	1	1,633	3	1,62	1	1,695
5	3,210			2	3,190	5	1,588	7	1,56	1	1,600
3	3,100									1	1,585
3	3,000			6	3,010	1	1,547			1	1,544
10	2,880	10	2,84	8	2,870	1	1,451	2	1,45	2	1,444
2	2,720	1	2,70	1	2,690	3	1,397			4	1,389
1	2,520			1	2,450	1	1,316	1	1,33	1	1,341
7	2,310			10	2,310	1	1,275			2	1,305
4	2,250			7	2,250	3	1,252	5	1,26	1	1,278
3	2,160			2	2,200	2	1,233	3	1,23	1	1,247
				6	2,140	2	1,159	4	1,16	1	1,192
3	2,090	7	2,10			1	1,130	2	1,14		
1	2,020			1	2,040	3	1,105	5	1,05		
5	1,964	5	1,97	1	1,957	1	1,075				
2	1,891			1	1,926	3	1,041	5	1,045		
2	1,853			0,5	1,840	2	1,001	3	1,020		

Примечание. Условия съемки: F-излучение. Рентгеновское изучение теллурида никеля произведено в минерографической лаборатории ИГЕМ АН СССР при содействии и непосредственном участии А. Д. Генкина.

Весь комплекс проведенных исследований показал, что обнаруженный нами в рудах Мончегорского месторождения минерал является новым минеральным видом. По оптическим свойствам и составу этот минерал сходен с мелонитом, но отличается от него по структуре.

Изучение минерала еще продолжается.

Минерал «В» до конца не определен из-за чрезвычайно мелкого размера включений и невозможности выделения его в чистом виде даже

для рентгенометрического исследования. Он систематически встречается в тесной связи с другими теллуридами, в виде изометричных зерен, достигающих в поперечнике 0,07 мм (табл. VI, 1). Отражательная способность минерала вследствие сильного двоотражения, заметного даже в воздухе, изменяется очень резко. В положении максимума она выше алтита, и минерал приобретает отчетливо-розовый оттенок. В положении минимума — ниже халькопирита, и минерал становится отчетливо-голубоватым.

Отражательная способность, измеренная для желтого света фотометрическим окуляром системы И. С. Волынского, показана в табл. 20.

При скрещенных николях минерал исключительно сильно анизотропен с ярким цветным эффектом от огненно-оранжевого до темно-серо-синих тонов.

Твердость минерала по микровдавливанию равна 537 кГ/мм². Полируется хорошо.

В составе этого минерала микрохимически четко определен Ni.

Все изложенное и сходство ряда оптических свойств изученного минерала с мелонитом Рамдор (1962) дают нам основание предполагать, что описываемый минерал является теллуридом никеля и относится к группе мелонита, условно мы его назвали минералом «В».

Таблица 20

Оптические свойства минерала «В»

Константы в желтом свете (%)		Цвет в белом свете
в воздухе	в иммерсии	
65	50	Отчетливо-розовый
24	20	Отчетливо-голубой

в виде выделений неправильной формы и тончайших прожилков. Размеры его выделений достигают 0,03 мм. Цвет минерала белый. Отражательная способность высокая, примерно такая же, как у сильванита. При скрещенных николях слабо анизотропен. Микроспектральным методом в этом минерале установлен Bi^+ . Твердость по микровдавливанию, измеренная на ПМТ-3, равна 50 кГ/мм².

В связи с тем, что отражательная способность этого минерала выше, чем в тетрадимите, он больше похож на эталонный теллурисмутит Bi_2Te_3 . Ввиду чрезвычайно мелкого размера выделений минерал детальней изучить не удалось.

Минерал «А» наблюдается как в тесной ассоциации с другими теллуридами, так и в виде отдельных зерен в массе халькопирита и пирротина, иногда на контакте с нерудными минералами. Отдельные зерна минерала «А» замещаются гесситом, причем местами можно наблюдать, как гессит проникает в него по направлению кубической спайности последнего (табл. VII, 1). Минерал «А» обычно образует неправильной формы выделения, достигающие в поперечнике 0,08 мм. Цвет минерала белый. Отражательная способность, измеренная фотометрическим окуляром² в желтом свете по халькопириту, равна: I — 58,5 %

¹ Определение произведено по нашей просьбе в люминесцентной лаборатории ВСЕГЕИ Федоровой.

² Измерения отражательной способности произведены И. С. Волынским фотометрическим окуляром системы Волынского.

(в воздухе), II — 49,8% (в иммерсии). При скрещенных николях оптически изотропен. Полируется хорошо, рельеф его заметно выше, чем у гессита и сильванита. Твердость минерала по микровдавливанию, измеренная на ПМТ-3, равна 248 кГ/мм².

Реактивами диагностического травления минерал «А» не травится.

Исследование состава минерала «А» проводилось с помощью микроспектрального анализа путем сжигания на медных пластинках зерен минерала, вмонтированных в шарики из резинового клея, предварительно изученных путем рентгенометрических исследований. Микроспектральным анализом обнаружен в минерале «А» висмут. Рентгенометрические исследования минерала «А» приведены в табл. 21.

Таблица 21

Результаты расчета рентгенограммы порошка минерала «А»

№ линии	<i>I</i>	<i>d_α</i>	№ линии	<i>I</i>	<i>d_α</i>
1	5	3,42	16	3	1,581
2	10	3,07	17	1	1,449
3	2	3,01	18	1	1,328
4	3	2,73	19	1	1,308
5	1	2,66	20	2	1,215
6	1	2,54	21	3	1,208
7	1	2,34	22	1	1,178
8	1	2,22	23	5	1,077
9	3	2,05	24	4	1,069
10	4	2,00	25	1	1,033
11	1	1,973	26	2	1,015
12	5	1,891	27	2	1,012
13	7	1,864	28	1	1,002
14	2	1,771	29	1	0,986
15	6	1,599			

Примечание. Условия съемки: Fe-излучение.

Проведенные исследования не дают возможности отнести минерал «А» к какому-либо уже известному минералу. По-видимому, этот минерал является новым минеральным видом и скорее всего относится к группе платины. Все свойства этого минерала — высокая отражательная способность, высокая твердость, плохая растворимость в кислотах и т. д. — дают основания отнести его именно к группе платины. Микроспектрально платина могла быть не определена из-за вообще малой чувствительности метода. Более детально изучить минерал «А» нам пока не удалось.

Майченерит описан Хоули и Берри (Hawley and Berry, 1958) в рудах месторождения Садбери как минерал состава Pd_2Bi_3 .

А. Д. Генкин и др. (1963) обнаружили этот минерал в мончегорских рудах. Изучив его при помощи методов рентгенометрического и микроспектрального анализа, А. Д. Генкин доказал, что формула майченерита — $Pd_{0,75}Pt_{0,25}BiTe$, то есть он доказал, что в состав этого минерала входят еще платина и теллур. В мончегорских рудах майченерит встречается в халькопирите и пирротине в срастании с мончейтом и котульским (табл. VII, 4; табл. VIII, 1), иногда образует самостоятельные зерна. Нами майченерит обнаружен в «глубинном медном оруденении» (Мончегорск) в тесных срастаниях с вышеописанными теллуридами.

Размеры выделений майченерита колеблются от 0,1—0,15 мм до сотых долей миллиметра.

Цвет минерала белый. Отражательная способность 56 %. В срастании с более сильно отражающими мончентом и котульским серовато-белый. Изотропный. Относительный рельеф ниже, чем у халькопирита и мончента, и близок к рельефу котульского.

При травлении майченерит чернеет от действия NHO_3 1:1. От HCl , FeCl_3 , KCN и KOH эффект отрицательный.

Микроспектральным анализом в минерале установлены палладий, висмут и теллур.

Результаты рентгенометрического исследования приведены в табл. 22.

Таблица 22

Сравнение результатов расчета рентгенограммы порошка майченерита из Мончегорска с данными А. Д. Генкина и др. (1963)

№ линий	Майченерит (Мончегорск)		Майченерит (по Генкину)		№ линий	Майченерит (Мончегорск)		Майченерит (по Генкину)	
	I	d	I	d		I	d	I	d
1	1	3,52			21	2	1,360	2	1,358
2	2	3,36	4	3,33	22	1	1,295	1	1,297
3	2	3,22			23	5	1,281	4	1,277
4	10	2,98	10	3,00	24	5	1,237	4	1,233
5	8	2,72	9	2,72	25	4	1,215	1	1,221
6	3	2,35	1	2,63	26	6	1,176	5	1,170
			3	2,36	27	1	1,108		1,105
7	3	2,22	3	2,22	28	3	1,093	2	1,091
8	8	2,01	1	2,11	29	7	1,078	4	1,075
			9	2,01	30	1	1,051		
9	1	1,976			31	3	1,016		
10	1	1,925	2	1,934	32	3	1,013	2	1,012
11	2	1,872			33	1	1,007	1	1,005
12	2	1,848	4	1,850	34	1	1,002		
13	6	1,785	6	1,779	35	1	0,997	1	0,997
14	1	1,754			36	5	0,992		
15	1	1,667	1	1,669	37	2	0,990	2	0,990
16	1	1,605	1	1,607	38	5	0,981	1	0,988
17	1	1,562			39	5	0,979		
18	2	1,492	2	1,486					
19	5	1,454	4	1,451					
20	3	1,420	3	1,414					

Примечание. Условия съемки: Fe-излучение.

Мончент ($\text{Pt}, \text{Pd})(\text{Te}, \text{Bi})_2$ впервые обнаружен и исследован А. Д. Генкиным и др. (1963) в руках месторождения Ниттис-Кумужья Мончегорского района. Встречается в жилах обычно в виде мельчайших зерен среди халькопирита, реже пирротина или виоларита. Размер зерен большей частью составляет сотые доли миллиметра иногда 0,2 мм. Нередко образует зерна с правильными ограничениями, причем в них наблюдается спайность, подчеркиваемая проникающими вдоль нее прожилочками нерудных минералов.

Очень часто мончент находится в срастании с майченеритом и котульским (табл. VII, 4; табл. VIII, 1). Цвет минерала белый. Отра-

жательная способность высокая — 60 %. Двуотражение заметно в воздухе, в положении минимальной отражательной способности приближается по яркости к майченериту ($R=56\%$). Сильно анизотропный.

Относительный рельеф мончента несколько ниже, чем у халькопирита, но выше, чем у котульскита и майченерита.

Результаты травления показывают, что мончент не травится не только реактивами диагностического травления (HCl , HNO_3 , KOH , KCN , $FeCl_3$), но и концентрированной HNO_3 и царской водкой.

Котульскит $Pd(Te Bi_y)_{1-2}$ (формула приближенная) впервые в мончегорских рудах установлен А. Д. Генкиным и др. (1963). Котульскит представлен обычно небольшими зернами среди халькопирита и часто встречается в срастании с мончентом и майченеритом (табл. VII, 4). Цвет кремовый, отражательная способность выше, чем у мончента, — 66 %. Сильно анизотропный с цветным эффектом от коричневого до серовато-голубого.

Относительный рельеф ниже, чем у халькопирита и мончента, но близок к рельефу майченерита. Травится только HNO_3 с почернением и после длительного травления слабо травится $FeCl_3$; HCl , KCN , KOH , не действуют.

Все охарактеризованные выше минералы теллура встречены только в месторождениях Ниттис-Кумужья-Травянская (Мончегорский район) и в Алларечинском (Печенгский район). При просмотре большого количества полированных шлифов из других медно-никелевых месторождений минералов теллура нами в них обнаружено не было, несмотря на высокие концентрации теллура, какие, например, имеют место в месторождении Норильск-1. Однако, учитывая, что минералы теллура встречаются вообще довольно редко и образуют микроскопические выделения, заметные лишь при самых больших увеличениях (при безупречном изготовлении шлифов), не исключена возможность, что они будут обнаружены последующими исследованиями и в других месторождениях.

ПРОЧИЕ МИНЕРАЛЫ

В этом разделе приводится краткая характеристика некоторых гипогенных минералов медно-никелевых руд (на примере месторождений Кольского полуострова), наиболее важных для выяснения общих геохимических особенностей минералообразования. Все эти минералы встречаются в виде мелких выделений и в отношении интересующих нас селена и теллура не охарактеризованы.

Ниже описаны только те минералы, которые либо установлены в рудах месторождений Кольского полуострова впервые, либо отмечались ранее, но парагенезис которых слабо изучен. Эти минералы встречаются в парагенезисе друг с другом и важны для выяснения условий, в которых протекал процесс рудообразования.

Как будет показано ниже, все они образуются в гипогенных условиях в окислительной обстановке при повышении концентрации серы в растворах.

Второстепенные гипогенные минералы никеля

Бравоит $[(Ni, Fe)S_2]$ встречается довольно часто в рудах почти всех изученных месторождений, но, как правило, в незначительных количествах. Под микроскопом бравоит по отражательной способности и окраске очень сходен с пирротином, но легко от него отличается изотропностью и более высокой твердостью. С помощью микрохимических

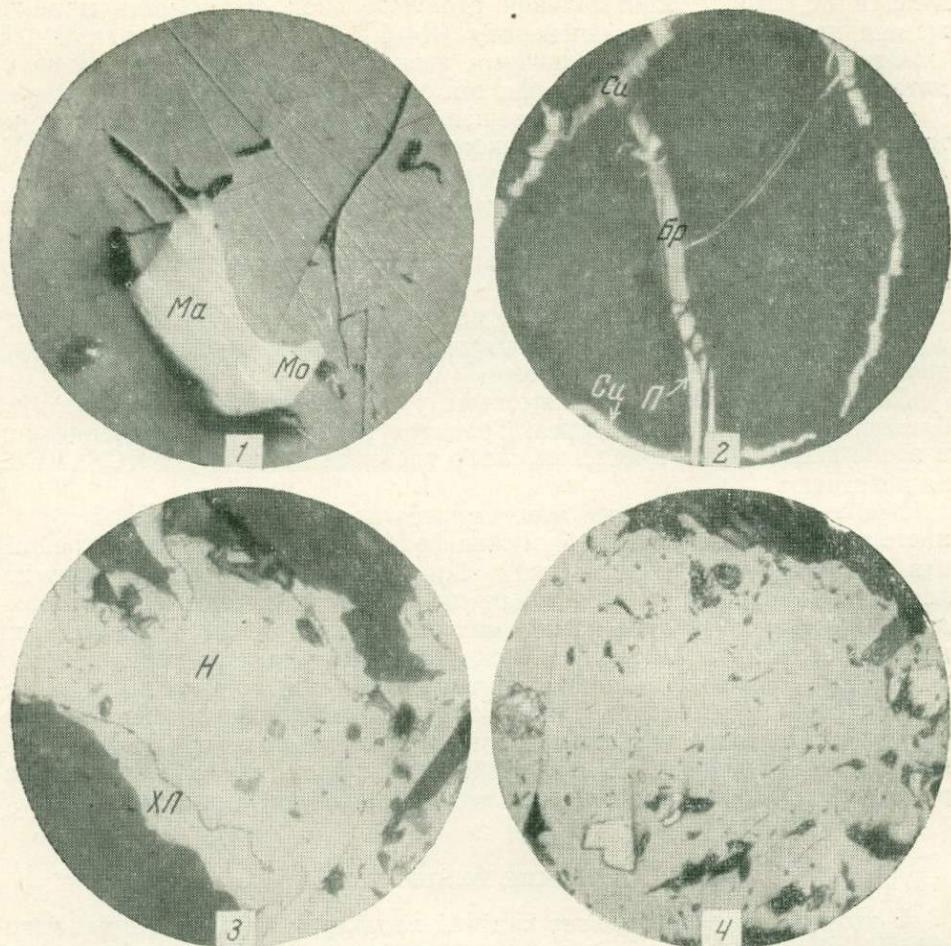


Таблица VIII.

1. Срастание майченерита (ма) и мончента (мо) в пирротине. Полиров. шл. Без анализатора. Монч. Ув. 500; 2. Кольцо самородной меди (Cu) среди нерудной массы. Внутри кольца прожилок пентландита (п) и бравоита (бр). Без анализатора. Печенга. Ув. 550; 3. Каёмчатые срастания хлоантита (хл) и никелина (н). Без анализатора. Печенга. Ув. 350; 4. В пирротине (основная масса) заключены кристаллы хлоантита (белое). Один кристалл хлоантита проправлен. Без анализатора. Печенга. Ув. 313

реакций в бравоите легко открывается никель¹. Для него характерно зональное строение кристаллических зерен (табл. IV, 3).

Наиболее часто бравоит ассоциируется с виоларитом и развивается за счет замещения пентландита, происходящего под воздействием поздних гидротермальных растворов. В мончегорских рудах бравоит наблюдался в парагенезисе с виоларитом, полидимитом, гораздо реже с никелином. Наиболее часто он развит в участках замещения магнетита гематитом и пирротина мельниковит-пиритом и марказитом. Широким распространением бравоит пользуется на верхних горизонтах северного участка месторождения Ниттис-Кумужья-Травянская (жилы 24), однако отмечался и на глубоких горизонтах. В печенгских рудах были установ-

¹ Растворитель — HNO_3 1 : 20, проявитель — диметилглиоксим или рубсановая кислота.

лены неправильной формы зерна бравоита, находящиеся в тесном срастании с пирротином и иногда среди нерудной массы, где он встречается в виде тонких прожилкообразных выделений, выполняющих промежутки между зернами нерудных минералов (табл. VIII, 2).

Виоларит (FeNi_2S_4) присутствует почти во всех месторождениях, но обычно в незначительных количествах. Обычно встречается в той же парагенетической ассоциации, что и бравоит, и образует тонкие пересекающиеся прожилки, развивающиеся по трещинкам спайности в пентландите с образованием решетчатых, ячеистых и прожилковых текстур замещения (табл. IV, 2).

Необходимо отметить, что как виоларит, так и бравоит являются довольно типичными минералами, возникающими в результате гипергенного изменения никелевых руд. Однако в изученных месторождениях, кроме гипергенных разновидностей этих минералов, которые нами специально не рассматриваются, наличие гипогенных виоларита и бравоита не вызывает сомнения. Об этом, прежде всего, говорят их находки на больших глубинах, где совершенно отсутствуют даже следы гипергенных изменений, на это же указывает их частый перагенезис с полидимитом, никелином, хлоантитом и другими типичными гидротермальными минералами. В последнее время в пользу гипогенного происхождения большей части этих минералов в медно-никелевых рудах высказывается все большее количество авторов. Так, например, гипогенный виоларит установлен А. Д. Генкиным в норильских рудах, Бьорлик (Bjorlykke, 1047) на месторождении Флот в Садбери; известен он также в Инсизве (Scholtz, 1936).

Полидимит (Ni_3S_4) обнаружен нами в рудах месторождения Ниттис-Кумужья-Травяная (Мончегорский район). Встречается довольно часто в ассоциации с бравоитом и виоларитом в участках гипогенного изменения пирротина, магнетита и пентландита. Развивается по пентландиту (табл. IV, 4). Под микроскопом характеризуется слабой розовато-желтой окраской и довольно высокой отражательной способностью ($R \sim 45\%$), более высокой, чем у бравоита, и более низкой, чем у пентландита; изотропен; твердость 4,5—5, выше, чем у пентландита и бравоита. Полируется хорошо, но характеризуется частой трещиноватостью, напоминающей трещинки дегидратации геля.

Никелин (NiAs) установлен нами в ряде месторождений Печенгского (Каула, ждановское, Котельваара) и Мончегорского (Ниттис-Кумужья-Травяная) районов. Наблюдался в той же парагенетической ассоциации, что и бравоит, виоларит и полидимит. Наиболее часто встречается во вкрапленных рудах. В рудах Печенгского района никелин ассоциируется с хлоантитом (табл. VIII, 3).

Все свойства описываемого минерала не отличаются от эталонного никелина. Интересно, что в неправильной форме выделениях печенгского никелина при травлении парами царской водки часто выявляется колломорфная почковидная структура кристаллических зерен.

Хлоантит (NiAs_2) наблюдался нами во всех месторождениях Печенгского района. Наиболее часто встречается в рудах месторождения Каула, особенно во вкрапленных рудах. Образует либо единичные кубической формы кристаллы (табл. VIII, 4), либо окаймляет никелин в массе нерудных минералов (табл. VIII, 3). Идиоморфные кристаллы хлоантита обычно заключены в пирротине или в рудовмещающей породе и достигают размеров 0,01—0,05 мм.

По-видимому, к более поздней (второй) генерации хлоантита относятся его разности, ассоциирующиеся с никелином и иногда с бравоитом. Этот хлоантит не обладает кристаллической формой, а наблюдается

в виде неправильных выделений, образующих зональные оторочки вокруг никелина. По-видимому, к этой же генерации относится хлоантит, обладающий колломорфным строением.

Под микроскопом хлоантит обладает белым цветом и высокой отражательной способностью ($R \sim 50\%$). Изотропен, не двуотражает. Твердость высокая (5—5,5), полируется хорошо. Микрохимически в минерале обнаруживается наличие никеля и отсутствие кобальта.

Второстепенные и редкие гипогенные минералы меди

Валлерит ($\text{Cu}_2\text{Fe}_4\text{S}_7$) пользуется довольно широким распространением почти во всех изученных нами месторождениях (см. табл. 8). Обычно валлерит встречается в виде таблитчатых, штриховидных, тонковетвистых и лапчатых образований, заключенных в массе халькопирита и пентландита. Интересно, что в Печенгских рудах валлерит наиболее часто ассоциируется с пентландитом-II, а в мончегорских — с халькопиритом различных генераций (I, II, III). Валлерит выделялся на протяжении почти всего процесса рудообразования и встречается в рудах не менее чем в двух генерациях.

В печенгских рудах валлерит I генерации образует тонкие штриховидные включения в пентландите и, вероятно, является продуктом распада твердого раствора. Доказательством этого является тот факт, что в определенных срезах пентландита все выделения ориентированы одинаково, на что указывает одновременное их угасание в поляризованном свете. Валлерит-II образует в печенгских рудах крупные ветвистые выделения, имеющие неправильную и таблитчатую форму (табл. IX, 1). Этот валлерит, по-видимому, образовался позднее пентландита-II, так как замещает и корродирует зерна последнего.

В мончегорских рудах, кроме валлерита, ассоциирующегося с пентландитом, широко распространен валлерит, заключенный в халькопирите и образующий тонкие пластинки, часто расположенные в сечении шлифа параллельно друг другу или кулисообразно. Так же, как и в Печенге, все пластинки валлерита, расположенные в пределах одного зерна халькопирита, погасают одновременно. Довольно часто валлерит ассоциируется с кубанитом или развивается в участках замещения магнетита пентландитом и халькопиритом. В последнем случае он развивается в пентландите или на стыке зерен пентландита и халькопирита. Диагностика валлерита в шлифах не представляет затруднений, так как его чрезвычайно сильная анизотропия и резкое двуотражение (от темно-серого до серебристо-желтого) позволяют легко отличать его от всех других минералов.

Халькозин (Cu_2S) наблюдался в некоторых месторождениях Мончегорского и Печенгского районов (см. табл. 8). Образует мелкие включения каплевидной и неправильной формы в массе халькопирита. В печенгских рудах он образует микроскопические включения каплевидной формы, заключенные в халькопирите из глубоких горизонтов месторождения Каула. По оптическим и физическим свойствам этот минерал не отличается от эталонных образцов кубического (изотропного) халькозина. В месторождении Ниттис-Кумужья-Травянная (Мончегорский район) халькозин встречен также только на большой глубине в парагенезисе с ковеллином и борнитом. Все эти минералы метасоматически замещают халькопирит и, по-видимому, кристаллизовались в наиболее позднюю стадию минералообразования.

Описанный халькозин моментально чернеет от действия концентрированной HNO_3 и покрывается пестрой иризирующей пленкой от паров

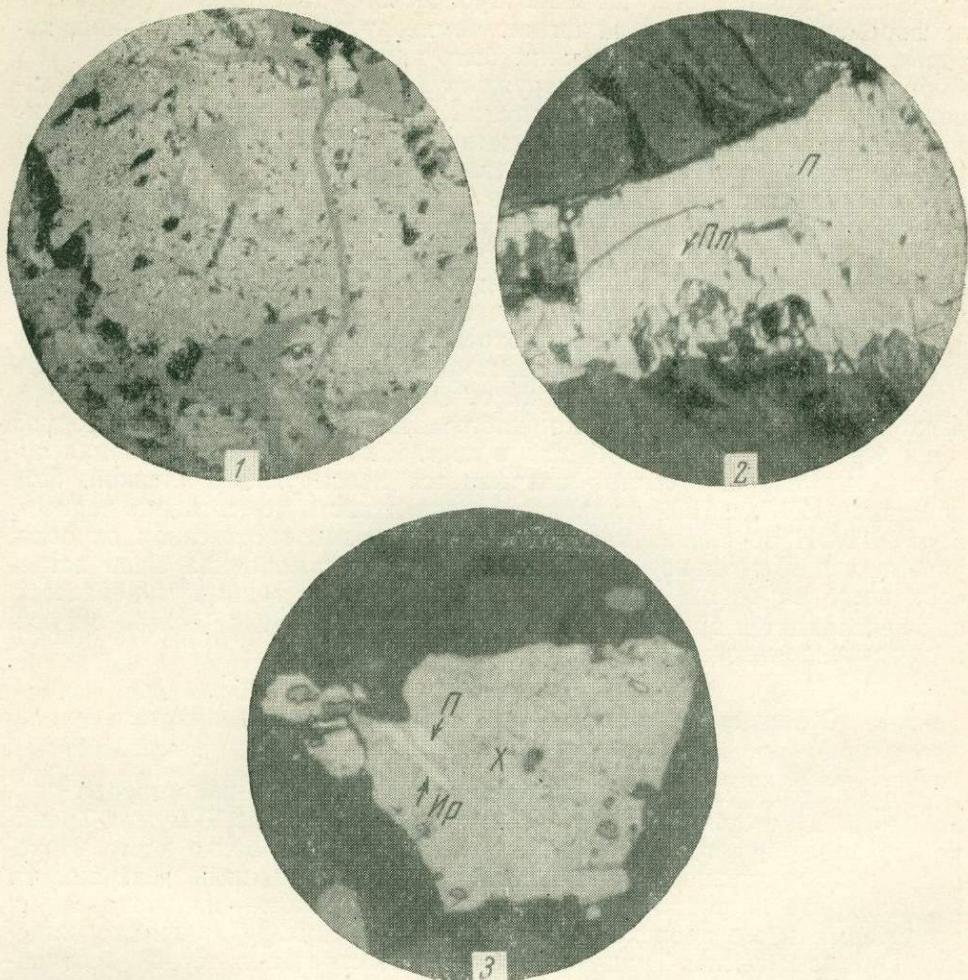


Таблица IX

1. Пентландит (светлая основная масса), по которому развивается валлерит (светло-серое). Пирротин (серое) и магнетит (темно-серое) окаймляют пентландит. Черное — нерудный минерал. Без анализатора. Печенга. Ув. 313; 2. В прожилке пирротина (*п*) включение самородной платины (*пл*). Без анализатора. Печенга. Ув. 313; 3. Игольчатое включение осмистого иридия (*ир*) в халькопирите (*х*) (светло-серое). Рядом с осмистым иридием пентландит (*п*). Черное — нерудный минерал. Без анализатора. Монча. Ув. 750.

царской водки. Этими реакциями, как известно, пользуются для отличия халькозина от сходных с ним по физическим свойствам минералов.

Ковеллин (CuS) наблюдался нами в срастании с кубическим халькозином в глубоких горизонтах месторождения Ниттис-Кумужъя-Травянная. Кроме халькозина, ассоциировался с борнитом, замещающим метасоматически халькопирит (табл. III, 1).

Обнаружение в рудах месторождений Кольского полуострова ковеллина и халькозина представляет определенный генетический интерес, так как их появление свидетельствует о высоком потенциале серы в растворах и, по-видимому, одновременно о достаточно окислительных

условиях¹. Кроме того, наличие кубического халькозина (дигенита) одновременно указывает на низкие температуры рудообразования, которые по Рамдору (1962) должны быть ниже 78°².

Медь самородная обнаружена нами в шлифах руд из Ждановского месторождения (Печенгский район). Образцы, содержащие медь, были взяты в глубоких горизонтах из скв. 324, где не было обнаружено никаких признаков гипергенного изменения.

Самородная медь наблюдалась в виде выделений неправильной прожилкообразной формы в массе сульфидных минералов иrudовмещающих пород (см. табл. VIII, 2). Иногда самородная медь проникает по границамнерудных минералов и окаймляет последние, что в шлифах выглядит, как кольцеобразные выделения.

Характерными особенностями этого минерала являются его высокая отражательная способность, розовая окраска, очень низкая твердость и легкая окисляемость. Последним объясняется то, что только в свежеизготовленных шлифах можно наблюдать свойственные самородной меди отражательную способность и цвет. На воздухе полированная поверхность минерала быстро покрывается иризирующей пленкой. Под действием HNO_3 и HCl полированная поверхность моментально чернеет, а от NH_4OH по снятии капли на фильтре появляется синяя окраска, указывающая на присутствие меди. Так как самородная медь встречена всего на одном участке и ассоциируется с такими минералами, как пентландит и бравоит, ее гипогенное происхождение нельзя считать полностью доказанным.

О редких минералах цинка, свинца, кобальта, золота и других элементов

Сфалерит (ZnS) для данного типа месторождений минерал редкий, но в некоторых месторождениях (Каула, Ниттис-Кумужья-Травянская) устанавливается в небольших количествах довольно часто. Интересен в том отношении, что ассоциируется с поздними генерациями халькопирита и пирротина и является минералом — индикатором их гидротермального происхождения. В мончегорских рудах (месторождение Ниттис-Кумужья-Травянская) сфалерит встречен в тесной ассоциации с миллеритом и молибденитом. Для выделений сфалерита характерен мелкий размер отдельных зерен. Иногда сфалерит образует эмульсионную вкрапленность в халькопирите.

Галенит (PbS) очень редкий минерал как в печенгских, так и в мончегорских рудах. Интересен с той точки зрения, что наблюдался в тесной ассоциации с теллуридами (месторождение Ниттис-Кумужья-Травянская) и никелином и, по-видимому, указывает на их позднегидротермальное происхождение. В рудах Каулы галенит образует мельчайшие каплевидные включения в позднем халькопирите.

От паров царской водки включения галенита приобретают синюю окраску. Этой реакцией, как известно, пользуются для отличия галенита от сходных с ним по внешнему виду минералов.

Шмальтин (CoAs_2 (?)). Хотя в рудах Кольского полуострова кобальт имеет промышленное значение, минералов его до сих пор встречено не было. Только М. В. Денисова указывала на возможность присутствия в рудах кобальтина (?). Большинство исследователей считает, что кобальт в рудах находится исключительно в виде изоморфной

¹ В структуре ковеллина присутствует два вида ионов серы — S^{2-} и S_2^{2-} .

² В больших количествах дигенит (кубический халькозин) установлен в Норильском месторождении (Годлевский, 1959).

примеси в пентландите. В связи с этим интересно, что в брекчиях и серых рудах месторождения Каула (Печенгский район) нами были встречены микроскопические выделения минерала, по физическим свойствам отвечающие шмальтину. С помощью микрохимических реакций в участках, содержащих такие включения, был обнаружен кобальт. Однако ввиду слишком малых размеров выделений минерала его определение следует считать условным.

Золото самородное обнаружено нами в ассоциации с теллуридами и галенитом в рудах месторождения Ниттис-Кумужья-Травянская (Мончегорский район). Наблюдалось в одном шлифе среди нерудных минералов. По внешнему виду не отличается от эталонных образцов самородного золота.

Арсенопирит ($\text{FeAsS} (?)$) образует мельчайшие, видимые только при самых больших увеличениях, включения в пирротине из брекчийских и серых руд месторождения Каула и массивных руд Ждановского месторождения. Форма выделений ромбическая или каплевидная, отражательная способность близка к пентландиту, рельеф высокий. Цвет минерала белый с розовым оттенком, в некоторых сростках заметна анизотропия со слабым цветным эффектом от серо-голубого до розового. Под действием азотной кислоты вскипает и травится.

Минералы платиновой группы. В месторождениях Кольского полуострова, как, впрочем, и во всех медно-никелевых месторождениях, платина и платиноиды имеют важное промышленное значение. Однако сведения о форме нахождения этих элементов в рудах весьма ограничены; одни исследователи считали, что они находятся в виде твердого раствора в основных сульфидных минералах: пирротине, пентландите и халькопирите; другие делали предположение, что платина, вероятно, присутствует в виде палладистой платины, а минералы представлены брагитом и стабиопалладинитом. Нами специального изучения платиноидов не проводилось. Вместе с тем наряду с уже описанными выше теллуридами платины и палладия небезынтересно привести некоторые наблюдения, имеющие качественный, предварительный характер. При микроскопическом изучении руд в массе пирротина и нерудных минералов были обнаружены мельчайшие включения минералов, которые по физическим свойствам должны быть отнесены к минералам платиновой группы.

Платина самородная (?) встречается наиболее часто, но всегда в виде мельчайших включений в пирротине и массе нерудных минералов. Размер таких включений не превышает 0,01—0,02 мм (табл. IX, 2). Минерал наблюдался в единичных шлифах руд из месторождений Каула, Каммикиви и Котсельваара (Печенгский район) и в одном случае в месторождении Ниттис-Кумужья-Травянская (Мончегорский район). Его отражательная способность очень высока (не менее 80%), цвет белый, без каких-либо цветных оттенков, изотропный. Относительный рельеф несколько выше пирротина. Ни один из главных стандартных реактивов, а также царская водка на него не действуют. Руководствуясь этими признаками, минерал отнесен к самородной платине. Форма зерен самородной платины неправильная, при самых больших увеличениях в некоторых зернах видно характерное ступенчатое развитие граней. Поскольку платина встречается в виде отдельных изолированных зерен, вопрос о времени ее образования в общей схеме минералообразования остался невыясненным. Как указывает А. Д. Генкин (1959), детально изучавший минералогию платины в Норильском месторождении, минерал, аналогичный описанному выше, оказался твердым раствором платины с железом, никелем, иридием и оловом.

Осмистый иридий (?). В мончегорских рудах нами встречен минерал, который по внешнему виду весьма сходен с эталонным осмистым иридием. Минерал наблюдался в ассоциации с платиной самородной. Образует тончайшие удлиненные включения (табл. IX, 3), заключенные в пирротине, халькопирите и среди нерудных минералов, в участках, обогащенных магнетитом. Для него характерны коленчатые двойники и скошенные окончания выделений. Отражательная способность минерала весьма высокая ($R \approx 70\%$). Анизотропия сильная, хорошо заметная даже на воздухе. Сильное двутражение. Очень высокий по сравнению с халькопиритом и пирротином рельеф. Концентрированными HCl и HNO_3 , царской водкой и стандартными реактивами не травится.

Сперрилит ($\text{Pt} + \text{As}_2(?)$) встречен нами в рудах некоторых месторождений Печенгского района (Ждановское, Каммикиви, Котсельваара) в ничтожных количествах. Повышенные содержания этого минерала наблюдались только в шлифах из скв. 374 месторождения Котсельваара. Наблюдался в виде идiomорфных кристаллов кубической формы размерами, не превышающими 0,01 мм. Твердость минерала, по-видимому, довольно высокая (имеет положительный рельеф), отражательная способность значительно ниже, чем у платины самородной и осмистого иридия ($R \approx 60\%$). Цвет белый. Ни одним стандартным реактивом, а также царской водкой не травится. Минерал весьма сходен со сперрилитом, описанным А. Д. Генкиным для Норильского месторождения.

Минерал платиновой группы (?). Кроме самородной платины и сперрилита, в шлифах из печенгских руд нами были встречены очень мелкие, точечные включения минерала, обладающего очень высокой отражательной способностью. Этот минерал заметен в шлифах только при увеличении 500 и выше. Он не реагирует ни с одним из стандартных реактивов и царской водкой. Включения этого минерала встречаются в пирротине и пентландите. В связи с трудностью диагностики в шлифах мельчайших (менее 0,01 мм) выделений минералов платиновой группы и для подтверждения результатов микроскопических исследований из отдельных образцов руд месторождения Каула, где этот минерал встречается наиболее часто, были сделаны протолочки. Последние отмывались до черного шлиха и делились в тяжелых жидкостях. Полученная тяжелая фракция растворялась в концентрированной азотной кислоте. Раствор исследовался на содержание палладия, а нерастворимый остаток разделялся в тяжелых жидкостях. Палладий в растворе обнаружен не был, хотя для его определения брались навески весом до 100 г. При изучении конечной тяжелой фракции под бинокуляром было установлено несколько мельчайших зерен минерала, по свойствам напоминающего самородную платину. Размеры этих зерен не превышали сотых долей миллиметра. Кроме того, по нашей просьбе член-корреспондент АН СССР К. А. Ненадкевич подверг электролизу образец массивной руды (камера 12 III), в котором был установлен этот минерал. В остатке спектральным анализом были обнаружены платина и небольшое количество родия.

ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД И МЕСТО ТЕЛЛУРА И СЕЛЕНА В ОБЩЕЙ СХЕМЕ ПРОЦЕССА РУДООБРАЗОВАНИЯ

При описании основных рудообразующих минералов было показано, что различные генерации одного и того же минерала часто встречаются в рудах даже одного месторождения в различных парагенезисах. Отмечалось также, что различные минералы и минеральные парагенезисы характеризуют различные физико-химические условия среды минералообразования. Поскольку для выяснения геохимических особенностей поведения селена и теллура в медно-никелевых месторождениях важно выяснить, хотя бы в самой грубой схеме, общие физико-химические условия процесса рудообразования, мы кратко остановимся на рассмотрении этого вопроса. При этом, следуя А. Г. Бетехтину (1953), который впервые применил парагенетический анализ при изучении медно-никелевых месторождений, мы для выяснения условий минералообразования воспользуемся диаграммами состав — парагенезис в системах Fe-Ni-Cu-S , Fe-S-O , Fe-Cu-S и т. д.

Так как селен и теллур, как известно, являются элементами, свойства которых наиболее близки к сере, для выяснения их поведения особенно важно выяснить изменение режима серы в процессе минералообразования.

Заранее оговоримся, что в изученных нами различных месторождениях Кольского полуострова характер минеральных парагенезисов и последовательность их формирования, особенно в конце процесса, различны (табл. 23, 24); в связи с чем общая для всех месторождений детализированная схема последовательности образования минералов дана быть не может. Вместе с тем общая направленность процесса рудообразования в основных чертах (температура, концентрация Fe , S , CO_3 и O) была в месторождениях Мончегорского и Печенгского районов довольно близкой.

Наиболее четко последовательность минералообразования проявлена в месторождениях Мончегорского района, поэтому она в основном и охарактеризована ниже. В тех случаях, когда в Печенгских месторождениях характер и последовательность минералообразования отличаются, делаются соответствующие дополнения.

На основании изучения текстурных и структурных взаимоотношений минералов и их парагенетических ассоциаций в рудах для всех изученных месторождений выделены наиболее типичные парагенетические минеральные ассоциации, которые образовались в два этапа — собственно магматический и гидротермальный (см. табл. 23, 24).

Таблица 23

Этапы минерализации и парагенетические ассоциации месторождений Мончегорского района

Этап	Типоморфная минеральная ассоциация	Минеральный состав
Магматический	I Титаномагнетитовая	Титаномагнетит, магнетит-I, ильменит
	II Пентландит-халькопирит-пирротиновая	Платина, осмистый иридий, пирит-I, пентландит-I, пирротин-I, пентландит-II, халькопирит-I, магнетит-II, пентландит-III, кубанит-I, пирротин-II, валлерит-I (?)
	III Магнетит-халькопиритовая	Магнетит III, халькопирит-II, пирит-II, пентландит-IV, пирротин-III, кубанит-II, валлерит-II, сфалерит, миллерит, молибденит, хлорит, тальк, антофиллит, карбонаты, серпентин
	IV Гематит-виоларит-марказитовая	Гематит, мельниковит-марказит, марказит, виоларит, бравоит, полидимит, никелин
	V Теллуридо-халькопиритовая	Халькопирит-III, кубанит-III, пентландит-V, валлерит-III, галенит, теллуромисмутит, алтait, сильванит, калаверит, гессит, минералы группы мелонита, платиноиды, золото самородное, никелин, карбонаты, кварц
	VI (?) Борнит-халькозиновая	Лейкоксен, борнит, халькозин, ковеллин

Таблица 24

Этапы и стадии минерализации месторождений Печенгского района

Этап	Типоморфная минеральная ассоциация	Минеральный состав
Магматический	I Титаномагнетито-хромитовая	Титаномагнетит, магнетит-I, ильменит, хромит
	II Пентландит-халькопирит-пирротиновая	Пирит-I, магнетит-II, пирротин-I, пентландит-I, II и III, халькопирит-I, кубанит-I, пирротин-II
	III Пирротин-халькопиритовая	Пентландит-IV, валлерит-I, пирротин-III, халькопирит-II, кубанит-II, миллерит, хлорит-I, тальк-серпентин, карбонаты, хлоантит, шмальтин (?)
	IV Магнетит-виоларит-марказитовая	Магнетит-III, виоларит, марказит, пирит, валлерит-II, бравоит
	V Сфалерит-халькопиритовая	Халькопирит-III, сфалерит, галенит, халькозин, хлорит-II, кварц, карбонаты, хлоантит, никелин, арсенопирит (?) (алтait, гессит, сильванит, минерал группы мелонита)*

* Теллуриды установлены только в рудах Алларечинского месторождения.

Первая минеральная ассоциация, образование которой предшествовало сульфидной минерализации, проявилась в Мончегорских месторождениях в виде отдельных, часто идиоморфных, включений магнетита с вростками ильменита, которые наблюдаются в сульфидах и в массе силикатных минералов. Характерной особенностью магнетита

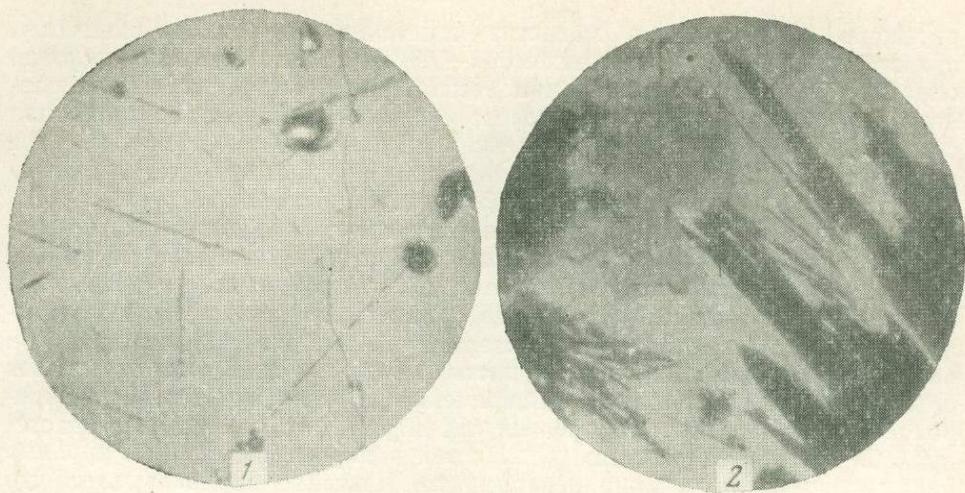


Таблица X.

1. Ориентированные пластиинки ильменита в массе магнетита (светло-серое). Без анализатора. Монча. $\times 500$.
2. Кристалл хромита (серое) окаймляется магнетитом (светло-серое). Светлая основная масса — пирротин; темные игольчатые выделения — хлорит. Без анализатора. Печенга. $\times 313$.

(титаномагнетита) этой минеральной ассоциации является резкая обогащенность титаном, в связи с чем в нем наблюдается постоянное присутствие ориентированных пластинок ильменита (табл. X, 1). Выделение пластинок ильменита произошло в процессе распада твердого раствора при понижении температуры. По данным Рамдора (1962), производившего гомогенизацию природного титаномагнетита, подобные распады магнетита с ильменитом происходят при температуре начиная с $600—700^\circ$, что позволило отнести образование этой минеральной ассоциации к магматическому этапу. Эта минеральная ассоциация иногда проявлены вне связи с сульфидами и характеризуется вкрапленной текстурой и сидеронитовой и гипидиоморфозернистой структурами магнетита в срастании с оливином и пироксеном, что указывает на близкое время их образования.

В печенгских рудах первая минеральная ассоциация распространена менее широко, и часто в парагенезисе с магнетитом и ильменитом ассоциируется хромит, зерна которого окаймляются магнетитом (табл. X, 2).

Единичные определения селена и теллура в магнетите I генерации, содержащем незначительную примесь пирротина, показали наличие лишь следов суммы этих элементов ($<0,0001\%$). При некотором увеличении в магнетите примеси сульфидных минералов содержание селена и теллура несколько увеличивается (до $0,0003\%$). Таким образом, присутствие ничтожных количеств селена и теллура в магнетите, по-видимому, связано с наличием посторонних примесей.

Вторая минеральная ассоциация. Непосредственно вслед за образованием первой парагенетической минеральной ассоциации происходит кристаллизация ранних сульфидов (пирротина-I, пентландта-I и II и халькопирита-I), являющихся главными минералами второй парагенетической ассоциации. Наблюдения за текстурными взаимоотношениями магнетита (ильменита) с сульфидами указывают, что образование сульфидов происходило после того, как произошел распад твердого

раствора $(Fe, Ti)_3O_4$ на магнетит+ильменит, то есть, по-видимому, при снижении температуры ниже 600—700°. Физико-химические условия образования второй минеральной ассоциации благоприятствовали равновесному состоянию окислов железа и сульфидов. При кристаллизации сульфидов происходило лишь частичное и, как правило, незначительное растворение магнетита с образованием характерных «оплавленных» включений магнетита в массе сульфидных минералов.

Пирротин, халькопирит, пентландит и сопровождающие их минералы (см. табл. 23, 24) образуют жилы, прожилки и вкрапленность в нерудной массе. Для последней характерны сидеронитовые структуры в сочетании с силикатами. Срастания пирротина, пентландита и халькопирита обладают аллотриоморфнозернистой, гипидиоморфнозернистой и порфировидной структурами. Кристаллизация всех этих минералов обычно происходила почти одновременно, о чем свидетельствует широкое развитие аллотриоморфных структур в их совместных срастаниях. В некоторых участках рудных тел в пирротине развиты крупные порфировидные включения пентландита. Изучение их показывает, что в одних случаях мы имеем дело с более ранними, чем пирротин, образованиями, а в других, по-видимому, с метакристаллами. Несмотря на то, что кристаллизация пентландита, пирротина и халькопирита проходила совместно, относительное время конца выделения халькопирита по отношению к пирротину в большинстве случаев, по-видимому, несколько более позднее и часть халькопирита кристаллизовалась в то время, когда пирротин и, вероятно, почти весь пентландит уже были образованы. Об этом свидетельствуют заключенные иногда в халькопирите реликты пирротина, имеющие одинаковое угасание в поляризованном свете.

В Мончегорских и Печенгских месторождениях наиболее ранним минералом описываемой минеральной ассоциации является пирит. Он встречается в незначительных количествах и обычно в виде идиоморфных с сильно корродированными гранями кристаллов в массе других минералов этой ассоциации. Иногда пирит как бы тяготеет к участкам, обогащенным магнетитом-I. Возможно, что ко времени образования пирита-I в некоторых случаях относится начало кристаллизации пентландита-I. По-видимому, несколько позднее произошла кристаллизация пирротина, пентландита и халькопирита. Как мы установили, верхний температурный предел начала кристаллизации сульфидов был ниже 600—700°¹. После образования пирротина-I, пентландита-I и II и халькопирита-I при дальнейшем снижении температуры происходил распад твердого раствора FeS , $(Ni, Fe)S$ и $CuFeS_2$, причем весьма высокотемпературные условия образования сульфидов обусловили избыток Ni в пирротине и Cu и Fe в халькопирите. При достаточном снижении температуры изоморфная емкость этих минералов значительно снизилась и избыточные компоненты выделились в виде вростков пентландита-III в пирротине; валлерита-I в пентландите-II; кубаницита-I, валлерита-I, пирротина-II и пентландита-III в халькопирите. По-видимому, в это же время произошел распад пирротинового твердого раствора на α - и β -пирротин.

Вопрос о температурах кристаллизации пирротина, халькопирита и пентландита не выяснен, однако наличие структур распада твердых растворов может дать некоторые косвенные указания. В табл. 25 приведены температуры распада твердых растворов в системах $Fe-Cu-S$

¹ М. Н. Годлевский (1959₁) для Норильского месторождения считает, что он ниже 600°.

Таблица 25

Температуры распада твердых растворов

Минерал	Температура распада твердого раствора, °С	Автор
Пирротин + пентландит	~600	Шварц (Schwarz, 1942)
» »	425	Хьюонт
Халькопирит + кубанит	450	Шварц, 1942
Кубанит + халькопирит	400	Росс
α -Пирротин + β -пирротин	310	Шольц (Scholz, 1936)
Халькопирит + пирротин	250	Борхерт (Borchert, 1936)
Халькопирит + вальлерит	225	Тот же

и Fe—Ni—S, полученные экспериментальным путем различными авторами.

Как видно, приводимый различными исследователями диапазон температур, при которых происходит распад твердых растворов, для наблюдавших нами случаев очень велик — от ~600 до 225°. К этому необходимо добавить, что при высоких температурах ($t=400^\circ$, $p=1$ атм) степень термической диссоциации H_2S сильно возрастает и резко увеличивается роль H_2 и S_2 , которые являются нейтральными и не вступают во взаимодействие с катионами. В условиях более высоких давлений, которые имели место при процессах рудообразования, указанная температура возрастает, но, по-видимому, не на много, так как выше 1500° происходит полное разложение H_2S на атомарные H_2 и S_2 (Бетехтин, 1953).

В печенгских рудах характер описываемой парагенетической ассоциации довольно сходен с мончегорской. Отличие заключается в том, что в Печенгских месторождениях пирит-I пользуется несколько меньшим распространением и приурочен главным образом к оруденелым филлитам. Отсутствие пирита в богатых рудах может быть связано с его полным растворением в момент образования пирротина, пентландита и халькопирита.

На селен и теллур было проанализировано большое количество мономинеральных проб пирротина, пентландита и халькопирита из второй парагенетической ассоциации (см. табл. 10, 12, 13). В табл. 26, 27 приведено содержание селена и теллура в этих минералах для различных месторождений. Несмотря на то, что концентрации этих элементов

Таблица 26

Содержание селена в главных рудообразующих минералах второй парагенетической ассоциации (в %)

Месторождения	Пирротин			Халькопирит			Пентландит		
	от	до	среднее	от	до	среднее	от	до	среднее
Мончегорские	0,0010	0,0036	0,0028	0,0020	0,0072	0,0042	0,0022	0,0065	0,0036
Печенгские	0,0007	0,0089	0,0040	0,0012	0,010	0,0036	0,0012	0,0090	0,0053
Норильские	0,0058	0,0085	0,0073	0,0032	0,0136	0,0076	0,0035	0,060	—

Таблица 27

Содержание теллура в главных рудообразующих минералах
второй парагенетической ассоциации (в %)

Месторождения	Пирротин			Халькопирит			Пентландит		
	от	до	среднее	от	до	среднее	от	до	среднее
Мончегорские	Следы	0,0004	0,0002	Не обн.	0,0006	0,0003	Следы	0,0026	0,0008
Печенгские	0,0002	0,0034	0,0005	Следы	0,0040	0,0008	Следы	0,0050	0,0011
Норильские	0,001	0,0028	0,0017	0,0010	0,0036	0,0021	0,0008	0,0060	0,0033

в минералах от месторождения к месторождению изменяются, в их распределении имеются общие закономерности для всех месторождений. Так, наиболее высокое среднее содержание селена и теллура почти во всех месторождениях отвечает пентландиту. В порядке возрастания концентрации селена и теллура в минералах они становятся в различных месторождениях в такие ряды:

Мончегорск	{ Se — пирротин-пентландит-халькопирит
	{ Te — пирротин-халькопирит-пентландит
Печенга	{ Se — халькопирит-пирротин-пентландит
	{ Te — халькопирит-пирротин-пентландит
Норильск	{ Se — пирротин — халькопирит-пентландит (?)
	{ Te — пирротин-халькопирит-пентландит.

Как видим, только в печенгских рудах содержание селена и теллура в пирротине несколько выше, чем в халькопирите. Интересно также, что для мончегорских руд ряды для селена и теллура не совпадают. Возможно, первое связано с тем, что в мончегорских рудах основная масса халькопирита выделилась близко одновременно к пирротину, а в печенгских — в основном позднее пирротина. Как известно, селен и теллур накапливаются (при прочих равных условиях) в поздних производных любого из геологических процессов. В связи с этим можно предполагать некоторое обогащение остаточных медных образований магматической стадии в печенгских рудах. Несовпадение рядов для селена и теллура в Мончегорском месторождении, вероятнее всего, является следствием довольно широкого развития в рудах собственных минералов теллура.

Третья минеральная ассоциация (см. табл. 23, 24) отнесена нами уже к гидротермальному этапу минералообразования. В Мончегорских месторождениях она наблюдается в виде тонких прожилков, состоящих из халькопирита-II и магнетита-II, иногда с пирротином-III, пентландитом-IV и валлерионитом-II. К ней также относятся и отдельные участки в руде, состоящие из пирита-II, халькопирита-III, миллерита, сфалерита, а иногда и молибденита. Образование ее происходило в процессе заполнения трещин и метасоматического замещения ранних минералов. Для этой минеральной ассоциации характерны широкое развитие аллотриоморфнозернистых структур и структур, образованных в процессе метасоматизма (метакристаллы игольчатого пирротина и миллерита, пластинчатого молибденита и др.), и широкое развитие таких минералов, как серпентин, тальк, хлорит и, возможно, антофиллит и др.

Наиболее часто встречающимися минералами здесь являются магнетит и халькопирит, образующие жилки и прожилки и часто развивающиеся по границам зерен пирротина, в которых выделяются пла-

зменевидные образования пентландита, образованные в процессе распада твердого раствора, причем последние наиболее часто приурочены к периферии зерен пирротина. По-видимому, крупные скопления мелко-зернистого магнетита, наблюдаемые в участках выклинивания сульфидных жил или в местах пережимов их, могут быть отнесены к этой же минеральной ассоциации, тем более что в таких участках он обычно ассоциируется с халькопиритом.

В месторождениях Печенгского района к началу гидротермального этапа, по-видимому, относится парагенетическая ассоциация, представленная пентландитом-IV, пирротином-III, халькопиритом-II, сопровождающимися серпентином, тальком и хлоритом. Для минералов этой ассоциации довольно характерны структуры распада твердых растворов (пентландит+валлерит, халькопирит+кубанит, пирротин+пентландит). Эта ассоциация в Печенгских месторождениях слагает брекчевые, прожилковые массивные руды и оруденение в филлитах. Возможно, что в конце ее в Печенге выделилось небольшое количество миллерита, хлоантита и шмальтина. Так же, как и в мончегорских, в печенгских рудах эта минеральная ассоциация характеризуется широким развитием реакционных взаимоотношений между минералами.

Сложный минеральный состав описываемой парагенетической ассоциации свидетельствует о существенном изменении физико-химических условий в период ее образования.

В процессе формирования этого минерального парагенезиса происходит обогащение растворов серой, а также такими элементами, как кобальт, мышьяк (Печенга), цинк и молибден (Мончегорск). Температурный режим минералообразования в это время также был, вероятно, подвержен заметным изменениям. В начале температуры были довольно высокими (но менее 400°), о чем свидетельствуют структуры распада твердых растворов (халькопирит+кубанит, пентландит+валлерит, халькопирит+валлерит) и образование антофиллита. В конце они, вероятно, не превышали 100—200°, косвенным подтверждением чего являются низкие температуры разложения шмальтина (230—320°) и хлоантита (135—220°)¹.

Рассматривая парагенетическую ассоциацию образовавшуюся в начале гидротермального этапа (только что охарактеризованную), необходимо остановиться на характере сопровождающих ее изменений вмещающих пород. Работами последних лет и в особенности исследованиями коллектива геологов под руководством Н. А. Елисеева (Елисеев и др., 1956, 1961) этому вопросу придано весьма большое значение. Этими исследователями детально изучен минералогический состав измененныхrudовмещающих пород и установлены важные закономерности в химизме процессов околоврудных изменений. По их данным, при изменении пород происходит привнос CO₂ и SiO₂ и в меньшей степени MgO. Количество FeO и CaO остается почти неизменным. Изменению подвергаются оба главных первичных минерала вмещающих пород: ромбический пироксен и оливин, а также плагиоклазы. В мончегорских рудах пироксены замещаются антофиллитом, который, в свою очередь, частично замещается тальком и карбонатами (брейнеритом) по реакциям: 8[(Mg, Fe)O · SiO₂] + H₂CO₃ → 7(Mg, Fe)O · 8SiO₂ · H₂O + (Mg, Fe)CO₃, 7[Mg, Fe]O · 8SiO₂ · H₂O + H₂CO₃ → 2[3(Mg, Fe)O · 4SiO₂ · H₂O] + (Mg, Fe) · CO₃; оливин превращается в агрегаты талька и карбонатов 5[2(Mg, Fe) · O · SiO₂](оливин) + H₂CO₃ + 5CO₂ → 3(Mg, Fe)O · 4SiO₂ · H₂O(тальк) + 6(Mg, Fe)CO₂(брейнерит) + SiO₂(кварц) + Fe₃O₄(магнетит).

¹ По данным справочника «Минералы», т. 1, Изд-во АН СССР, 1960.

Плагиоклазы замещаются хлоритом. В Печенге наибольшим распространением пользуются тальк, серпентин и карбонаты, тогда как антофиллит совершенно не характерен.

Наличие в продуктах изменения в основном ромбического антофиллита является указанием на то, что процессы происходили при температурах ниже 400° (Бетехтин, 1953; Елисеев и др., 1956). Как справедливо указывает Н. А. Елисеев и др., используя экспериментальные данные Боуэна и Татла (Bowen, Tuttl, 1949), наличие антофиллита служит не только геологическим термометром, но и индикатором среды минералообразования. Антофиллит при наличии свободной H_2O является неустойчивым минералом. Наоборот, серпентин (широко развитый в Печенге) образуется при наличии водной среды и меньшего количества CO_2 , а тальк и брейнерит — при меньших количествах воды и при избытке CO_2 (Бетехтин, 1950). К сказанному необходимо добавить, что указанные реакции изменения вмещающих пород свидетельствуют о слабокислом характере растворов и последующем уменьшении их кислотности (Елисеев и др., 1956).

В связи с тем, что руды, сложенные минералами рассматриваемой парагенетической ассоциации, обычно наложены на сингенетические, выделение частых мономинеральных фракций даже главных минералов представляет исключительные трудности. Поэтому характер распределения селена и теллура в ней выяснен лишь приближенно.

В Мончегорских месторождениях халькопирит этой минеральной ассоциации содержал очень высокие концентрации селена (0,0105—0,0112%) и повышенные теллура (0,0008—0,0014%). Повышенное содержание этих элементов отмечалось и в штрафных пробах руд, представленных минералами рассматриваемой ассоциации.

Такой же характер поведения селена и теллура, по-видимому, имеет место в Норильском месторождении. Наиболее высокое содержание этих элементов обнаружено нами в образцах руд, образовавшихся в гидротермальный этап, в условиях, весьма близких к таковым в месторождениях Кольского полуострова. На это уже указывает Г. Г. Зайнуллин (1960), установивший, что поздние сульфидные минералы относительно обогащены селеном и теллуром. Характер поведения селена и теллура в минералах рассматриваемой парагенетической ассоциации Печенгских месторождений не выяснен ввиду невозможности получения мономинеральных фракций.

Следующая, четвертая парагенетическая ассоциация, образовавшаяся, как и предыдущая, в гидротермальный этап (см. табл. 23, 24), существенно отличается от более ранних как минералогическим составом, так и условиями образования. Минералы этой ассоциации развиваются за счет ранее образованных, что указывает на явное повышение окислительного потенциала растворов.

В мончегорских рудах описываемая минеральная ассоциация проявляется в виде отдельных прожилков и сетки прожилков гематита по магнетиту, каемок мельниковит-марказита по пирротину, волокнистого марказита по пирротину и полидимита, бравоита и виоларита по пентландиту, развивающихся на большой глубине в рудах, не затронутых процессами гипергенного изменения. Характерной особенностью этой типоморфной ассоциации является широкое развитие колломорфных и скрытокристаллических структур. Бравоит и виоларит часто обладают зональным строением. В этой же ассоциации иногда отмечаются единичные включения никелина.

В отдельных участках изменение первичных минералов настолько интенсивное, что от них остаются только реликты.

В месторождениях Печенгского района характер этой минеральной ассоциации аналогичен, если не считать отсутствия таких минералов, как полидимит и никелин, а также наличия незначительного количества валлерита-II.

Селен и теллур установлены во всех проанализированных штуфных образцах, состоящих почти целиком из минералов рассматриваемой минеральной ассоциации. Концентрация селена в них колеблется от 0,0017 до 0,0040 %, составляя в среднем 0,0028 % (по пяти пробам); теллура — от 0,0002 до 0,0006 %, в среднем 0,0004 %. Таким образом, концентрация интересующих нас элементов в этой ассоциации мало чем отличается от неизмененной пентландит-халькопирит-пирротиновой.

С пятой парагенетической минеральной ассоциацией (см. табл. 23, 24) связаны все установленные в месторождениях Ниттис-Кумужья-Травяная (Мончегорский район) и Алларечинском (Печенгский район) минералы теллура.

В Мончегорском районе теллуриды наиболее часто встречаются в глубинном медном оруденении. Эта минеральная ассоциация характеризуется наиболее разнообразным минералогическим составом. Такие минералы, как халькопирит, кубанит и пентландит, являются здесь главными и количественно преобладают над остальными. В отличие от всех других генераций этих минералов они обладают здесь более мелкозернистым строением. Особенно характерно для этих минералов постоянное присутствие в них мельчайших скоплений минералов теллура. Очень часто скопления теллуридов приурочены к выделениям тремолита, заключенного в массе халькопирита-III. Как правило, к халькопириту-III приурочен кубанит-III, выделения которого обладают неправильной формой с лапчатым внутренним строением, хорошо выявляемым с помощью поляризованного света. Такие выделения кубанита обычно окаймляются мелкозернистым миллеритом-III; наблюдаются мелкие изометричные зерна пентландита.

Скопления теллуридов редко достигают размера больше 0,2 мм и состоят из агрегатов тесно срастающихся сильванита, калаверита, гессита, алтита, теллуромисмутита и минералов групп теллуридов никеля и платиноидов. О последовательности выделения этих минералов судить довольно трудно. С уверенностью можно сказать только, что все они выделялись почти одновременно и что гессит среди них выделялся чаще последним. В некоторых случаях создается впечатление, что раньше других теллуридов образовался «минерал группы мелонита», так как он часто слагает центральные части скоплений теллуридов. Очень близко к нему по времени образования, по-видимому, стоит алтант, который образует с ним одни и те же прожилки. Относительно последовательности выделения остальных теллуридов что-нибудь определенное говорить трудно. Однако наблюдаемые нами взаимоотношения между некоторыми минералами теллура в какой-то мере отвечают последовательности выделения минералов теллура, теоретически выведенной В. В. Щербиной по данным энергетических констант этих минералов: Bi, Ni, Hg, Pb, Ag, Au, Cu, Te. Поэтому в схеме последовательности минералообразования минералы, для которых последовательность их образования определить не удалось, поставлены в порядке, отвечающем их последовательности, выведенной В. В. Щербиной.

Иногда к скоплениям и тонким прожилкам теллуридов приурочены очень мелкие выделения галенита. В этих же прожилках иногда встречаются мелкие зернышки никелина.

Что касается самородного золота, то оно наблюдалось в виде единичных неправильных выделений внерудном минерале, заключенном

Типоморфные минеральные ассоциации	Магматический этап		Гидротермальный этап			
	I	II	III	IV	V	VI
I Титаномагнетит Магнетит I Ильменит						
Пирит I Нентпандит I Пирротин I Нентпандит II						
Халькопирит I Нентпандит III Кубанит I Пирротин I? Баллерцит?						
Хлорит Антофиллит Гальк Карбонаты Магнетит II Халькопирит II Пирит II Нентпандит II Пирротин III Кубанит II Баллерцит II Сфалерит Миллерит Молибденит						
Гематит Мельникобит-марказит Марказит Вилларит Бробит Поливимит Никелин						
Кварц Халькопирит III Кубанит II Нентпандит V Баллерцит III Никелин Галенит V Теллурафисмутит Минералы группы мелонита Теллуриды Pt и Pb Алтант Сильванит Калеверит Гессит Золото самородное Карбонаты						
Лейкоксен Борнит Шальковзин Кобеллин						
Структура Форма проявления ассоциаций	Сидеронитово-глиноэ- морфосоветниковой и видо- измененной глиноэ- морфосоветниковой и решет- чатой структуры рас- труба твердого раствора	Изоморфные кристаллы в массе сульфидной и силикатной минералов Пирротина, речевитка шпинелита, фазитита	Жилы брекчийность	Пластинки, пакеты в виде блока в зоне выделения, альтогра- мотные выделения	Пряжки, пакеты и вы- деления неправильной формы в сульфидах	Изоморфные, альтогра- мотные, метаморфические
Температура	700°	400° и менее	до 250	400-225° и менее	2	Низкие
P(SiO ₂)	Высокое	(2)	(4)	(9)	(11)	(15)
	Среднее	(1)	(3)	(5)	(10)	(16)
	Низкое	(6)	(7)	(8)	(12)	(13)
					(14)	(17)

The diagram illustrates the pressure-temperature-composition (P-T-x) conditions for the different mineral assemblages. It features a pressure axis (P) at the top, a temperature axis (T) on the left, and a composition axis (Se, Te in %) at the bottom. A dashed line connects numbered points (1) through (17) across the plot, indicating a transition from high-pressure/high-temperature conditions (points 1-4) through intermediate conditions (points 5-14) to low-pressure/low-temperature conditions (points 15-17). Shaded regions indicate specific mineral assemblages: (1) is a low-pressure/lower-temperature region; (2) is a high-pressure/high-temperature region; (3) is a medium-pressure/medium-temperature region; (4) is another high-pressure/high-temperature region; (5) is a medium-pressure/medium-temperature region; (6) is a low-pressure/medium-temperature region; (7) is a medium-pressure/high-temperature region; (8) is a low-pressure/high-temperature region; (9) is a medium-pressure/medium-temperature region; (10) is a high-pressure/medium-temperature region; (11) is a medium-pressure/high-temperature region; (12) is a low-pressure/medium-temperature region; (13) is a medium-pressure/low-temperature region; (14) is a low-pressure/low-temperature region; (15) is a medium-pressure/low-temperature region; (16) is a high-pressure/low-temperature region; and (17) is a medium-pressure/low-temperature region.

□ a □ b □ c □ d

Se, Te (%)

0,001

0,0001

в массе халькопирита, к которому обычно приурочены выделения теллуридов. Типичными структурами срастания для этой минеральной ассоциации являются аллотриоморфнозернистая и пойкилитовая.

Как уже отмечалось, описанная минеральная ассоциация (с теллуритами) наиболее интенсивно проявилась во вкрапленном и в глубинном медном оруденении «донной залежи» (месторождение Ниттис-Кумужья-Травяная), с чем и связано повышенное содержание в них теллура (0,0048%).

Пятая минеральная ассоциация, кроме повышенного содержания теллура, имеет также и высокую концентрацию селена — 0,02% (поскв. 816).

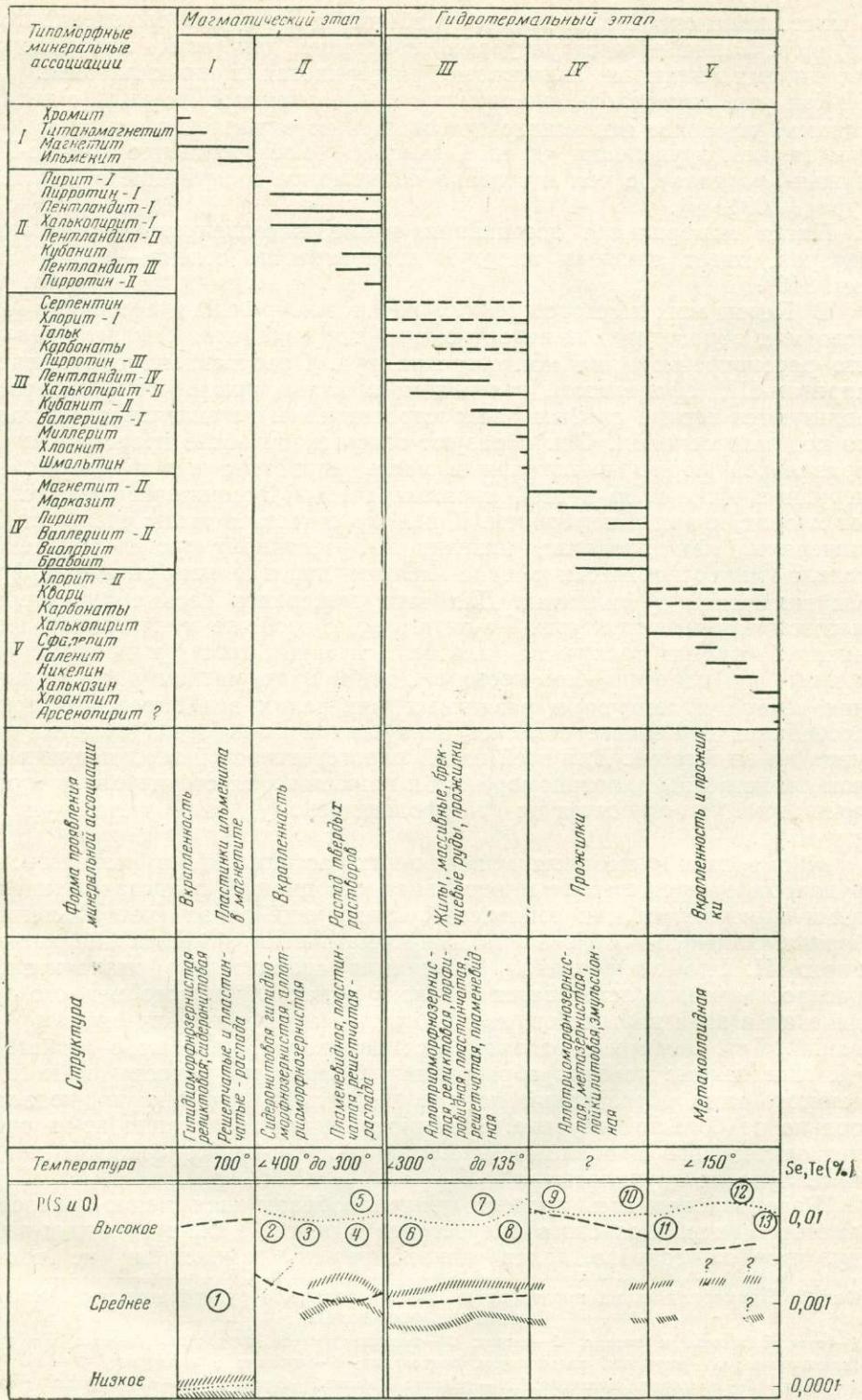
В Печенгских месторождениях пятая минеральная ассоциация по условиям образования и, вероятно, времени выделения близка к только что рассмотренной для мончегорских руд. Представлена она халькопиритом-III, сфалеритом, галенитом и халькоzinом. Эти минералы пользуются весьма слабым распространением и устанавливаются только под микроскопом. Они образуют микроскопические прожилки и неправильной формы включения в массе пирротина и в филлитах. Из нерудных минералов в этой парагенетической ассоциации присутствуют хлорит, кварц и карбонаты. К ней же относятся такие очень редкие минералы, как хлоантит, никелин и арсенопирит, устанавливаемые только микроскопически в виде мелких почек и неправильной формы включений в филлитах. Для этих минералов весьма характерны метаколлоидные структуры. По-видимому, с этой же минеральной ассоциацией связаны теллуриды (алтait, сильванит, гессит и др.), обнаруженные в Алларечинском месторождении. В отношении распространения селена и теллура в различных минералах эта парагенетическая ассоциация в Печенге осталась неизученной из-за очень мелкого размера их выделений. Для всей пятой парагенетической ассоциации в целом свойственны аллотриоморфная и пойкилитовая структуры, которые, по-видимому, относятся к морфологическому типу метазернистых структур.

Кроме пяти описанных минеральных ассоциаций в мончегорских рудах отмечается шестая минеральная ассоциация, представленная такими минералами, как лейкоксен, развивающийся за счет ильменита, борнит, халькоzin и ковеллин, метасоматически замещающие халькопирит-III. Эта минеральная ассоциация сравнительно незначительно распространена и встречается только в рудах глубинного медного оруденения в виде прожилков, каемок, решетчатых и графических образований. Для такой минеральной ассоциации вообще обычно свойственны гипергенные условия образования. Однако мы относим ее к гипогенному типу образований на основании того, что она наблюдалась только на большой глубине. Эта минеральная ассоциация из-за очень незначительного проявления в месторождении на содержание селена и теллура не изучалась.

Рассматривая весь процесс минералообразования медно-никелевых месторождений Кольского полуострова в целом, можно прийти к выводу, что он сопровождался закономерным изменением не только

Фиг. 8. Примерная схема последовательности гипогенного рудообразования Мончегорских месторождений:

1 — окислы железа и титана; 2 — пирит; 3 — основная масса пирротина; 4 — основная масса халькопирита; 5 — пирротин, халькопирит, пентландит; 6 — кубанит и валлерин; 7 — магнетит; 8 — пирит, 9 — сфалерит, миллерит; 10 — гематит (высший окисел); 11 — дисульфиды железа; 12 — виоларит; полидимит; 13 — кубанит и валлерин; 14 — теллуриды, карбонаты; 15 — борнит, халькоzin; 16 — ковеллин; а — концентрация Se; б — концентрация Te; в — относительное парциальное давление кислорода; г — относительное парциальное давление серы



температуру минералообразования, но и концентраций главных рудообразующих компонентов.

Главными минералообразующими элементами рудного процесса являются Fe, Cu, Ni, S и O, которые, сочетаясь в различных количественных отношениях, образуют все наиболее широко распространенные рудообразующие минералы (табл. 28).

Минералы Fe, Ni, Cu и S

Таблица 28

Минерал	Формула	Валентность	Координация (по Махачки, 1953)	S/Me
Пирротин	Fe _{1-x} S	Fe ⁺² (Fe ⁺³)S ⁻²	Fe—6; S—6	От 1,2 до 1,4
Пирит, марказит	FeS ₂	Fe ⁺² S ⁻²	Fe—6; S—6	2
Халькопирит	CuFeS ₂	Cu ⁺¹ (Cu ⁺²)Fe ^{+2,3} S ⁻²	Fe, Cu—4; S—4	1
Кубанит	CuFe ₂ S ₃	Cu ⁺¹ (Cu ⁺²)Fe ^{+2,3} S ⁻²	Cu, Fe—4; S—4	1
Борнит	Cu ₅ FeS ₄	Cu ⁺¹ (Cu ^{+2?})Fe ⁺³ S ⁻²	Cu, Fe—4; S—4	0,66
Валлерит	Cu ₂ Fe ₄ S ₇	Cu ⁺¹ Fe ^{+2,3?}	?	1,1
α-Халькозин	Cu ₂ S	Cu ⁺¹ (Cu ⁺²)S ⁻²	Cu—8; S—4	0,5
Ковеллин	CuS	Cu ⁺¹ (Cu ⁺²)S ₂ ⁻² S ⁻²	Cu—3,4; S—2,3	1
Пентландит	(Fe, Ni) ₉ S ₈	Fe ⁺² Ni ⁺² S ⁻²	Me—4,6; S—4,5	0,9
Миллерит	NiS	Ni ⁺² S ^{-2?}	Ni—5; S—5	1
Бравоит	NiFe[S ₂]	Ni ⁺³ Fe ⁺² S ₂ ⁻² S ⁻²	Me—6; S—6	1
Виоларит	(Ni, Fe, Co) ₃ S ₄	Ni ⁺³ Fe ⁺² S ₂ ⁻² S ⁻²	Me—4, 2; S—4	1,3
Полидимит	(Ni, Fe) ₃ S ₄	Ni ⁺³ S ₂ ⁻² S ⁻²	Me—4,6; S—4	1,3

При изменении концентрации кислорода и серы в процессе рудообразования железо, медь и никель образуют различные минеральные виды. Как отмечает Бетехтин (1953) и никель, и медь по сравнению с железом имеют большее химическое сродство с серой. Если рассматривать сродство этих элементов с кислородом, то получим в порядке убывания ряд Fe⁺²—Cu⁺¹—Ni⁺². В связи с этим железо уже при незначительной концентрации кислорода в сульфидном процессе образует окисел (магнетит), тогда как медь и особенно никель дают сульфиды (Коржинский, 1948; Григорьев, 1948; Бетехтин и др., 1953).

Н. В. Белов, рассматривая кристаллохимию сульфидов, показал, что в различных минералах железо, медь и сера находятся в разных валентных состояниях (см. табл. 28). Для серы этот вопрос подробно рассмотрен в известных работах А. Г. Бетехтина. Наличие в рудах различных природных образований железа, меди и никеля (окислы, сульфиды, силикаты, карбонаты), а также различные степени окисления этих элементов и серы в минералах используются нами, как и предыдущими исследователями (Бетехтин, Генкин, 1951; Елисеев и др., 1956, 1961), в качестве индикаторов среди минералообразования, указывающих на химизм процесса рудообразования (фиг. 8, 9).

Фиг. 9. Примерная схема последовательности гипогенного рудообразования Печенгских месторождений:

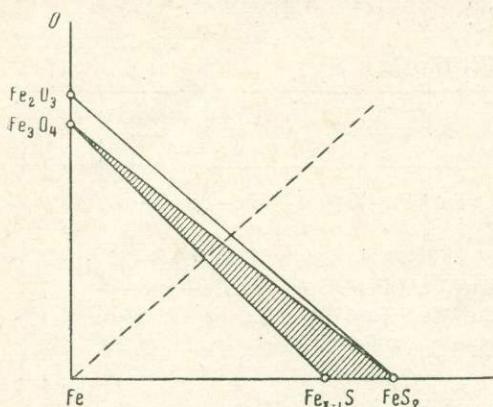
I — магнетит и другие окислы; 2 — пирит; 3 — пирротин; 4 — халькопирит; 5 — кубанит; 6 — пирротин, халькопирит, пентландит; 7 — кубанит, валлерит; 8 — миллерит; 9 — магнетит; 10 — валлерит, виоларит; II — халькопирит; 12 — галенит, сфалерит, никелин, халькозин; 13 — арсенопирит; а — концентрация Se; б — концентрация Te; в — относительное парциальное давление кислорода; г — относительное парциальное давление серы

Как уже отмечалось, процесс рудообразования медно-никелевых руд Кольского полуострова начался с образования окислов: железа — магнетита и титана и железа — ильменита. Этот процесс протекал при повышенной концентрации кислорода и низкой концентрации продуктов диссоциации H_2S . Вслед за образованием основной массы магнетита наступили условия, при которых стали выделяться ранние сульфиды; при этом концентрация кислорода снизилась, а серы, наоборот, увеличилась (см. фиг. 8, 9). Магнетит частично растворялся и замещался железо-содержащими сульфидами.

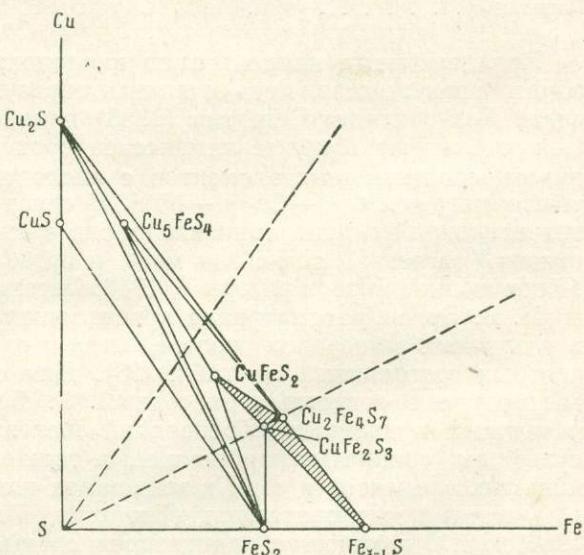
В начале формирования сульфидного парагенезиса выделилось незначительное количество пирита. Образование этого минерала, содержащего комплексный анион S_2^{2-} , свидетельствует о несколько повышенной степени окисления серы (Бетехтин,

1953). После пирита произошло массовое выпадение пирротина, пентландита и халькопирита, сопровождающихся кубанитом и валлеритом. Это свидетельствует об увеличении концентрации ионов S^{2-} . Однако из фиг. 10 видно, что выделение пирротина, образующегося вслед за пиритом, происходит при относительно низкой концентрации серы.

Из диаграммы состав — парагенезис в системе Cu—Fe—S (фиг. 11) также можно заключить, что парагенезис халькопирит + пирротин + кубанит + валлерит образуется при довольно низкой концентрации серы и меди (см. заштрихованное поле). У всех этих минералов отношение металла к сере составляет около единицы. При повышении концентрации меди в парагенезисе с халькопиритом и валлеритом должен совместно находиться борнит, а при повышении концентрации серы халькопирит и кубанит будут ассоциироваться с пиритом. Как уже отмечалось, у всех минералов рассмотренного парагенезиса анионом служит S^{2-} , то есть низшая степень окисления серы. В то же время уже в начале образования этого парагенезиса незначительная часть железа на-



Фиг. 10. Диаграмма состав — парагенезис в системе Fe—O—S



Фиг. 11. Диаграмма состав — парагенезис в системе Cu—Fe—S

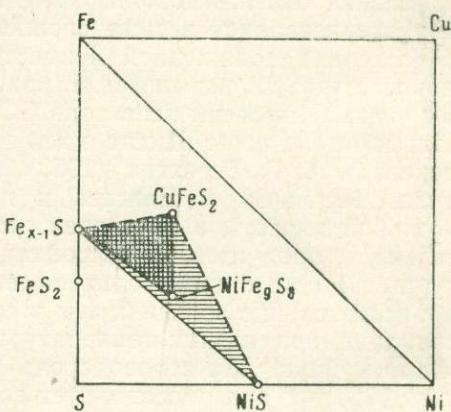
ходилась в виде окисного (Fe^{3+}), которая входила в пирротин, наряду с закисным железом. В наиболее поздних минералах этой ассоциации (халькопирите, кубаните, валлерните) роль Fe^{3+} увеличивается, и, кроме того, наряду с Cu^{1+} появляется Cu^{2+} , что характеризует некоторое повышение кислородного потенциала (потенциал ионизации $\text{Cu}_2 = 20,33$ эв больше $\text{Fe}_2 = 15,9$ эв).

Образованием следующей парагенетической ассоциации (третьей) начинается гидротермальный этап рудообразования (см. фиг. 8, 9). В мончегорских рудах образование этой минеральной ассоциации характеризуется более окислительными условиями, чем в печенгских, о чём свидетельствует появление магнетита и пирита.

По мере снижения температуры состав растворов изменялся в сторону общего снижения концентрации железа и CO_2 и повышения концентрации серы. В связи с этим из остаточных порций растворов в некоторых участках выпадали такие минералы, как миллерит (еще реже сфалерит, хлоантит и шмальтин). На диаграмме состав — парагенезис в системе $\text{Fe} — \text{Ni} — \text{Cu} — \text{S}$ различной штриховкой показаны парагенезисы, характеризующие начало и конец формирования рассматриваемой минеральной ассоциации (фиг. 12). Как указывают А. Г. Бетехтин и А. Д. Генкин (1951) и как видно из диаграммы, для образования миллерита требуется большая концентрация продуктов диссоциации H_2S , чем для выпадения пентландита. Интересно, что в Норильском месторождении миллерит ассоциируется с пиритом (Годлевский, Шумская, 1960), тогда как в месторождениях Кольского полуострова он наблюдался нами в ассоциации с поздними пирротином, халькопиритом, сфалеритом и хлоритом. Таким образом, возникновение миллерита в нашем случае происходило при относительно пониженной концентрации кислорода.

Как уже отмечалось, температуры образования рассматриваемой минеральной ассоциации не были высокими, чему на первый взгляд как будто противоречит наличие в халькопирите вrostков кубанита. В этой связи интересно замечание Н. В. Белова (1953), который считает, что кубанит может образовываться не только в результате распада твердого раствора CuFeS_2 , но и более простым путем. По его данным, при метасоматическом замещении пирротина выходящие из него ионы Fe^{2+} в присутствии свободного S^{2-} могут взаимодействовать с халькопиритом, образуя кубанит — CuFe_2S_3 .

Несколько позднее сформировалась следующая (четвертая) минеральная ассоциация, характеризующая новое изменение физико-химических условий рудоотложения. Слагающие ее минералы (см. фиг. 8, 9) могли выделяться только при высокой концентрации кислорода в рудообразующих растворах. Действительно, на диаграммах состав — парагенезис в системах $\text{Fe} — \text{S} — \text{O}$ (см. фиг. 10) видно, что парагенезис гематита и пирита возможен только при высокой концентрации кислородных ионов. Во всех сульфидных минералах рассматриваемой парагенетической ассоциации присутствует анион S^{2-} , а никель представлен



Фиг. 2. Диаграмма состав — парагенезис в системе $\text{Fe} — \text{Cu} — \text{Ni} — \text{S}$

не Ni^{2+} , как в минералах предыдущих ассоциаций, а Ni^{3+} , то есть имеет более высокую степень окисления (см. табл. 28). Интересно, что в мончегорских рудах окислительный потенциал растворов, сформировавших эту парагенетическую ассоциацию, был выше, чем в печенгских. В первых образовывался гематит, тогда как во вторых только магнетит.

Наиболее поздняя (пятая) парагенетическая минеральная ассоциация, с которой связано образование теллуридов, пользуется незначительным распространением. Наиболее ранними минералами в ней являются халькопирит, кубанит и пентландит; самыми поздними,— по-видимому, теллуриды, галенит, самородное золото, никелин, карбонаты и кварц. Большинство перечисленных минералов находится в неравновесных ассоциациях и метасоматически замещают друг друга. Что-либо определенное о химизме растворов, отложивших эту минеральную ассоциацию, сказать довольно трудно. Можно только отметить, что они характеризовались весьма сложным составом. Наряду, по-видимому, с несколько пониженной концентрацией серы и, вероятно, кислорода присутствовали повышенные концентрации CO_2 , теллура, селена и мышьяка. Не совсем ясна роль CO_2 при образовании поздних минеральных парагенезисов. Вместе с тем ее значение нельзя недооценивать. Как показали А. Г. Бетехтин (1953), а применительно к медно-никелевым рудам Мончи Н. А. Елисеев и др. (1956), повышение концентрации угольной кислоты в растворах понизит концентрацию H_2S , а следовательно, и продуктов ее диссоциации. То, что в поздних низкотемпературных стадиях происходит заметное увеличение концентрации CO_2 , объясняется еще большей, чем у серы, способностью углекислоты к диссоциации при низких температурах. Константа диссоциации угольной кислоты ниже, чем сероводорода (10^{-7} и 10^{-8} , соответственно — Бетехтин, 1953), и она диссоциирует гораздо интенсивнее, чем H_2S . Все это будет понижать концентрацию S^{2-} в растворах и создавать условия, благоприятные для образования теллуридов.

Таким образом, процесс рудообразования медно-никелевых руд Кольского полуострова был сложным и, вероятно, длительным. В ходе минералообразования происходило непрерывное изменение концентрации элементов в растворах. Отношение серы к кислороду постоянно менялось, причем процесс рудообразования, по-видимому, начинался при весьма низком значении отношения S/O , а к концу оно стало значительно более высоким (см. фиг. 8, 9). Необходимо оговориться, что приведенные на фиг. 8, 9 идеализированные схемы изменения парциальных давлений серы и кислорода являются весьма приближенными и не имеют численного масштаба. Составлены они лишь для того, чтобы показать, что режим серы и кислорода меняется в процессе образования даже одной минеральной ассоциации. Интересно, что в Мончегорских месторождениях процесс рудообразования характеризовался большей контрастностью, что выражалось в более резком изменении режима серы и кислорода.

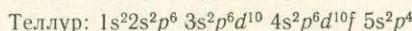
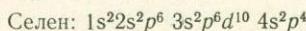
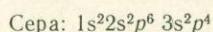
Теллур и особенно селен, являясь «аналогами» серы, имеют с последней близкие черты поведения в процессе минералообразования. В связи с этим в начале рудообразования, когда парциальное давление серы было весьма низким (первая минеральная ассоциация) и ее соединения не образовывались, селен и теллур также не накапливались. Когда парциальное давление серы резко увеличилось и началось выпадение основной массы сульфидов, селен и теллур концентрировались в этих минералах и именно к ним приурочено основное количество этих элементов, заключенных в рудах. Еще более резкое обогащение селеном отмечается для поздних минеральных ассоциаций гидротермального

этапа, что наиболее четко было показано нами на примере Мончегорских месторождений (Юшко-Захарова, 1961). Особенно типично оно для Норильска, где наибольшая концентрация (но не валовое количество) селена и теллура отвечает минералам, образовавшимся при низких температурах и довольно высоком значении потенциала серы и кислорода (борнит).

Таким образом, в общем процессе формирования медно-никелевых руд каждый из рассмотренных элементов занимает совершенно определенное место. Так, при дифференциации сульфидного расплава основная масса железа и никеля концентрировалась в раннюю стадию кристаллизации с образованием пирротино-пентландитовых жил с халькопиритом, в которые селен и теллур вошли в виде изоморфной примеси. В остаточном же расплаве накапливалась медь (кобальт, мышьяк и другие элементы), которая образовала халькопиритовые жилы, характеризующиеся повышенным содержанием селена и теллура. В гидротермальный этап минералообразования, неразрывно связанный с магматическим и, по-видимому, являющийся его непосредственным продолжением, селен и теллур концентрируются в максимальных количествах, вплоть до образования собственных минералов теллура.

ГЕОХИМИЯ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА В МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Как известно, поведение селена и теллура в земной коре в большой степени зависит от поведения серы. Все три элемента находятся в шестой группе периодической системы элементов и характеризуются близостью целого ряда свойств. Все они имеют одинаковое строение внешних электронных оболочек и состоят из следующих электронных групп:



Как видно из приведенных данных, последняя электронная группа имеет у всех по шесть электронов, что обуславливает металлоидные свойства этих элементов. В p -подгруппе у них находится по два неспаренных электрона, что определяет четную и одинаковую валентность. Число электронных оболочек увеличивается от серы к теллурю, причем у теллура в четвертом слое имеется незаполненная f -подгруппа. Появление новых электронных групп влечет изменение свойств рассматриваемых элементов (табл. 29).

Таблица 29

Некоторые физические константы серы, селена и теллура

Элемент	Порядковый номер	Атомный вес	Атомный радиус	Радиус ионов: (по Г. М. Бокию, 1953)	Ковалентный радиус (по Паулингу)	Электроотрицательность (по Поваренных, 1955; по Файфе, 1951)	Потенциал ионизации 6-го электрона (по Кей и Леби, 1949)
S	16	32,066	1,04	1,82 0,29	1,05	2,5 385	87,5
Se	34	78,96	1,16	1,93 0,69 0,35	1,14	2,4 355	81,9
T ₂	52	127,61	1,33	2,11 0,89 0,56	1,36	2,1 315	71,9

В ряду сера — селен — теллур наблюдается закономерное увеличение заряда атома, атомного веса, атомного, ионных и ковалентного радиусов и уменьшение энергии, необходимой на отрыв внешних электронов, в связи с чем снижаются потенциалы ионизации и электроотрицательность.

Как известно, сходство в строении внешних электронных оболочек определяет геохимическое сходство. На основании этого еще В. И. Вернадский в 1909 г., а позднее В. М. Гольдшмидт (1938), В. В. Щербина (1937) и Н. Д. Синдеева (1959) рассмотрели вопрос о совместном нахождении этих элементов в природе. Если обратиться к современным представлениям о химии серы, селена и теллура (Некрасов, 1960), то можно увидеть, что наряду с определенными чертами сходства у них имеются и довольно существенные отличия. Хотя между искусственными химическими соединениями серы, селена и теллура имеется почти полная аналогия, однотипные соединения этих элементов обладают различной устойчивостью. Селен и теллур, как и сера, наиболее энергично соединяются с фтором и хлором, причем галоидные соединения селена и особенно теллура устойчивее галоидных соединений серы. Если селен реагирует с газообразным водородом, то теллур с ним непосредственно не соединяется. Со многими металлами, в том числе и щелочными, селен и теллур образуют селениды и теллуриды.

Аналогично сероводороду, селен и теллур образуют селеноводород (H_2Se) и теллурводород (H_2Te). H_2S , H_2Se и H_2Te имеют примерно одинаковую растворимость в H_2O , причем растворы дают кислую реакцию. Вместе с тем наиболее важные свойства этих соединений, которые определяют их концентрацию в рудообразующих растворах и время отделения от них, заметно отличаются (табл. 30). Селеноводород H_2Se и теллурводород H_2Te сравнительно с сероводородом значительно менее устойчивы. Термический распад H_2Se с заметной скоростью идет уже при 150° , а H_2Te начинается уже при 0° .

Таким образом, водородные соединения этих элементов неустойчивы и легко разлагаются при нагревании, но особенно неустойчив H_2Te , который к тому же в ряду H_2S , H_2Se , H_2Te обладает наиболее восстановительными свойствами. Молекулы Se_2 и Te_2 подвергаются термической диссоциации гораздо интенсивнее, чем S_2 . Интересно, что некоторые из галоидных соединений теллура не разлагаются даже при довольно высоких температурах, соответствующих температурам их кипения, чем отличаются от серы и селена. Важно также, что галогениды типа TeG_4 (Г-анион в галогениде) способны образовывать соединения с галоидоводородными кислотами и особенно некоторыми их солями типа $TeG_4 \cdot 2MeG$, где Me — одновалентный металл. Даже весьма краткий обзор некоторых наиболее важных для геохимии рассматриваемых элементов свойств показывает, что наряду с общим сходством они имеют существенные различия.

Увеличение размеров атома, уменьшение электроотрицательности, потенциалов ионизации и ряда химических свойств селена и особенно теллура по сравнению с серой способствуют их некоторому накоплению относительно серы в поздних стадиях геологических процессов, что в ряде случаев приводит к обособлению селена и теллура в поздних низко-температурных гидротермальных стадиях, где они часто встречаются совместно с сульфосолями. Селен, как правило, входит

Таблица 30

Некоторые свойства H_2S , H_2Se , H_2Te
(по Б. В. Некрасову, 1960)

Соединение	Теплота образования, ккал/моль	Температура плавления, $^\circ C$	Температура кипения, $^\circ C$	Константа диссоциации
H_2S	5	-86	-60	$9 \cdot 10^{-8}$
H_2Se	-19	-66	-41	$1 \cdot 10^{-4}$
H_2Te	-34	-51	-2	$2 \cdot 10^{-3}$

изоморфно в решетки сульфидных минералов, и его самостоятельные минералы встречаются чрезвычайно редко; теллур, наоборот, предпочтительно образует собственные минералы, устанавливаемые в самых различных парагенезисах (Синдеева, 1959).

Изученные нами медно-никелевые месторождения генетически связаны с ультраосновными и основными породами, поэтому для понимания геохимии S, Se и Te в этом типе месторождений важно рассмотреть имеющиеся данные по их поведению в различных породах. Кларки серы, селена и теллура и среднее их содержание для различных разновидностей пород приведены в табл. 31, из которой видно, что уже в

Таблица 31

Среднее содержание серы, селена, теллура, меди и никеля для различных пород (г/т)
и кларки этих элементов

Элемент	Ультраосновные	Основные	Средние	Кислые	Кларк для земной коры	Автор
S	$3 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	А. П. Виноградов (1956)
Se	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$?	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$ (для изверженных пород)	Н. Д. Синдеева (1959)
Te	—	?	—	—	$1 \cdot 10^{-7}$	То же
Cu	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	А. П. Виноградов (1956)
Ni	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	То же

магматическую стадию намечается некоторая специфика поведения этих элементов. В частности, если содержание серы, а также меди и никеля от ультраосновных пород к кислым в общем уменьшается, то для селена такой зависимости, по имеющимся единичным данным, не наблюдается, а, наоборот, по данным Н. Д. Синдеевой (1959), имеет место даже некоторое увеличение его содержания в кислых породах.

Что касается теллура, то для него, учитывая большой размер атома и летучесть соединений, можно было бы ожидать преимущественного накопления в кислых разностях пород. Однако аналитических данных, подтверждающих это предположение, не имеется, а наличие у теллура еще не изученных сидерофильных свойств, на которые указывает Н. Д. Синдеева, может привести к его концентрации в основных и ультраосновных породах.

Большое значение для геохимической истории селена и теллура имеют их резко подчиненное распространение в земной коре по сравнению с серой. Весовые количества S:Se:Te (по Гольдшмидту) в земной коре относятся друг к другу, как 90 000:14:1. В связи с этим поведение селена и теллура особенно сильно зависит от поведения серы.

Изученные нами медно-никелевые месторождения являются в своей основе представителями собственно магматического типа, то есть самым первым звеном между магматическими породами и постмагматическими рудными образованиями, что, по-видимому, и определяет относительную простоту и кажущуюся на первый взгляд однообразность поведения селена и теллура. Вместе с тем, специфика поведения этих элементов, являющихся очень чувствительными к изменению режима серы — кислорода, температуры и давления, наглядно показывает, что процесс образования медно-никелевых руд был довольно сложным и весьма многообразным.

Непосредственным источником медно-никелевых руд являлись ультраосновные и основные породы, которые потенциально обогащены се-рой, медью и никелем по сравнению с кислыми и умеренно-кислыми изверженными породами.

В табл. 32 приведено содержание селена, теллура и серы в изверженных породах мончегорской интрузии, из чего видно, что концентрация селена и теллура здесь в 2—2,5 раза выше, чем кларковые для ультраосновных пород (см. табл. 31).

Таблица 32

Содержание селена, теллура и серы в изверженных породах мончегорской интрузии (в %)

Порода	Se	Te	S	Se/Te	S/Se	S/Te	Навеска (г)
Перидотит ..	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	0,32	1,5	10 666	16 000	100
Габбро-норит ..	$3 \cdot 10^{-5}$	Не обн.	—	—	—	—	95
Оливиновый пироксенит ..	Не обн.	»	0,15	—	—	—	100
Оливинит черный .. .	$2 \cdot 10^{-5}$	»	0,14	—	7 000	—	100

Сравнение этих данных с имеющимися в литературе данными по изверженным породам норильской интрузии¹ показывает, что в мончегорских изверженных породах содержание селена приблизительно в два раза выше, чем в норильских. Интересно, что в мончегорском перидотите обнаружено $2 \cdot 10^{-5}\%$ теллура. Это пока единственный случай, когда содержание теллура в изверженной породе превысило $n \cdot 10^{-6}\%$. В связи с этим отношение Se/Te для мончегорского перидотита очень низко и составляет всего около 1,5. Как видно из табл. 32, отношение серы к селену в мончегорских рудах колеблется в широких пределах; относительно теллура что-либо определенное сказать довольно трудно, так как один анализ, показавший $2 \cdot 10^{-5}\%$ Te, не может быть принят за основу.

Переходя к рассмотрению геохимических особенностей поведения селена и теллура непосредственно в процессе рудообразования, необходимо отметить, что селен и теллур могут быть отнесены к числу типоморфных элементов медно-никелевых руд. Концентрация в рудах селена по сравнению с безрудными материнскими породами поднимается в сотни и тысячи раз ($n \cdot 10^{-3}$, $n \cdot 10^{-2}$), то же можно сказать и о теллуре ($n \cdot 10^{-4}$, $n \cdot 10^{-3}$ и более), тогда как концентрация серы в рудах по сравнению с породами увеличивается во вкрашенных рудах обычно в десятки, а в массивных рудах в сотни раз. Это значит, что селен и особенно теллур накапливаются в рудах в гораздо большей степени, чем сера. На это же указывал М. Н. Годлевский (1959) для норильских руд.

Весовое отношение серы — селена — теллура составляет в мончегорских медно-никелевых рудах в среднем около 40 000 : 5 : 1, столько же — в печенгских, в норильских — около 30 000 : 4 : 1. Если сравнить эти отношения с данными В. М. Гольдшмидта по соотношению серы —

¹ Известно два анализа основных пород Норильского месторождения (Синдеева, 1959). Габбро — $1 \cdot 10^{-5}$ Se, не обн. Te, андезиновый габбро-диабаз — $1,5 \cdot 10^{-5}$ Se, не обн. — Te.

в медно-никелевых месторождениях

Тип руд	Содержание селена и теллура (в %)					
	Мончегорский			Печенг		
	Селен		Теллур		Се	
	от	до	от	до	от	до
Массивные	0,0010	0,0072	Следы	0,0015	0,0019	
Брекчевые	—	—	—	—	0,0001	
Вкрашенные						
богатые	0,0003	0,0028	Следы	0,0048	0,0002	
бедные	Следы	0,0008	»	0,0005	Следы	
Инъекционные	0,0010	0,0132	0,0001	0,0145	—	

селена — теллура для гипогенных месторождений, которое составляет 290 000:5:1, то содержание теллура и селена в нашем случае гораздо выше, чем серы.

В табл. 33 приведены пределы содержания селена и теллура в различных типах руд изученных месторождений. Из приведенных данных видно, что наибольшее содержание обоих элементов характерно для массивных сульфидных руд, затем следуют богатые вкрашенные и, наконец, бедные вкрашенные руды. Наиболее высокие концентрации селена и теллура в массивном типе руд отмечаются для Норильского месторождения. Содержания этих элементов в месторождениях Кольского полуострова довольно близки, причем в печенгских рудах несколько выше. Особняком стоят инъекционные (глубинное медное оруденение) руды Мончи, в которых среднее содержание селена равно, а теллура в три раза выше, чем в норильских рудах. Таким образом, содержание селена и теллура в разных типах медно-никелевых руд и в разных месторождениях различно и находится в прямой зависимости от количественного содержания сульфидов, а также, как будет показано в дальнейшем, от условий образования руд и преобладания в них тех или иных минеральных видов. Хотя особенности распределения и селена, и теллура в рудах одного месторождения довольно близки, в некоторых случаях наблюдаются существенные различия в их поведении.

Таблица 34

Среднее отношение селена к теллуру
для различных типов руд и месторождений

Тип руд	Месторождения		
	Мончегор- ские	Печенгские	Норильские
Массивные	9:1	6,5:1	5:1
Брекчевые	—	4:1	—
Вкрашенные			
богатые	2:1	5:1	4:1
бедные	5:1	2:1	2:1
Инъекционные	1,5:1	--	--

он ский	Норильский						
	лен	Теллур		Селен		Теллур	
		до	от	до	от	до	до
	0,0054	0,0003	0,0010	0,0008	0,0136	0,0002	0,0050
	0,0046	0,0001	0,0007	—	—	—	—
	0,0034	Следы	0,0009	0,0005	0,0026	0,0004	0,0004
	0,0012	0,0001	0,0007	0,0002	0,0004	< 0,0001	0,0003
	—	—	—	—	—	—	—

Так, например, богатые вкрашенные руды Мончегорского района по содержанию селена на массу руды несколько уступают жильным (массивным) рудам, тогда как концентрация теллура в них обычно более высокая и составляет в среднем 0,0007 %. Содержание селена в рудах обычно выше, чем теллура, однако в участках развития теллуридов содержание теллура близко, а иногда и выше, чем селена. В связи с этим отношение селена к теллну не остается постоянным (табл. 34).

Отношение Se/Te в массивных рудах во всех месторождениях наивысшее, затем следуют богатые вкрашенные руды и бедные вкрашенные руды. Наименьшее отношение Se/Te характерно для инъекционного оруденения Мончи (месторождение Ниттис-Кумужья-Травянная), где оно в среднем равно 1,5:1, а в некоторых случаях опускается до 1:14 и даже до 1:200. Обычно в этих случаях в рудах установлены минералы теллура. С этой точки зрения интересны довольно низкие отношения селена к теллну в бедных вкрашенных рудах Печенги и Норильска. В бедных вкрашенных рудах Печенги (Алларечинское месторождение) в самое последнее время установлены теллуриды. В норильских же бедных вкрашенных рудах теллуровой минерализации пока не обнаружено. Для норильских вкрашенных руд относительно повышенное содержание теллура по сравнению с селеном отмечалось ранее (Зайнуллин, 1960). Как уже указывалось, при наличии в рудах теллуридов отношение Se/Te становится весьма изменчивым, а в случаях, если они в рудах не устанавливаются, оно остается гораздо более постоянным. В этой связи можно привести колебания отношения Se/Te для различных месторождений, которое составляет: в мончегорских рудах от 50:1 до 1:2, а в более редких случаях до 1:14 и ниже; в печенгских от 46:1 до 1:1,5 и в норильских обычно от 10:1 до 2:1, то есть в мончегорских рудах отношение Se/Te изменяется в наибольшей степени.

Интересно, что в жильном оруденении рудника № 7 (Норильск) отношение Se/Te меняется от 17:1 до 1:1 и именно в этих рудах можно ожидать нахождения собственных минералов теллура. Характерно также, что средние значения отношения Se/Te для месторождений различных районов являются весьма постоянными и приблизительно равны 4:1. Точнее для Кольского полуострова 4,3:1, а для Норильска 3,7:1. Почти полное равенство средних отношений селена к теллну в медно-никелевых месторождениях различных районов еще раз подчеркивает большую геохимическую близость этих двух элементов. Некоторое снижение отношения Se/Te в норильских рудах, по-видимому, связано с

несколько отличными условиями формирования месторождений Балтийского щита и Сибирской платформы. Как уже отмечалось, содержание селена и теллура в руде в общем случае зависит от процентного содержания сульфидов. Однако интересен тот факт, что при пересчете анализов вкрапленных мончегорских руд на сульфидную массу (с учетом нерастворимого остатка) оказывается, что в сульфидной части вкрапленных руд концентрация селена и теллура выше, чем в сульфидах из массивных руд (табл. 35).

Таблица 35

Содержание селена и теллура в сульфидах из различных типов мончегорских руд (в %) с учетом нерастворимого остатка

Элемент	Тип руд		
	массивные	вкрапленные	
		богатые	бедные
Se	0,0010—0,0072	0,0038—0,0079	0,0021—0,0033
Te	Следы — 0,0015	0,0017—0,0060	—

Особенно хорошо заметно это для теллура. Можно предположить, что установленная закономерность связана со спецификой рудоотложения в массивных и вкрапленных медно-никелевых рудах. Вкрапленные руды с повышенным содержанием селена и теллура в сульфидной части образовались метасоматическим путем; жильные массивные — в результате кристаллизации в свободном пространстве.

В последнем случае диффузия элементов, вероятно, была значительно облегчена и сульфидами захвачено меньшее количество селена и теллура, чем при метасоматическом рудообразовании, когда миграция элементов-примесей затруднена. Селен и теллур, являясь весьма подвижными элементами, предпочтительно накапливались в рудах метасоматического происхождения. Причем обогащение теллуром в них было более значительным, в связи с чем можно сделать вывод, что теллур более подвижен, чем селен.

Специального опробования на содержание серы в изученных месторождениях не производилось, поэтому мы были лишены возможности систематически проследить зависимость между содержанием серы и концентрацией селена и теллура в рудах. В табл. 36 показано наиболее обычное содержание серы в различных типах руд месторождений Кольского полуострова, среднее содержание селена и теллура, а также отношения S/Se, S/Te.

Таблица 36

Отношение серы, селена и теллура в рудах месторождений Кольского полуострова

Тип руд	Печенга					Монча				
	S	Se	Te	S/Se	S/Te	S	Se	Te	S/Se	S/Te
Массивные . . .	31	0,0036	0,00057	8 600	52 000	29	0,0027	0,0004	10 000	70 000
Рудная брекчия .	17	0,0016	0,00035	10 000	57 000	—	—	—	—	—
Вкрапленные										
богатые . . .	14	0,0017	0,00035	8 200	40 000	13	0,0013	0,0007	10 000	20 000
бедные . . .	2,5	0,0004	0,00020	6 200	12 000	1,8	0,0005	0,0001	3 600	18 000

Отношения S/Se, S/Te, сильно меняются как в пределах одного месторождения, так и в различных месторождениях. Особенно наглядно видно снижение величины отношения S/Te от массивных руд к бедным вкрапленным в месторождениях Мончегорского района. Если в первых оно составляет около 70 000, то во вторых — приблизительно 18 000—20 000, то есть снижается почти в 3,5 раза. Из таблицы видно, что такая же закономерность имеет место в Печенгских месторождениях. От-

Таблица 37

Отношения S/Se и S/Te в рудах Норильского месторождения

Тип руд	S *	Se	Te	S/Se	S/Te
Массивные (жильные)	34	0,0031	0,0007	10 000	50 000
Вкрапленные (габбро-диабаз)					
контактовый	1,87	0,0010	0,0001	1 800	18 000
такситовый	1,82	0,0009	0,0002	2 000	9 000
никритовый	1,54	0,0007	0,0002	2 200	7 500

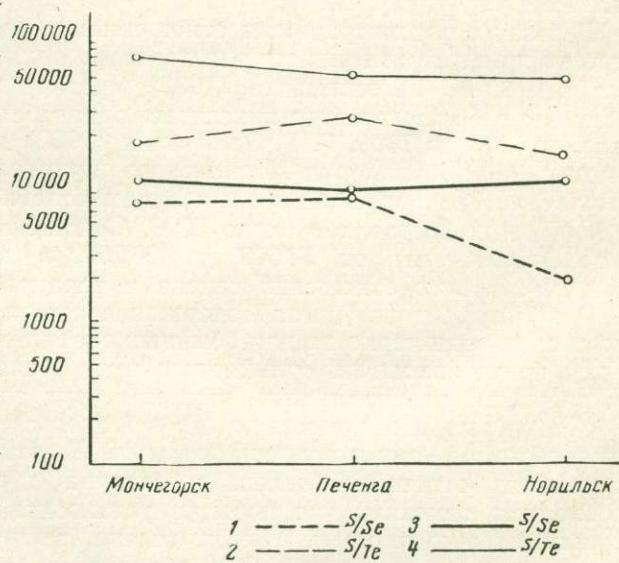
* По данным М. Н. Годлевского.

ношение S/Se также от массивных руд к вкрапленным (особенно бедным) в общем уменьшается, что опять же наиболее заметно проявлено в мончегорских рудах. Таким образом, еще раз подтверждается преимущественное накопление селена и особенно теллура в метасоматических рудах.

Что касается отношений S/Se и S/Te в норильских рудах, то они приведены в табл. 37 и весьма своеобразны.

Если отношение S/Se составляет около 10 000 и S/Te около 50 000 в массивных рудах и не отличается от аналогичных отношений для печенгских и мончегорских массивных руд, то отношение серы к селену и теллуру для вкрапленного оруденения довольно низкое.

На фиг. 13 изменение отношений S/Se и S/Te в массивных и вкрапленных рудах различных месторождений показано графически, откуда видно, что в Норильском месторождении линии, характеризующие оба отношения, заметно снижаются. Логарифмическая шкала не дает возможности представить себе это изменение количественно, а оно весьма велико — отношение S/Se в норильских вкрапленных рудах по сравнению с кольскими



Фиг. 13. Отношение S/Se и S/Te для вкрапленных (1, 2) и массивных (3, 4) руд

Среднее содержание селена и теллура в различных

Месторождения	Пирротин		Халькопирит		Пентландит	
	Se	Te	Se	Te	Se	Te
Мончегорские	0,0028	0,0002	0,0042	0,0003	0,0036	0,0008
Печенгские	0,0037	0,0005	0,0023	0,0004	0,0044	0,0011
Норильские	0,0073	0,0017	0,0076	0,0021	0,0080 (?)	0,0033
Садбери	0,0037	Не опр.	0,0070	Не опр.	0,0080 (?)	0,0050 (?)
Среднее в минерале	0,0044	0,0008	0,0053	0,0009	0,0061	0,0017

Примечание. Цифры по пириту, борниту и миллериту не могут считаться средними,

уменьшается примерно в пять раз, а отношение S/Te — почти в 30 раз. Изменение отношений S/Se и S/Te от массивных руд к вкрапленным в месторождениях Кольского полуострова мы объясняли условиями отложения руд (в полостях или метасоматически); относительно норильских руд в настоящее время еще нет достаточно данных для окончательного решения этого вопроса. Если сравнить отношения S/Se и S/Te в норильских массивных и вкрапленных рудах (см. табл. 37), то они в среднем ниже соответственно в четыре и два раза. Таким образом, норильские вкрапленные руды относительно серы более обогащены селеном, чем теллуром.

В связи с рассмотренными отношениями серы, селена и теллура интересно привести имеющиеся в литературе данные по этому вопросу. По данным В. М. Гольдшмидта (1938), среднее весовое отношение серы к селену в богатых медно-никелевых рудах близко к 6000, при колебаниях от 4400 до 7300. Г. Г. Зайнуллин (1960) дает в среднем такое же отношение S/Se для руд Норильского месторождения. По его данным, отношение S/Se во вкрапленных рудах колеблется от 7800 до 3000, а в массивных составляет около 5000. Отношение S/Te во вкрапленных рудах изменяется от 58 500 до 26 200, в массивных равно 36 900. При вычислении отношений селена и теллура во вкрапленных рудах Г. Г. Зайнуллин принимал содержание серы в них от 20,1 до 25,04 %, что скорее характерно не для обычных вкрапленных (Годлевский, 1959), а для почти сплошных сульфидных руд. В связи с этим приведенные им впервые для норильских никелевых руд значения отношений S/Se и S/Te не выявили существующих в Норильском месторождении закономерностей и являются ошибочными. В заключение рассмотрения корреляции отношений селена и теллура с различными элементами необходимо отметить, что попытка установить зависимость между содержанием в руде меди, никеля, селена, теллура не дала сколько-нибудь четких зависимостей. Это объясняется тем, что какая-то часть селена и теллура заключена в пирротине и что теллур образует собственные минералы. Вместе с тем, довольно часто наиболее высокие концентрации селена отвечают рудам с повышенным содержанием никеля и особенно меди.

Некоторые закономерности намечаются и в пространственном распределении селена и теллура. Так, например, в Норильском месторождении максимальное содержание селена часто отвечает центральным частям жил и висячemu боку, наиболее обогащенным халькопиритом и пентландитом. Повышенное содержание селена и теллура в висячем

сульфидных минералах медно-никелевых руд

Пирит		Кубанит		Борнит		Миллерит	
Se	Te	Se	Te	Se	Te	Se	Te
—	—	—	—	—	—	—	—
0,0008	0,0001	—	—	—	—	—	—
0,0001	0,0001	0,0098	0,0020	0,0125	0,0012	0,0005	0,0001
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—

так как базируются на незначительном количестве анализов.

боку жил отмечалось и Г. Г. Зайнуллиным. Им же указывалось, что от висячего бока к лежачему происходит закономерное снижение содержания, особенно селена, тогда как для теллура известны и обратные отношения. Наши исследования подтверждают его данные. В изученных нами разрезах максимальные концентрации теллура были приурочены к лежачему боку жилы, где отношение Se/Te снижается до 1 : 1. По данным М. Н. Годлевского (1959), с которыми вполне можно согласиться, такое поведение теллура может быть объяснено только наличием его собственных минералов.

При изучении Печенгских месторождений было установлено, что содержание селена и теллура с глубиной в общем несколько увеличивается. Такая же закономерность была отмечена Г. Г. Зайнуллиным для Норильского месторождения. Увеличение содержания селена и теллура с глубиной весьма характерно и для Мончегорских месторождений, в которых оно происходит как по большинству жил, так и по всему в целом. Однако нормальная вертикальная зональность не всегда наблюдается. Так, например, в изученных нами сечениях в Норильском месторождении (центральная часть месторождения Норильск-1) содержание селена с глубиной увеличивалось, а теллура, наоборот, несколько снижалось. Таким образом, увеличение содержания селена и теллура с глубиной является лишь общей тенденцией. Имеющиеся отклонения от этой закономерности в основном, по-видимому, связаны с иным качественным распределением сульфидов по разрезу, а также с минералогическим составом руд.

Поведение селена и теллура в медно-никелевых месторождениях в сильной степени зависит от минералогического состава руд. Степень концентрации этих элементов зависит не только от того, какой из сульфидов преобладает в рудах, но и от того, какая генерация того или иного минерала в них присутствует.

Прежде всего рассмотрим закономерности поведения селена и теллура в различных минералах медно-никелевых руд. В табл. 38 можно увидеть, что в месторождениях различных районов один и тот же минерал характеризуется неодинаковым содержанием как селена, так и теллура. Если рассматривать только главные минералы сульфидных руд, то наиболее часто повышенные концентрации селена и всегда теллура отвечают в среднем пентландиту¹. Затем идет халькопирит,

¹ В предыдущих работах наиболее высокое содержание отмечалось для халькопирита. Дополнительные исследования привели к выводу, что более высокое содержание селена и теллура отвечает пентландиту.

содержание селена в котором в некоторых случаях даже выше, чем в пентландите. Наиболее низкие показатели по селену и теллуро соотвествуют пирротину, однако, и здесь имеются исключения: например, пирротин из Печенгских месторождений (см. табл. 38). В общем случае главные минералы — носители селена и теллура могут быть расположены в порядке убывания концентрации селена и теллура в них в следующий ряд: пентландит-халькопирит-пирротин.

Таблица 39

Среднее отношение селена к теллуро в различных сульфидных минералах медно-никелевых руд

Месторождения	Пирротин	Халько- пирит	Пентлан- дит	Пирит	Кубанит	Борнит	Миллерит
Мончегорские . . .	14	13	4,5	—	—	—	—
Печенгские . . .	7	6	4	8	—	—	—
Норильские . . .	4,5	3,5	2,5	—	5	10	5
Среднее . . .	8,5	7,5	4	—	—	—	—

В табл. 39 приведены отношения Se/Te в различных минералах, откуда видно, что в ряду пентландит — халькопирит — пирротин во всех месторождениях независимо от величины концентрации этих элементов они увеличиваются. В среднем отношение Se/Te выражается в этом ряду 4—7,5—8,5. Увеличение отношения Se/Te свидетельствует об относительном накоплении в минерале селена по сравнению с теллуром. Следовательно, от пирротина к пентландиту происходит закономерное обогащение теллуром относительно селена.

В чем причина такого поведения селена и теллура, в настоящее время, при отсутствии экспериментальных данных, сказать довольно трудно. Можно лишь предполагать, что это связано со степенью сродства этих элементов (Ni, Cu, Fe) с серой, а следовательно, в какой-то мере с теллуром и особенно с селеном (аналоги серы). Так, в ряду понижения халькофильности мы имеем никель, медь, железо, то есть никель обладает наибольшим сродством с серой (селеном, теллуром), железо — наименьшим.

Сделанное предположение отчасти подтверждается данными Н. Д. Синдеевой, выведенной на основании анализа природных парагенетических ассоциаций минералов селена возрастающий ряд преимущественной связи с селеном: Fe, Zn, Co, Ni, Cu, Hg, Bi, Ag, Pb, в котором железо обладает наименьшим сродством с селеном.

Выденный нами ряд возрастающего сродства с селеном и теллуром для главных рудных минералов медно-никелевых руд совпадает с рядом понижения степени электроотрицательности в них катионов: Fe^{+2} — 185, Cu^{+1} — 177, Cu^{+2} — 235, Ni^{+2} — 220, то есть в ряду пентландит — халькопирит — пирротин несколько убывает степень ковалентности соединений. По А. С. Поваренных (1955), степень ковалентности этих минералов может быть приблизительно выражена в процентах: 78 — пентландит, 75 — халькопирит и 70 — пирротин, откуда следует, что различие в типе связи у всех перечисленных минералов ничтожное, а у халькопирита и пентландита лежит в пределах ошибки. Поэтому указанный ряд сродства с селеном и теллуром не является строго выдержаным.

Если исходить из предположения, что весь селен и часть заключенного в сульфидах теллура изоморфно замещают серу, что в настоящее время почти не вызывает сомнения (Щербина, 1937; Синдеева, 1959; Зайнуллин, 1960, и др.), то интересно посмотреть, как изменяются координационные числа серы. В ряду пирротин — халькопирит — пентландит координационные числа составляют для пирротина 6, для халькопирита четыре и для пентландита четыре и пять (Machatschki, 1953), то есть они наименьшие и близки у халькопирита и пентландита и наибольшие у пирротина. Исходя из принципа плотнейшей упаковки атомов в кристалле (Бокий, 1953), можно сказать, что более легко будет замещаться сера, окруженная меньшим количеством атомов металла. Кказанному можно добавить, что в ряду пентландит — халькопирит — пирротин происходит закономерное увеличение атомного отношения S/Me (0,9—1,0—1,1—1,2 — соответственно).

Как указывает Г. Г. Зайнуллин (1960), специального изучения за-служивает вопрос о возможности избирательного замещения тяжелых изотопов серы селеном и частично теллуром. Он впервые обратил внимание, что в более поздних и низкотемпературных минералах Норильского района накапливается тяжелый изотоп серы (S^{34}) и увеличивается содержание селена и теллура. Если воспользоваться данными А. П. Виноградова и др. (1957), определивших изотопный состав серы и отношение S^{32}/S^{34} для минералов медно-никелевых месторождений, то можно убедиться в отсутствии прямой зависимости между отношением S^{32}/S^{34} и содержанием селена и теллура в печенгских рудах (табл. 40). В этих месторождениях имеет место как раз обратная кар-

Таблица 40

Влияние изменения отношения S^{32}/S^{34} в минералах на концентрацию селена и теллура (в g/m^3) *

Месторождения	Пирротин			Халькопирит		
	S^{32}/S^{34}	Se	Te	S^{32}/S^{34}	Se	Te
Мончегорские	22,140	28	2	Не опр.	42	3
Печенгские	22,156	37	5	22,136	23	4
Норильские	22,132	73	17	22,121	76	21

* По А. П. Виноградову (Виноградов и др., 1957).

тина — увеличение содержания изотопа S^{34} сопровождается уменьшением концентрации селена и теллура. Таким образом, в настоящее время вопрос о соотношении изотопического состава серы и концентраций интересующих нас элементов не может быть решен однозначно и требует привлечения материала по другим генетическим типам месторождений.

В связи с этим интересно проследить средние весовые отношения S/Se и S/Te в рассматриваемых минералах — носителях селена и теллура. Проследим это на примере Печенгских месторождений (табл. 41).

Отношения S/Se и S/Te закономерно снижаются от пирротина к пентландиту, то есть в ряду пентландит — халькопирит — пирротин происходит уменьшение концентрации селена и, как уже отмечалось (см. табл. 38), особенно теллура относительно серы. Это, в свою очередь, может быть связано с тем, что в основной своей массе пентландит и в еще большей степени халькопирит, вероятно, являются минералами более поздними, чем пирротин. Селен и теллур, обладающие

Таблица 41

**Отношения S/Se и S/Te в халькопирите, пентландите и пирротине
из месторождений Печенгского района**

№ пп	Содержание, %			S/Se($\times 10^{-4}$)	S/Te($\times 10^{-5}$)
	Se	Te	S		
Халькопирит					
1	0,0041	0,0003	35,01	0,8	1,2
2	0,0034	0,0002	32,36	0,9	1,6
3	0,0040	0,0006	33,78	0,8	0,5
4	0,0044	0,0006	32,55	0,7	0,5
5	0,0050	0,0010	32,29	0,6	0,3
6	0,0046	0,0010	34,31	0,7	0,3
7	0,0040	0,0010	34,31	0,8	0,3
Среднее			0,7	0,6	
Пентландит					
1	0,0026	0,0002	31,38	1,2	1,5
2	0,0030	>0,0001	33,47	1,1	—
3	0,0040	0,0004	34,14	0,8	0,8
4	0,0039	0,0012	26,50	0,6	0,02
5	0,0058	0,0006	26,43	0,4	0,4
6	0,0200	0,0030	29,54	0,1	0,09
7	0,0089	0,0016	31,50	0,3	0,2
8	0,0048	0,0010	32,20	0,6	0,3
Среднее			0,6	0,5	
Пирротин					
1	0,0032	0,0003	32,83	1,0	1,1
2	0,0030	0,0003	35,68	1,1	1,2
3	0,0036	0,0003	33,03	0,9	1,1
4	0,0022	0,0003	31,94	1,4	1,0
5	0,0034	0,0003	34,76	1,0	1,1
6	0,0020	0,0002	39,83	1,9	1,9
7	0,0018	0,0002	30,88	1,7	1,5
8	0,0034	0,0008	34,46	1,0	0,4
9	0,0038	0,0006	26,38	0,7	0,4
10	0,0036	0,0002	32,50	0,9	1,6
11	0,0032	0,0007	27,22	0,8	0,4
12	0,0034	0,0002	24,25	0,7	1,2
13	0,0040	0,0008	23,23	0,5	0,2
14	0,0066	0,0006	37,21	0,5	0,6
15	0,0034	0,0004	31,42	0,9	0,8
16	0,0089	0,0014	35,85	0,4	0,2
17	0,0045	0,0006	34,68	0,7	0,6
18	0,0036	0,0007	34,40	0,9	0,5
19	0,0052	0,0008	37,72	0,7	0,5
20	0,0076	0,0008	32,80	0,4	0,4
21	0,0080	0,0010	27,88	0,3	0,3
22	0,0012	0,0004	37,30	3,1	0,9
23	0,0046	0,0004	35,28	0,7	0,8
24	0,0046	0,0006	37,28	0,8	0,6
25	0,0085	0,0004	38,18	0,4	0,9
Среднее			0,8	0,7	

большой миграционной подвижностью, чем сера, при прочих равных условиях должны накапливаться в более поздних производных рудообразования, что мы и имеем во всех изученных месторождениях.

Необходимо отметить, что минералы, подвергшиеся в поздние стадии гипогенному изменению, вероятно, отличаются от неизменных по содержанию селена и теллура. Так, например, «матовый» халькопирит, образовавшийся в результате динамометаморфизма в мончегорских рудах, содержит несколько более низкие концентрации селена и теллура (в среднем 0,0027% — пять анализов), чем неизмененные разности этого минерала, что связано с известным явлением самоочистки минералов при их перекристаллизации.

Мы не склонны считать, что указанные закономерности в распределении селена и теллура в главных сульфидных минералах медно-никелевых руд обусловлены только кристалло-химическими и химическими особенностями последних. Однако они, по-видимому, влияют на концентрацию селена и теллура в немалой степени. Об этом, в частности, свидетельствуют величины отношений S/Se и S/Te в различных сульфидах (см. табл. 41). В пирротине, характеризующемся шестерной координацией серы, они наибольшие, в пентландите (координация серы четыре и пять) — наименьшие, а в халькопирите, обладающем четверной координацией серы, — промежуточные. Из этого можно заключить, что наиболее благоприятной для изоморфизма серы с селеном и теллуром, по-видимому, является координация четыре и пять, тогда как шестерная, вероятно, его затрудняет. В этом еще раз убеждает сводка данных по содержанию селена и теллура в сульфидах из различных генетических типов месторождений (табл. 42). Из приведенных в ней

Таблица 42

Содержание селена и теллура в сульфидах из различных генетических типов месторождений (в %)

Тип	Месторождения	Халькопирит		Пирротин	
		Se	Te	Se	Te
Магнетитовый	Кусинское *	0,0053	0,0008	0,0033	Следы
Кварцево-касситеритовый	Букука *	0,0012	Не обн.	0,0013	0,0053
Халькопирито-мolibденитовый	Армения *	0,003—0,010	0,00009— —0,00310	—	—
Касситерито-силикатный	Яна-Адычанский район **	0,0004— 0,0032	Не обн. 0,0081	Не обн. 0,001	Не обн. 0,003
Колчеданный	Сибай *	0,002	Не опр.	—	—
	Болиден ***	0,07—0,14	»	0,002—0,007	Не опр.
	Акулла ***	0,02—0,04	»	0,006	»
	Ревлиден ***	0,001	»	0,001	»
	Лавер ***	0,03	»	0,001	»
	Адак ***	0,21	»	0,001	»
Кварцево-золото-сульфидный	Кировское *	0,0008— 0,0030	0,0008— 0,0016	—	—
Полиметаллический	Рудный Алтай ****	Не обн. —0,044	Следы —0,01	—	—

* по Н. Д. Синдеевой, 1959;

** по В. Б. Иванову, 1961;

*** С. Бергенфельд, (Bergenfelt, 1953)

**** А. А. Гармаш, 1960_{1,2}

данных видно, что во всех случаях при совместном выпадении халькопирита и пирротина в первом концентрации селена и теллура выше и иногда весьма значительно (месторождения Швеции).

Как уже отмечалось, различные генерации одного и того же минерала отличаются по содержанию селена и теллура. Было также показано, что зависимость концентрации селена и теллура от времени образования минерала, по-видимому, не всегда одинаково четкая. Более подробно факторы, определяющие концентрацию селена и теллура в рудах и минералах, будут рассмотрены несколько позднее, здесь же еще раз подчеркнем, что в наиболее общем случае концентрация селена и теллура увеличивается в генерациях минералов, образовавшихся в конце рудного процесса. Так, на примере мончегорских месторождений нами было показано, что руды, сложенные поздними генерациями халькопирита, заключают в себе гораздо более высокие концентрации селена и теллура (Юшко-Захарова, 1961). Аналогичная картина установлена в Норильске Г. Г. Зайнуллиным (1960) и подтверждена нашими исследованиями.

Нам осталось рассмотреть поведение селена и теллура в других, менее распространенных медно-никелевых минералах — носителях селена и теллура, а именно в борните, кубаните, миллерите и пирите. Степень концентрации селена и теллура в этих минералах не может непосредственно сравниваться с только что охарактеризованными минералами, так как последние сформировались в иных физико-химических условиях и почти все в конце гидротермального этапа минерализации. Однако в норильских рудах некоторые из них (борнит, кубанит, миллерит) кристаллизовались совместно с халькопиритом, и поэтому их можно с ним сопоставлять.

Прежде всего обращает внимание отмеченное Г. Г. Зайнуллиным (1960) высокое содержание теллура и очень высокое селена в борните. Из приводимых этим исследователем данных можно заключить, что концентрации рассматриваемых элементов в борните почти такие же, как в позднем халькопирите (табл. 43).

Таблица 43

Среднее содержание (в %) селена и теллура
в борните и позднем халькопирите Норильского месторождения
(по Г. Г. Зайнуллину, 1960)

Минерал	Se	Te	Se/Te
Борнит	0,0125	0,0012	10
Халькопирит-II . . .	0,0105	0,0022	4,5

Других определений селена и теллура в борните в литературе не приводится, поэтому трудно судить, является ли такое содержание (Se, Te) исключением или обычно. Борнит отличается от халькопирита незначительно. Координация серы в нем, так же как и в халькопирите, равна четырем, сера представлена той же низшей степенью окисления (S^{-2}), к тому же атомное отношение серы к металлу у борнита гораздо ниже. Все это дает основание предположить, что борнит, аналогично халькопириту, является минералом, благоприятным для захвата селена и теллура. Анализ борнита из медно-молибденового месторождения Дастакерт (Синдеева, 1959) выявил также высокое содержание селена и теллура (0,0066, 0,0040% соответственно). То же, по-видимому, можно

сказать относительно кубанита, который еще более схож с халькопиритом по химическому составу. Поэтому неудивительно, что кубанит также имеет повышенные концентрации селена и теллура (см. табл. 38).

Несколько неожиданным оказался тот факт, что в миллерите обнаружено лишь очень низкое содержание и селена, и теллура (0,0005 и 0,0001% соответственно). Единственным объяснением этого могла бы служить обедненность рудообразующих растворов селеном и теллуром, из которых образовался миллерит.

Вообще же миллерит образовался из поздних порций растворов и с этой точки зрения является минералом, благоприятным для концентрации селена и теллура. В настоящее время еще рано говорить о закономерностях распространения селена и теллура в миллерите, так как имеется всего два определения Se и Te в этом минерале (Зайнуллин, 1960). Возможно, что здесь сыграли роль условия образования этого миллерита, образец которого был представлен игольчатыми выделениями, образовавшимися за счет переотложения никеля, заключенного ранее в пентландите. К тому же надо учесть, что миллерит в норильских рудах кристаллизовался позднее халькопирита, который, по-видимому, захватил основную массу селена и теллура из растворов, и они могли оказаться обедненными этими элементами в момент выделения миллерита.

Наиболее низкое содержание селена и теллура установлено в пирите (см. табл. 38). Этого и следовало ожидать, так как и в Печенге, и в Норильске анализу подвергались лишь пириты, являющиеся самыми поздними минералами, образовавшимися в то время, когда процесс рудообразования был уже завершен. Можно думать, что ранние пириты из медно-никелевых руд (III генерации) содержат гораздо более высокие концентрации селена и теллура. На это указывает, прежде всего, то, что в проанализированных пиритах селен и теллур все же обнаружены, тогда как обычно такие (послерудные) пириты лишены элементов примесей. Кроме того, известно, что ранние генерации пиритов из колчеданных и колчеданно-полиметаллических месторождений заметно обогащены этими элементами (Синдеева, 1959; Гармаш, 1960).

Несмотря на то, что закономерности поведения селена и теллура в медно-никелевых рудах довольно близки, форма их нахождения в рудах в ряде случаев различна. Селен и теллур, являясь химически очень близкими элементами, вместе с тем ведут себя в процессах рудообразования несколько различно: теллур гораздо легче образует собственные минералы, чем селен. Указанное отличие этих элементов отмечалось исследователями геохимии селена и теллура. Действительно, если обратиться к табл. 29, можно увидеть, что в ряду сера — селен — теллур крайние члены имеют наибольшие различия в строении атома, с чем и связаны различный объем их ионов и отличие всех энергетических показателей. Этим и определяется гораздо большая индивидуальность теллура в процессах сульфидного рудообразования. Если селен, более сходный с серой, чем теллур, образует собственные минералы только в весьма специфических условиях, то минералы теллура встречаются часто.

Изученные руды являются прекрасным примером именно такого поведения селена и теллура. В них обнаружен целый ряд разнообразных теллуридов (теллуромисмутит, минералы группы мелонита, алтait, калаверит, сильванит, гессит и теллуриды платины и палладия), тогда как минералов селена обнаружено не было, несмотря на довольно высокие содержания этого элемента в рудах. То, что все минералы

теллура, встреченные в медно-никелевых рудах, являются теллуридами платины, палладия, золота, серебра, висмута, никеля и свинца, а не меди, вполне согласуется с рядом возрастающего «относительного сродства к теллуре», выведенного В. В. Щербиной: $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{Ni}-\text{Bi}-\text{Hg}-\text{Ag}-\text{Au}$. Как вытекает из теории кристаллохимической связи элементов в соединениях, катионы металлов, стремясь получить более энергетически выгодные направленные связи, стремятся соединиться с анионами, которые могут обеспечить такую связь. Сера, селен и теллур как раз и являются такими элементами, так как они имеют относительно большие размеры атомов и ионов и довольно низкое сродство с посторонними электронами, что обусловливает энергетическую невыгодность ионных связей и наличие у этих элементов связообразующих свойств (Лебедев, 1957).

Как видно из табл. 29, связообразующие свойства от серы к теллуре увеличиваются, поэтому наибольший выигрыш энергии должен происходить при соединении катионов металлов именно с теллуром. В связи с этим весьма примечательно, что золото, для которого не известно соединений с серой, охотно образует их с теллуром, что и было установлено в медно-никелевых рудах Мончегорского района. В самое последнее время в этих рудах были обнаружены теллуриды платины и палладия. На возможность обнаружения теллуридов платины указывала Н. Д. Синдеева еще в 1959 г. Нами отмечалось, что косвенным подтверждением правильности такого предположения является частый парагенезис платины и теллура (селена) в медно-никелевых рудах. Так, например, в месторождении Ниттис-Кумужья-Травянская (Мончегорск) наибольшее количество элементов группы платины и теллура (селена) отвечает глубинному медному оруденению. Такая же зависимость наблюдалась в Норильском месторождении. К тому же соединение состава PtTe_2 было синтезировано Гроневелд-Мейджер W. O. Groeneveld-Meijer (1955). Блестящим подтверждением этих предположений явилось установление в рудах Мончи минералов, определенных недавно А. Д. Генкиным и др. (1963), как теллуриды платины и палладия (майнерит, мончеллит, котульскит).

Как показали наши наблюдения, в Мончегорском месторождении наибольшим распространением пользуются теллуриды серебра — гессит; теллуриды золота — сильванит и калаверит распространены в значительно меньшей степени. Теллурид группы мелонита и теллурид свинца — алтант наиболее часто встречаются во вкрапленном оруденении, где они образуют мельчайшие выделения и прожилки. Более крупные выделения минерала группы мелонита установлены в глубинном медном оруденении месторождения Ниттис-Кумужья-Травянская. Отсутствие находок минералов селена в рудах медно-никелевых месторождений, по-видимому, объясняется тем, что обычно, если в месторождениях имеется достаточное количество серы, селен, несмотря на более или менее заметные концентрации, самостоятельных минералов не образует, а входит изоморфно в решетку сульфидов, рассеиваясь таким образом, в их массе. Преимущественное вхождение селена в виде изоморфной примеси в сульфидные минералы принято объяснять близостью ионных радиусов двухвалентных отрицательных селена ($1,93 \text{ \AA}$) и серы ($1,82 \text{ \AA}$) и их энергетическим сходством.

Изоморфизм селена и серы был доказан экспериментами И. В. Ирли (Earley, 1950) и Н. Д. Синдеевой и А. А. Годовиковым (1959), в результате которых была получена серия промежуточных соединений между клаустолитом PbSe и галенитом PbS . Однако это не значит, что в медно-никелевых рудах селениды не могут быть встречены. Что касается

изоморфизма серы и теллура, то вопрос здесь обстоит гораздо сложнее. Несмотря на то, что кларк теллура в земной коре составляет всего $1 \cdot 10^{-6}$, он, как мы видели, имеет значительную тенденцию к образованию собственных минералов. Причем, как правило, минералы теллура обнаруживаются в медно-никелевых рудах Кольского полуострова при содержании более 0,001% Te на руду, тогда как в Норильске такое содержание не сопровождается появлением теллуридов. Отрицать наличие изоморфизма теллура в сульфидах нет оснований, особенно в условиях высокотемпературного рудообразования, когда изоморфные замещения между элементами, как известно, значительно облегчены.

Большой интерес с этой точки зрения представляют опыты Н. Д. Синдеевой и А. А. Годовикова (1959) по изоморфизму серы и теллура, которые хотя и подтвердили ограниченность изоморфизма этих элементов, особенно при низких концентрациях теллура, но в то же время доказали его возможность. К сожалению, экспериментальные данные по изоморфной емкости различных минералов в отношении теллура отсутствуют, поэтому трудно определить, какая его часть входит в минералы в виде изоморфной примеси, а какая приходится на долю собственно минералов. Можно лишь предположить, исходя из микроскопического изучения руд, что изоморфизм серы и теллура при образовании медно-никелевых руд ограничивается ничтожной примесью теллура, составляющей в большинстве случаев десятитысячные и тысячные доли процента. К этому необходимо добавить, что теллуриды обнаружены нами лишь в двух медно-никелевых месторождениях из девяти изученных. Из этого, конечно, не следует, что теллуриды в рудах остальных месторождений отсутствуют. Возможно, они есть и в других месторождениях; косвенным указанием на это, кроме величины концентрации элементов в рудах, является непостоянство отношений S/Te и Se/Te. Так, можно думать, что вероятность нахождения теллуридов является наибольшей в рудах, в которых отношения S/Te ниже 3000—2000, а Se/Te менее или около 2:1.

Наиболее сложными и практически совершенно не изученными являются закономерности поведения селена и теллура в различных физико-химических условиях минералообразования. Вместе с тем без анализа этих закономерностей невозможно выяснить причины, определяющие геохимические особенности рассматриваемых элементов, наметить оптимальные физико-химические условия, способствующие их накоплению в рудах. Ниже сделана попытка рассмотреть эти вопросы, причем ее необходимо принимать как первый опыт, не дающий еще количественной оценки наблюдаемых явлений. Как неоднократно отмечалось, селен и теллур в химическом отношении довольно близки к сере, поэтому, используя изменения в режиме серы — кислорода в ходе процесса рудообразования, можно ориентировочно установить условия, благоприятные для их концентрации. Процесс образования медно-никелевых месторождений начался в условиях высокого парциального давления кислорода и высоких температур, достигавших около 600—700° (падение твердого раствора магнетит + ильменит). При таких высоких температурах парциальное давление продуктов диссоциации H_2S должно быть весьма низким (Бетехтин, 1953). Из табл. 30 видно, что температура термической диссоциации H_2Se и H_2Te ниже, чем H_2S , поэтому селен и теллур, по-видимому, находились в атомарном состоянии и не вступали в реакции. На фиг. 8, 9 представлены схематические графики, на которых показаны примерные условия парциального давления продуктов диссоциации H_2S и кислорода в процессе рудообразования, и на них нанесены наиболее обычные концентрации селена и теллура,

отвечающие определенным потенциалам кислорода и серы. Из этих графиков, видно, что в Печенгском и в Мончегорском месторождениях начальные стадии магматического этапа (поле 1) характеризуются наиболее низким парциальным давлением серы и самыми низкими концентрациями селена и теллура в кристаллизовавшихся в этот период минералах (магнетит).

При формировании второй минеральной ассоциации, образование которой происходило при более низких температурах (вероятно, от около 400—450 до 200°), чем первой, и высоком потенциале серы, но довольно низком — кислорода, селен и теллур уже являются характерными элементами рудообразования. В мончегорских рудах увеличение концентрации селена и теллура идет параллельно некоторому снижению парциального давления продуктов диссоциации H_2S , то же, но в меньшей степени, имеет место в рудах Печенги (фиг. 8 — поле, ограниченное точками 2—4, фиг. 9 — 2—5). В период образования третьей минеральной ассоциации (гидротермальный этап) в Печенге поведение селена и теллура аналогично второй минеральной ассоциации (магматический этап). В Мончегорских месторождениях в этот период парциальное давление кислорода весьма невыдержано и в общем не очень велико, тогда как концентрация продуктов диссоциации H_2S по мере образования минералов третьей минеральной ассоциации заметно увеличивается. Содержание теллура и селена в это время весьма значительное, в восемь—десять раз превышающее их концентрации, характерные для магматического этапа. Причем максимальные концентрации селена отвечают умеренному парциальному давлению продуктов диссоциации H_2S , то есть концу процесса формирования этой минеральной ассоциации. Как уже отмечалось, в начале образования третьей минеральной ассоциации рудообразующие растворы, вероятно, имели слабокислый характер и довольно высокие температуры. В этих условиях как H_2S , так и H_2Se и H_2Te (если принять, что последние находились в растворе) должны были быть слабо диссоциированными, так как не только концентрация S^{2-} и S_2^{2-} , но и концентрация продуктов диссоциации H_2Se и H_2Te обратно пропорциональна квадрату концентрации водородных ионов. При этом константы диссоциации H_2Se (K_1) и H_2Te (K_2) несравненно выше, чем K для H_2S ($K=10^{-8}$, $K_1=10^{-4}$, $K_2=10^{-3}$). Из этого следует, что в то время, как электролитическая диссоциация H_2S еще незначительна, H_2Se и особенно H_2Te будут гораздо более диссоциированы и их относительная концентрация в растворах сильно возрастет. По-видимому, в результате этого минералы, образовавшиеся в конце формирования третьей минеральной ассоциации, сильно обогащены селеном и теллуром.

В минералах четвертой минеральной ассоциации концентрация селена и теллура более низкая, чем в только что описанной, а парциальное давление кислорода в момент их образования было весьма высокое, особенно это относится к Мончегорскому месторождению (см. фиг. 8, 9). Во время выделения наиболее поздней и, вероятно, наиболее низкотемпературной пятой минеральной ассоциации в Печенгских месторождениях концентрация серы, как правило, была высокой¹, а кислорода — несколько пониженной. Увеличения содержания селена и теллура здесь не наблюдается (см. фиг. 9). Другая картина имеет место в мончегорских рудах (см. фиг. 8). В них концентрация селена и особенно теллура резко увеличивается, а концентрация S^{2-} , наоборот, заметно снижается; тогда как концентрация кислорода остается довольно высокой и,

¹ Исключение составляет Алларечинское месторождение.

кроме того, увеличивается парциальное давление CO_2 . Количество теллура в растворах становится настолько значительным, что начинают образовываться теллуриды.

Таким образом, повышение концентрации селена и теллура в медно-никелевых месторождениях в общем случае следует снижению парциального давления продуктов диссоциации H_2S . Интересно, что в сульфидообразующих растворах наибольшие концентрации селена и теллура отвечают условиям не очень высокого парциального давления серы и относительно повышенного парциального давления кислорода, когда отношение концентрации серы и кислорода приближается к единице или немного более, и наименьшие, когда это отношение много ниже единицы (см. фиг. 8, 9).

Рассмотренные выше закономерности в поведении селена и теллура характерны для медно-никелевых месторождений, но можно предположить, что и в других генетических типах сульфидных месторождений указанные условия должны быть наиболее благоприятными для концентрации селена и теллура. Действительно, как вытекает из данных, приведенных в работах Н. Д. Синдеевой (1959), наиболее высокие концентрации теллура, сопровождающиеся появлением собственно теллуровой минерализации, характерны для месторождений, поздние стадии рудообразования которых отличаются низким парциальным давлением серы и повышенным — кислорода, о чем свидетельствует ассоциация теллуридов с сульфосолями, самородными элементами, окислами железа, баритом, карбонатами и другими минералами. А. А. Гармаш (1960), изучавший распределение селена и теллура в Золотушинском колчеданно-полиметаллическом месторождении, установил прямую связь высоких концентраций селена и теллура с повышением кислородного потенциала растворов, что выразилось в появлении барита. Таким образом, повышение кислородного потенциала и снижение парциального давления серы в сульфидообразующих растворах оказывает решающее влияние на концентрацию теллура и селена в производных гидротермальных растворов. В некоторых случаях в благоприятных условиях собственные минералы образует даже селен. Хорошими примерами этому служат карбонатно-гематитовые жилы месторождения Пакахака в Боливии, кальцитовые жилы с гетитом месторождения Айзенберг (Германия) и другие месторождения (Синдеева, 1959). В связи с этой же тенденцией селена и теллура, вероятно, находится наиболее частое наличие их повышенных концентраций и минералов в самых близповерхностных месторождениях, какими, например, являются золото-теллуро-адуляровые месторождения, залегающие в третичных эфузивах Карпат (Трансильвания). Как известно, резкое обогащение рудообразующих растворов кислородом происходит именно в близповерхностных месторождениях. Следует вообще отметить, что образование максимальных концентраций селена и теллура, столь типичное для условий повышенной степени окисления гидротермальных сульфидных растворов, для восстановительных условий рудообразования не характерно. Возможно, это связано с тем, что гидролизуемость высших степеней окисления селена и теллура выше, чем низших (Щербина, 1949). Возможно также, что существенную роль играет различная способность серы, селена и теллура к окислению, поэтому пути их миграции могут резко расходиться.

Сравнение парагенетических ассоциаций теллуридов и селенидов в различных типах месторождений дает основание утверждать, что весьма часто селеновая и теллуровая минерализация проявлена в месторождениях, где рудообразование протекало в условиях кислых реакций.

Примерами являются те же золото-теллуро-адуляровые месторождения Карпат; Невское, олово-сelenидное рудопроявление — северо-восток СССР; серебро-сelenовое месторождение — Гуанахуато (Мексика). Для последнего, в частности, на повышенную кислотность растворов обратил внимание Д. С. Коржинский (1957).

Закономерная связь окислительно-восстановительных потенциалов растворов и pH среды хорошо известна (Щербина, 1949) и связана с тем, что режим кислотности и щелочности оказывает постоянное влияние на действие окислительно-восстановительных реакций. Как мы видим, в условиях повышенной кислотности растворов степень диссоциации H_2S заметно снижается и создаются благоприятные условия для образования собственно теллуровых, а иногда и сelenовых минералов. Аналогичным образом влияет на степень диссоциации H_2S увеличение концентрации H_2CO_3 в растворах, поэтому не случайно, что во многих случаях теллуриды и почти всегда сelenиды ассоциируются с карбонатами. На это можно возразить, что в данных условиях будет понижаться не только степень диссоциации H_2S , но и степень диссоциации H_2Se и H_2Te в растворах. Однако если сравнить константы диссоциации этих соединений ($K_{H_2S}=10^{-8}$, $K_{H_2Se}=10^{-4}$, $K=10^{-3}$), то можно увидеть, что у сelenа и теллура они несравненно выше и влияние кислотности среды скажется на степени их диссоциации в гораздо меньшей степени.

Необходимо обратить внимание еще на одно обстоятельство. Известно, что сelenовая и особенно теллуровая минерализация считается типичной для низкотемпературных месторождений, наиболее удаленных от активных магматических очагов. Рассматривая эту зависимость с точки зрения физико-химических условий рудообразования, можно убедиться, что это связано с увеличением кислотности растворов. Как указывает Д. С. Коржинский (1957), изменение кислотности идет параллельно понижению температуры, причем максимальная кислотность растворов в разных месторождениях приходится на разные температурные стадии. С удалением гидротерм от активных магматических очагов стадия максимальной кислотности приходится на все более низкие температурные условия.

В заключение необходимо отметить, что вопрос о форме нахождения сelenа и теллура в рудообразующих растворах, так же как и многих других элементов, совершенно не разработан. В своих рассуждениях мы по аналогии с серой условно приняли, что эти элементы находятся в виде H_2Se и H_2Te . Сelenоводород и теллурводород имеют примерно такую же растворимость в воде, как и H_2S , но значительно менее устойчивы. Поэтому при высоких температурах, когда сера уже будет подвергаться электролитической диссоциации, H_2Se и H_2Te будут разлагаться в результате термической диссоциации. Это подтверждается геологическими наблюдениями и, в частности, над рудами медно-никелевых месторождений. Другие данные о формах переноса сelenа и теллура в настоящее время отсутствуют.

Заканчивая рассмотрение закономерностей распространения сelenа и теллура в медно-никелевых месторождениях, можно заключить, что на них оказывают влияние не только химические и кристаллохимические особенности минералов, но и время и физико-химические условия рудообразования. Последние являются часто главными и определяют, по какому пути — концентрации или рассеяния — пойдут рассматриваемые нами элементы в процессе рудообразования.

Как мы выяснили из предыдущего материала, в различных медно-никелевых месторождениях (Кольский полуостров, Сибирская платформа, Канадский щит) концентрации сelenа и теллура в минералах

различны. В частности, в Норильске они несколько выше, чем в месторождениях Кольского полуострова (см. табл. 38). На Кольском полуострове же руды Печенгских и Мончегорских месторождений характеризуются весьма близкими концентрациями этих элементов. Разную степень обогащенности месторождения различных регионов селеном и теллуром трудно связать с локальными изменениями физико-химических условий минералообразования, тем более, что они во всех случаях довольно близки. Причина такого различия, по-видимому, кроется в первичной обогащенности или обедненности рудообразующих расплавов — растворов селеном и теллуром. Это же, в свою очередь, зависит от особенностей формирования изверженных пород и месторождений.

Как указывают Г. В. Холмов (1958) и М. Н. Годлевский (1959), никеленосные интрузии и оруденение в целом в Норильском районе формировались в более спокойных тектонических условиях и на меньших глубинах, чем интрузии и месторождения на Кольском полуострове. Можно думать, что именно эти причины привели к общей обогащенности селеном и теллуром Норильского месторождения по сравнению с месторождениями Мончегорского и особенно Печенгского районов.

Если учесть, что селен и теллур являются одними из наиболее летучих элементов и обладают довольно высокой миграционной способностью, то можно ожидать, что для их концентрации в рудах будут благоприятны спокойные тектонические условия и относительно более быстрая кристаллизация руд, что как раз и должно иметь место в близповерхностных месторождениях, формировавшихся в платформенных условиях. Таким месторождением и является Норильск.

Как уже отмечалось, в медно-никелевых месторождениях наиболее высокое содержание селена и теллура часто отвечает существенно медным рудам. Если теперь сравнить, как ведет себя медь в различных месторождениях, то можно убедиться, что в медно-никелевых месторождениях, формировавшихся в платформенных условиях, ее содержание в рудах в общем выше, чем в аналогичных месторождениях складчатых зон, то есть и в региональном масштабе намечается некоторая корреляция между медью, селеном и теллуром, причины которой еще пока не ясны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе подведен итог многолетним исследованиям, проведенным автором на медно-никелевых месторождениях СССР, связанных с ультраосновными и основными породами. Работа проводилась с целью выявления закономерностей распространения в месторождениях селена и теллура. Были изучены руды Мончегорского и Печенгского районов и дополнительно обследованы месторождения Норильска. Все месторождения изучались по одной схеме: производилось опробование различных типов руд и участков месторождений, сопровождаемое минералогическими исследованиями и химическими определениями селена и теллура в рудах и минералах, с целью установления пределов содержания и форм нахождения этих элементов.

Все проявления медно-никелевой минерализации имеют довольно простой и близкий минералогический состав, а также геохимические особенности. Однако при детальном микроскопическом исследовании автором установлен ряд малораспространенных минералов и новых минеральных видов, отражающих минералого-геохимическую специфику отдельных месторождений.

Селен и теллур обнаружены во всех изученных медно-никелевых месторождениях.

Концентрация селена в рудах обычно находится в пределах тысячных, теллура — десятитысячных долей процента, причем в норильских рудах концентрация селена и теллура в полтора—два раза выше, чем в аналогичных типах руд месторождений Кольского полуострова.

Содержание селена и теллура в рудах зависит от количественного проявления сульфидов и минералогического состава сульфидной минерализации. В связи с этим концентрация селена и теллура закономерно во всех месторождениях снижается от массивных сульфидных руд к бедным вкрапленным.

По-видимому, весь содержащийся в рудах селен и большая часть теллура входят в виде изоморфной примеси в сульфидные минералы, замещая в них серу. Кроме того, в мончегорских рудах в участках, характеризующихся наименьшим значением отношения Se/Te и повышенными концентрациями этих элементов, нами обнаружена собственно теллуровая минерализация. Представлена она такими минералами, как гессит, сильванит, алтант, калаверит, теллуромисмутит, а также минералами группы теллуридов никеля и теллуридами платины и платиноидов (майченерит, котульскит и мончеит). Минералы группы теллуридов никеля являются новыми минеральными видами, пока в литературе не описанными.

Аналогичное строение внешних электронных оболочек селена и теллура обуславливает близость их геохимических свойств, что, в частности, подтверждается весьма близким средним отношением Se/Te для месторождений различных районов. В то же время отношение S/Se и S/Te для различных месторождений и даже в пределах одного месторождения подвержено сильным изменениям. Интересно, что наиболее низкие значения S/Se и S/Te установлены во вкрашенных рудах Норильского месторождения, где в связи с этим можно ожидать обнаружение теллуридов.

Систематическое опробование Печенгских месторождений на глубину дало возможность выявить вертикальную зональность в распределении селена и теллура, содержание которых в рудах в общем с глубиной увеличивается. В настоящее время наличие такой зональности обнаружено и на других месторождениях.

Содержание примеси селена и теллура в различных сульфидных минералах и в одном и том же минерале неодинаково. Главные минералы — носители селена и теллура, в порядке снижения средней концентрации этих элементов наиболее часто становятся в такой ряд: пентландит — халькопирит — пирротин. Вместе с тем, в некоторых случаях наибольшие количества теллура и особенно селена содержатся в халькопирите. В этом же ряду происходит закономерное увеличение отношений S/Se, S/Te, а также Se/Te, то есть количество селена и теллура по сравнению с серой и концентрация теллура относительно селена уменьшаются. Анализ энергетических констант элементов и кристаллохимических особенностей минералов позволил установить, что в ряду пентландит — халькопирит — пирротин убывает сродство главного структурообразующего элемента с серой и что он является рядом несколько поникающейся степени ковалентности соединений. От пентландита к пирротину возрастают координационное число серы и атомное отношение серы к металлу в минералах. Таким образом, отмечается связь энергетических свойств элементов и кристаллохимических особенностей минералов с поведением селена и теллура.

Концентрация и характер распространения селена и теллура в рудах связаны не только с химическими и кристаллохимическими особенностями минералов-носителей. Они также находятся в непосредственной связи с физико-химическими условиями минералообразования, причем этот фактор подчас оказывает решающее влияние на степень концентрации селена и теллура в рудах. Различные возрастные генерации одного и того же минерала несут в себе различные количества этих элементов, причем поздние часто оказываются более обогащенными селеном и теллуром.

На основании наблюдений за взаимоотношениями различных равновесных минеральных ассоциаций, их парагенетического анализа и использования приемов геологической термометрии выявлены условия рудообразования изученных медно-никелевых руд и место селена и теллура в общей схеме минералообразования.

Микроскопическим изучением руд в месторождениях Кольского полуострова был обнаружен ряд неизвестных ранее минералов, важных для уточнения общего хода процесса рудообразования.

Рудный процесс протекал в два этапа — магматический и гидротермальный, в каждом из которых выделены характерные парагенетические минеральные ассоциации. В результате рассмотрения поведения серы, кислорода и углекислоты в процессе формирования каждой минеральной ассоциации установлена непосредственная связь между парциальным давлением этих элементов и поведением селена и теллура.

Повышенные концентрации селена и теллура в медно-никелевых месторождениях в общем случае отвечают снижению парциального давления продуктов диссоциации H_2S . Наибольшие концентрации селена и теллура в сульфидообразующих растворах отвечают невысокому парциальному давлению серы и относительно повышенному давлению кислорода, когда отношение серы к кислороду приближается к единице или составляет немного более. Наименьшие концентрации селена и теллура отвечают случаям, когда это отношение много ниже единицы. Сравнение физико-химический условий, благоприятных для накопления селена и теллура в медно-никелевых рудах, с данными по другим генетическим типам месторождений позволило подойти к выяснению некоторых общих геохимических особенностей этих элементов. В частности, выяснено, что закономерности, характерные для селена и теллура в медно-никелевых месторождениях, являются более общими и должны проявляться в различных типах сульфидных месторождений. Особенно большое влияние на поведение селена и теллура должны оказывать окислительно-восстановительные условия рудообразования и pH среды.

Наибольшая концентрация селена и теллура в гидротермальных рудах должна быть характерна для месторождений, минерализация в которых протекала с прогрессивным повышением потенциалов кислорода и CO_2 и понижением парциального давления серы, причем состав минералообразующих растворов должен иметь кислотный характер.

Выявленные геохимические закономерности легко связать с имеющимися геологическими наблюдениями как для медно-никелевых, так и для других типов месторождений. В частности, находит себе объяснение преобладающая концентрация селена и теллура в относительно близповерхностных месторождениях, частая максимальная их концентрация в низкотемпературных рудах и т. д.

Для изученных медно-никелевых месторождений различная степень обогащенности руд месторождений разных районов селеном и теллуром, по-видимому, связана именно с общегеологическими особенностями их формирования, обусловившими различные физико-химические условия минералообразования. Относительно повышенные концентрации селена и теллура в рудах Норильского месторождения по сравнению с Мончегорскими и Печенгскими, вероятно, связаны с более близповерхностными условиями образования первых и более спокойной тектонической обстановкой становления интрузий и формирования руд. Вместе с тем степень концентрации селена и теллура в рудах не может не находиться в связи с первичной обогащенностью магматических очагов этими элементами, что подтверждается сравнением отношений S/Se и S/Te в изверженных породах и связанных с ними рудах изученных месторождений.

Все сказанное находит себе подтверждение и непосредственно вытекает из особенностей строения атомов селена и теллура, в связи с чем может иметь общее значение.

ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н. В. Некоторые особенности кристаллохимии сульфидов.—В кн.: Вопросы петрографии и минералогии, т. 2. Изд-во АН СССР, 1953.
- Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолиздат, 1950.
- Бетехтин А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования.—В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. Изд-во АН СССР, 1953.
- Бетехтин А. Г., Генкин А. Д. Парагенетические ассоциации минералов в системах Fe—Ni—S и Fe—Ni—S—O.—Изв. АН СССР, серия геол., 1951, № 2.
- Билибин Ю. А. Металлогенические провинции и металлогенические эпохи. Госгеолтехиздат, 1955.
- Бокий Г. М. Введение в кристаллохимию. Изд. МГУ, 1953.
- Вернадский В. И. Очерки геохимии, изд. 4. ОНТИ, 1934.
- Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре — Геохимия, 1956, № 1.
- Виноградов А. П., Чупахин М. С., Гриненко В. А. Некоторые данные об изотопном составе серы сульфидов.—Геохимия, 1957, № 3.
- Гармаш А. А. Особенности распространения редких элементов в Золотушинском месторождении.—В кн.: Краткие сообщения по научно-исследовательским работам ИМГРЭ АН СССР за 1959 г., вып. 1. М., 1960.
- Гармаш А. А. Особенности распространения редких элементов в полиметаллических месторождениях Змеиногорского района Рудного Алтая.—Труды ИМГРЭ, 1960₂, вып. 4.
- Генкин А. Д. Некоторые особенности внутреннего строения зерен пирротина из медно-никелевых сульфидных месторождений.—Изв. АН СССР, серия геол., 1955, № 2.
- Генкин А. Д. Условия нахождения и особенности состава минералов платиновой группы в рудах Норильского месторождения.—Геология рудных месторождений, 1959, № 6.
- Генкин А. Д., Журавлев Н. Н., Смирнова Е. М. Новые минералы — мончейт (Pt, Pd), (Te, Bi) и котульскит Pd(Te, Bi) и состав майченерита. Записки Всес. мин. о-ва, 1963, 2 сер., ч. 92, вып. 1, стр. 33—51.
- Годлевский М. Н. Об особенностях развития траппового магматизма на северо-западе Сибирской платформы.—Докл. АН СССР, 1958, 123, № 2.
- Годлевский М. Н. К вопросу о генезисе сульфидных медно-никелевых месторождений на Сибирской платформе.—Геология рудных месторождений, 1959₁, № 6.
- Годлевский М. Н. Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. Госгеолтехиздат, 1959₂.
- Годлевский М. Н., Шумская Н. И. Халькопирит-миллеритовые руды месторождения Норильск-1.—Геология рудных месторождений, 1960, № 6.
- Годлевский Н. М. Металлогенические провинции медно-никелевого оруденения.—Сов. геология, 1961, № 3.
- Гольдшмидт В. М. К геохимии селена. Сборник статей по геохимии редких элементов. М.—Л., 1938.
- Горбунов Г. И. О закономерностях размещения сульфидных медно-никелевых месторождений в Печенгском районе (Кольский полуостров).—Геология рудных месторождений, 1959, № 1.
- Григорьев Д. П. Закономерности образования сульфидов меди в колчеданных месторождениях Среднего Урала.—Записки Всес. мин. о-ва, 1948, ч. 77, вып. 1.
- Грицаенко Г. С., Слудская Н. Н., Айдиньян Н. Х. Синтез и исследование вазисита и полидимита.—Записки Всес. мин. о-ва, 1953, ч. 32, вып. 2.
- Дэна Дн., Дэна Э. С. и др. Система минералогии. Т. 1, полуторум. ИЛ, 1951.

- Елисеев Н. А. Генезис сульфидных медно-никелевых месторождений.— Вестник Ленингр. ун-та, серия геол. и географ., 1958, № 24, вып. 4.
- Елисеев Н. А., Горбунов Г. И., Елисеев Э. Н., Масленников В. А., Уткин К. Н. Ультраосновные и основные интрузии Печенги. Изд-во АН СССР, 1961.
- Елисеев Н. А., Елисеев Э. Н., Козлов Е. К., Лялин П. В., Масленников В. А. Геология и рудные месторождения Мончегорского plutона. Изд-во АН СССР, 1956.
- Елисеев Э. Н. О составе и кристаллической структуре пентландита.— Записки Всес. мин. о-ва, 1955, ч. 84, вып. 1.
- Елисеев Э. Н. Минералогия и geoхимия сульфидных медно-никелевых месторождений.— Вестник Ленингр. ун-та, серия геол. и географ., 1958₁, № 24, вып. 4.
- Елисеев Э. Н. Исследование химического состава природных пирротинов.— Вестник Ленингр. ун-та, серия геол. и географ., 1958₂, № 6, вып. 1.
- Елисеев Э. Н. Геохимия главнейших сульфидных медно-никелевых провинций СССР. Проблемы геохимии, вып. 1. Изд. Львовск. ун-та, 1959.
- Зайнуллин Г. Г. Некоторые вопросы геохимии селена и теллура в медно-никелевых рудах Норильского района.— Геохимия, 1960, № 3.
- Зонтов Н. С. Геологическая структура жильного медно-никелевого месторождения Северного мыса горы Рудной (Норильский район).— Геология рудных месторождений, 1959, № 5.
- Иванов В. В. О гипогенном замещении минералов в касситерит-сульфидных рудах.— Геология рудных месторождений, 1960, № 4.
- Иванов В. В. Новые данные по geoхимии акцессорных элементов в касситерито-сульфидных рудах.— Труды ИМГРЭ, 1961, вып. 7.
- Ингерсон Э. Методы и проблемы геологической термометрии.— В кн.: Проблемы рудных месторождений. ИЛ, 1958.
- Искюль Е. В. К минералогии платины и палладия в норильских сульфидных рудах.— Докл. АН СССР, 1940, 27, № 3.
- Кей Дж., Леби Т. Справочник физика экспериментатора (перев. с 9 англ. изд.). ИЛ, 1949.
- Козлов Е. К. Геология никелевых рудопоявлений Кольского полуострова и перспективы развития сырьевой базы.— В кн.: Материалы совещания по вопросам интенсификации и усовершенствования добычи и технологии переработки медно-никелевых руд. Профиздат, 1957.
- Козлов Е. К. Закономерности размещения сульфидных медно-никелевых месторождений на территории Кольского полуострова.— В кн.: Металлогения докембрийских щитов и древних подвижных зон. Докл. II Всес. сессии по законом размещ. полезн.ископаемых и прогн. металлогеническим картам, Изд-во АН УССР, Киев, ч. 1, 1960.
- Коржинский Д. С. Петрология Туринских скарновых месторождений меди.— Труды ИГН АН СССР, серия рудн. местор., 1948, вып. 68, № 10.
- Коржинский Д. С. Режим кислотности послемагматических растворов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 12.
- Котульский В. К. Современное состояние вопроса о генезисе медно-никелевых сульфидных месторождений.— Сов. геология, 1948, № 29.
- Лебедев В. И. Основы энергетического анализа geoхимических процессов.— Изд. Ленингр. ун-та, 1957.
- Лингрен В. Минеральные месторождения, вып. III. ОНТИ НКТП СССР, 1935.
- Масленников В. А. Рудные бластомилониты в сульфидных жилах Монче-Тунды.— В кн.: Ультраосновные и основные интрузии и сульфидные месторождения Мончи. Изд-во АН СССР, 1953.
- Мезон Б. Окисление и восстановление в geoхимии.— В кн.: Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии. ИЛ, 1950.
- Некрасов Б. В. Курс общей химии. Госхимиздат, 1960.
- Поваренных А. С. О некоторых основных вопросах кристаллохимии и их понимании в минералогии.— Записки Всес. мин. о-ва, 1955, ч. 84, вып. 4.
- Рамдор П. Рудные минералы и их срастания. ИЛ, 1962.
- Синдеева Н. Д. Материалы к geoхимии селена.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1957, вып. 1.
- Синдеева Н. Д. Минералогия, типы месторождений и основные черты geoхимии селена и теллура. М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Синдеева Н. Д., Годовиков А. А. Об изоморфизме между серой и теллуром в галените.— Докл. АН СССР, 1959, 127, № 2.
- Синдеева Н. Д., Курбанова Н. З. О кларке селена в некоторых горных породах СССР.— Докл. АН СССР, 1953, 20, № 2.
- Старицкий Ю. Г. Два типа медно-никелевых сульфидных месторождений.— Материалы ВСЕГЕИ, нов. серия (общ. серия), 1959, вып. 23.
- Холмов Г. В. Геологические основы поисков сульфидных медно-никелевых месторождений в свете представления об их генезисе. Сб. материалов техн. информации Гипроникель, 1958, № 4—5.

- Чирков И. Н. Минералогия Монче-Тундры.— Докл. АН СССР, 1939, 25, № 2.
Чирков И. Н. Пентландит из медно-никелевых месторождений Монче-Тундры.— Докл. АН СССР, 1941, 29, № 8—9.
Шербина В. В. Основные черты геохимии теллура.— Изв. АН СССР, серия геол., 1937, № 5.
Шербина В. В. Концентрация и рассеяние химических элементов в земной коре в результате окислительных и восстановительных процессов.— Докл. АН СССР, 1949, 17, № 3.
Юшко-Захарова О. Е. Селен и теллур в медно-никелевых месторождениях Кольского полуострова.— В кн.: Материалы конференции молодых ученых Москворецкого района г. Москвы, вып. 4, геол. секция. М., 1958.
Юшко-Захарова О. Е. Типоморфные минеральные ассоциации в медно-никелевых месторождениях Мончегорского района и место селена и теллура в общей схеме рудообразования.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1961, вып. 5.
Юшко-Захарова О. Е., Бурова З. П. Селен и теллур в медно-никелевых месторождениях Кольского полуострова.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 3.
Arnold R. G. The Te—S Jorn. Amr. Rept. Geophys., Lab. Carnegie Inat. Wash. Year Book, 1957, 56, 191.
Bergenfeldt S. Om förenkomsten av selen i Skelleftefältets sulfidmalmer.— Geol. fören. förhandlingar, 1953, 75, M. 3.
Björlykke H. Flar mickel mine. Norges Geol. Unders., 1947, N 168-b.
Borchert H. Experimentelle untersuchungen an natürleschen sulfidischen Eisen—Kupfer Erzen und einige sich daraus ergebende genetische schlussfolgerungen.— Forschr., Mineral., Kristallogr. und Petrogr., 1936, 20, N 1.
Bowen N. L., Tuttl O. F. The System MgO—SiO₂—H₂O.— Bull. Geol. Soc. America, 1949, 60.
Buström A. Monoclinic magnitic pyrites.— Arkiv. komi. 1945, 19, N 8.
Earley J. W. Description and synthesis of the selenide minerals.— Amer. Mineralogist, 1950, 35.
Fyfe W. S. Ysomorphism and bond type.— Am. miner, 1951, 36, N 7—8.
Groeneveld—Meier W—O. L. Nigglüte, a monorelluride of platinum.— Amer. Mineralogist, 1955, 40, N 7—8.
Hawley I. E. and Jan Nichol. «Selenium in some Canadian sulfides». Ecol. geol. 1959, 54, N 4.
Hausen H. Über die präquartäre Geologie des Petsamo-gebietes am Eismeire.— Bull. Commiss. geol. Finlande, 1926.
Hawley I. E. and Berry L. G. Michenerite and froodite palladium Bismuthide minerals. The Canadian mineralogist. 1958, 6, part 2.
Heraldsen H. Über die Eisen-Sulfidmischkristalle.— Z. anorgan. und allgem. Chem. 1941, 246, H. 2.
Kullerud G., Jund R. A. System Ni—S.— Bull. Geol. Soc. America. 1959, 70, N 12, Pt. 2. (Abstr.).
Lindquist B. X-rays studies on the binary system Ni—S.— Arkiv. Kenii. Mineral. Geol. 1947, 24m, N 4(21).
Machatschki F. Spezielle Mineralogie auf geochemischer Grundlage, Wien, 1953.
Merwin H., Zombard R. The system Cu—Fe—S.— Econ. Geol. 1936, 32, N 2.
Michener C. E., Peacock M. A. Parkerite from Sudbury Ontario: redefinition of the species.— Amer. Mineralogist, 1943, N 6.
Schaw D. M. The geochemistry of Thallium.— Geochim. et cosmochim. acta. 1952, N 2.
Scholz D. Z. The magmatic Nickeliferous ore deposits of Geigualand and Pondonland.— Trans. Geol. Soc. S. Africa. 1936, 59.
Schwarz G. M. Progress in the study Exsolution in ore minerals.— Econ. Geol. 1942, 37, N 5.
Thompson R. M. The telluride minerals and their occurrence in Canada. Amer. miner. Journ. of mineralogist Society of America, 1949, 34.
Vogt I. H. Bildung von Erzlagerstätten durch Differentiation Processe in basischen Eruptiven magma.— Z. prakt. Geol. 1893, 1.
Wager Z. R., Vincent E. A., Smale A. A. Sulphides in the Skaergaard Intrusion.— Econ. Geol. 1957, 52, N 8.
Väyrynen H. Petrologie des Nickelerzfeldes Kaulatunture — Kammikivitunturi in Petsamo — Bull. Comm. geol. Finlande, 1938, N 116.
Zurbrigge H. F. Frood stobie mine. In Structural Geology of Canadian ore deposits. 1943, v. 11.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Краткая геологическая характеристика месторождений медно-никелевых руд и распространение в них селена и теллура	7
Распределение селена и теллура в рудообразующих минералах и характеристика минералов теллура	19
Парагенетические минеральные ассоциации медно-никелевых руд и место теллура и селена в общей схеме процесса рудообразования	67
Геохимия селена и теллура в медно-никелевых месторождениях	84
Заключение	106
Литература	109



Оксана Евгеньевна Юшко-Захарова

Геохимия и минералогия селена и теллура в медно-никелевых месторождениях

Утверждено к печати

Институтом минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов

Академии наук СССР

Редактор издательства Н. А. Платов. Технический редактор О. Г. Ульянова

Корректоры Т. М. Кулагина, А. В. Бажанова

Темпплан 1964 г. № 737. Сдано в набор 29/XII—1964 г. Подписано к печати 9/III—1964 г.

Формат 70×108^{1/16}. Печ. л. 7=9,59 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 9,4. Тираж 1300 экз. Т-03151

Изд. № 2431. Тип. зак. № 6019

Цена 66 к.

Издательство «Наука», Москва К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография Издательства «Наука», Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

2682