

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗМЕЩЕНИЯ, ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ И ЭКОЛОГИЯ МЫШЬЯКА В РУДАХ ЕЛАНСКОГО СТРУКТУРНО-ДАЙКОВОГО КОМПЛЕКСА

Чл.-корр. РАН Н. М. Чернышов, М. Н. Чернышова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 17 февраля 2015 г.

Аннотация: впервые приводятся данные о распределении и закономерностях размещения в сульфидных платиноидно-медно-никелевых рудах еланского типа некоторых вредных элементов (прежде всего — мышьяка), формах их нахождения и концентрации. Установлена ведущая роль As в арсенид-сульфоарсенидном парагенезисе и связь с платиноидами. Приведены данные об экологических рисках, связанных с As в процессе освоения месторождений при условии оставления до 40–60 % хвостоотвалов на поверхности, что неизбежно скажется на экологическом состоянии региона.

Ключевые слова: сульфидные медно-никелевые руды, мышьяк, формы нахождения, закономерности распределения, экологические риски.

PATTERNS OF DISTRIBUTION, FORMS OF OCCURRENCE AND ECOLOGY OF ARSENIC IN ORES OF ELANSKY STRUCTURAL-DIKE COMPLEX

Abstract: for the first time data on the distribution and patterns of distribution of some harmful elements (primarily — arsenic), forms of their occurrence and concentration are provided. The leading role of arsenic in arsenide-sulphoarsenide paragenesis and connection of arsenic with PGE are established. The data on the environmental risks associated with arsenic in process of development of the deposits in case of leaving up to 40–60 % of the dumps on the surface, which will inevitably impact on the ecological state of the region.

Keywords: sulphide copper-nickel ores, arsenic, forms of occurrence, patterns of distribution, environmental risks.

Еланское (4 км²) и Ёлкинское (9 км²) месторождения [1] относятся к новому, ранее неизвестному в России и за рубежом, высоконикелистому платиноидно-медно-кобальтовому типу, ассоциирующему с крутопадающими (65–75°) ортопироксенит-норит-диоритовыми субвулканическими интрузивно-дайковыми телами с возрастом 2065–2050±14 млн лет [2–4]. Пространственно они сопряжены с более ранним дифференцированным Елань-Вязовским ультрамафит-мафитовым плутоном мамонского комплекса.

Первоочередным объектом освоения является Еланское месторождение, залегающее на глубине 250–300 м под осадочным чехлом. Количественно в его пределах резко преобладают вкрапленные руды; прожилково-вкрапленные или вкрапленно-агрегатные и массивные имеют ограниченное развитие. При относительно невысокой доле густовкрапленных, прожилково-вкрапленных и сплошных руд они, вместе с тем, концентрируют более половины полезных компонентов [5].

Специфические особенности минерального парагенезиса руд еланского типа отчетливо прослеживаются в их химическом составе. По содержанию главных рудообразующих элементов (Ni, Co, Cu) руды еланского типа принадлежат [1–5] к маломедистым высоконикелистым с повышенными концентрациями кобальта (табл. 1), значительно обогащены изотопно

легкой серой (³⁴S= от -0,3 до -11,6)‰, [1, 4, 6] и отличаются широким комплексом попутных полезных (Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Os, Ir, Ru, Se, Te, Mo) и вредных (As, Sb, Bi, Pb, Zn, Cr) компонентов.

1. Минералогический состав руд, их парагенезисы и формы нахождения в них мышьяка

1.1. Минеральный состав раннего халькопирит-пентландит-пирротинового парагенезиса и распределение в нем As

Важной особенностью руд еланского типа является тесное пространственно-временное совмещение раннего халькопирит-пентландит-пирротинового и более позднего существенно обогащенного платиноидами кобальт-никелевого арсенид-сульфоарсенидного парагенезиса, с достаточно большим числом минеральных фаз [3, 5, 7, 8], в том числе — мышьякосодержащих, сформировавшихся из единого рудоносного расплава [1, 3, 9, 10].

Минералы группы пирротина, включающие три структурные разновидности: троилит (стехиометрическая фаза состава FeS), промежуточные гексагональные пирротины (Po_g) и их разнообразные метастабильные сверхструктурные модификации (Fe₉S₁₀ — Fe₁₁S₁₂) и моноклинный пирротин (Po_m) состава Fe₇S₈.

Содержание рудообразующих элементов (в мас. %), величины их отношений и содержание некоторых малых элементов (в г/т) в сульфидных никелевых рудах еланского типа

Типы руд	n	S	Ni	Co	Cu	S/Ni	Ni/Cu	Ni/Co	n	Pb	Ag	Zn	Bi	As
<i>Еланское месторождение</i>														
Вкрапленные	42	$\frac{4,02}{3,78}$	$\frac{1,31}{0,97}$	$\frac{0,04}{0,04}$	$\frac{0,14}{0,18}$	$\frac{3,07}{3,05}$	$\frac{9,36}{78,70}$	$\frac{32,93}{133,5}$	36	30,0	1,8	82,0	0,8	140,0
Гнездово-вкрапленные	17	$\frac{12,87}{6,65}$	$\frac{5,48}{3,40}$	$\frac{0,25}{0,27}$	$\frac{0,19}{0,18}$	$\frac{2,35}{4,58}$	$\frac{28,84}{310,9}$	$\frac{23,92}{490,5}$	14	20,0	2,0	87,0	4,4	100,0
Массивные	11	$\frac{24,82}{2,98}$	$\frac{8,01}{7,32}$	$\frac{0,19}{0,24}$	$\frac{0,07}{0,08}$	$\frac{3,10}{4,13}$	$\frac{114,4}{562,4}$	$\frac{42,16}{1169,4}$	10	10,0	3,4	98,0	0,3	230,0
<i>Елкинское месторождение</i>														
Вкрапленные	17	$\frac{4,37}{5,52}$	$\frac{0,41}{0,42}$	$\frac{0,02}{0,03}$	$\frac{0,06}{0,06}$	$\frac{10,66}{9,25}$	$\frac{6,89}{222,3}$	$\frac{20,50}{14,37}$	11	60,6	3,1	215,5	0,5	345,0
Гнездово-вкрапленные	5	$\frac{21,49}{2,74}$	$\frac{1,35}{0,31}$	$\frac{0,11}{0,05}$	$\frac{0,33}{0,16}$	$\frac{15,92}{3,23}$	$\frac{4,09}{3,86}$	$\frac{12,27}{25,54}$	5	44,0	8,2	200,0	0,8	580,0
Массивные	4	$\frac{24,39}{1,81}$	$\frac{2,56}{1,40}$	$\frac{0,09}{0,05}$	$\frac{0,07}{0,05}$	$\frac{9,53}{4,60}$	$\frac{36,57}{816,2}$	$\frac{28,44}{2550,6}$	5	28,0	9,4	120,0	-	360,0

Примечание: n — количество анализов; в числителе — среднее, в знаменателе — стандартное отклонение.

Сложность строения пирротиновой матрицы руд вызвана вариацией содержаний, прежде всего Fe и S в этом минерале, что подтверждается как результатами определения состава в зависимости от межплоскостного расстояния d_{102} (дифрактометрический анализ 32 проб.), так и данными микронзондового рентгено-спектрального анализа. Диапазон изменения содержания Fe=55,7–61,0 %, $x(80) = 59$ %, S=37,5–41,0 %; $x=39,7$ %. Помимо главных элементов пирротинины содержат ряд примесных, к которым относятся Ni, Co иногда Cu, платиноиды, мышьяк, сурьма и др. [3, 8]. Никель присутствует (0,11–3,78 %) во всех пробах. Кобальт по уровню концентрации уступает никелю. Общий диапазон изменения содержания этого элемента составляет 0,0–0,42 %. Характерными примесными элементами пирротинин являются также мышьяк, с пределами изменений от 0,1 до 1,1 %, и спорадически сурьма [8].

Пентландит, являющийся главным носителем никеля и значительного количества кобальта, развит во всех структурно-морфологических типах и разновидностях руд. Установлены крайне узкие пределы изменения содержания серы (32,5–33,7 мас. %, $x(132)=32,9$ %) и более широкие вариации в катионной части (Ni=28,3–43,9 %; $x=36,5$ %; Fe=23,6–33,2 %; $x=28,3$ %). При этом во всех типах сульфидных руд преобладает никелистый пентландит (Fe/Ni=0,9–0,54; $x=0,82$; [3, 5]). Высококобальтовые пентландиты (с концентрацией кобальта — 3–5, реже 7,3 %) установлены в единичных случаях. Среднее содержание кобальта в пентландитах 0,93 %. Содержание As колеблется от 0,01 до 0,30 %.

Халькопирит в преобладающей массе сульфидных руд имеет резко пониженное значение и распределен крайне неравномерно. Химическому составу халькопирита во всех типах руд свойственно значительное постоянство [3, 5, 8, 10]: (Cu=33,9–35,5 %, $x(19)=34,7$ %; Fe=29,3–31,4 %, $x = 30,7$ %; S=33,7–35,8 %; $x=34,8$ %; Ni=0,02–0,36 %, иногда 1,52–6,8 %). Реже присутствует Co (0,07 %) и As (0,45 %). По средним содержаниям Cu, Fe и S он близок к стехиометрическому (CuFeS₂). Это постоянство состава проявляется и в отношениях Me: S (1,003–

1,004); отношение Cu/Fe изменяется в узких пределах (0,998 — 1,100; $x=1,023$).

Виоларит является одним из распространенных второстепенных минералов в рудах и развит преимущественно в качестве разнообразных по морфологии включений в пентландите. Результаты химического состава виоларита (по данным 70 микронзондовых анализов, институт «Гипроникель») выявили [5] широкий диапазон изменения в содержании основных компонентов (мас. %): никеля (от 12,6 до 35,6, $x(70)=16,6$), железа (от 20,7 до 59,6, $x=41,6$), кобальта (от 0,0 до 6,45, $x=0,85$) и менее значимые вариации серы (от 38,8 до 41,7, $x=40,09$). По результатам двух анализов, выполненных в ИГЕМ РАН [8] помимо основных компонентов (мас. %): никеля соответственно 30,25 и 30,73, железа – 26,15 и 26,49, кобальта –0,90 и 1,09, серы – 43,63 и 44,66, установлен палладий в количестве 800 г/т.

Аргентопентландит достаточно часто встречается в составе различных типов руд, но в незначительных количествах. Особенно широко он развит в тех частях богатых вкрапленных и вкрапленно-агрегатных руд, ассоциирующих с жильными телами и шширами массивных сульфидов, которые содержат повышенное количество халькопирита. Микронзондовое изучение химического состава аргентопентландита показало [3, 5, 10], что содержание никеля в нем изменяется (мас. %) от 18,1 до 23,0 %; ($x(20)=20,9$ %) железа – от 31,3 до 32,7 % ($x=32,3$ %), серебра – от 11,7 до 15,1 ($x=13,4$ %), серы от 31,2 до 32,7 ($x=32,3$ %), иногда встречается мышьяк. В некоторых пробах обнаружены следы кобальта. Все анализы удовлетворительно рассчитываются на кристаллохимическую формулу Ag(Fe, Ni)₈S₈.

1.2. Минеральный состав позднего арсенид-сульфоарсенидного парагенезиса, распределение и формы нахождения в нем As

Рассматриваемый парагенезис является определяющим концентратом As, Bi, Sb и других экологически вредных металлов и включает в себя значительное количество минералов.

Миллерит обнаружен [3, 5, 8] в двух парагене-

тических ассоциациях: а) совместно с виоларитом и никелистым пентландитом; б) с никелистым пентландитом, минералом состава Ni_3As_2 , никелином и герсдорфитом. Химический состав миллерита относительно постоянен (мас. %): $Ni=61,9-66,3$ %, $x(20)=64,1$ %; $S=30,5-35,3$ %, $x=33,6$ %. В качестве изоморфных примесей присутствуют железо (0,52–4,16 %, $x=1,31$ %) и кобальт (0,0–0,7 %, $x=0,23$ %), а в миллерите, ассоциирующем с сульфоарсенидами, установлен мышьяк (до 3,68 %) и ЭПГ (Pt,Pd) до 150 г/т. Обобщенная кристаллохимическая формула этого минерала — $(Ni_{1,038} Fe_{0,022} Co_{0,003})_{1,063} (S_{0,99}As_{0,01})_{1,0}$. В парагенезисе с арсенидами и сульфоарсенидами миллерит встречен в сульфидных платиноидно-медно-никелевых рудах, ассоциирующих с жильными породами [11] — ортопироксенитами ($Ni=63,7-64,2$ мас. %, $S=33,80-34,30$ мас. %, $Fe=0,88-1,65$ мас. %, $Co=0,15-0,36$ мас. %, $As=0,21$ мас. %) и роговообманковыми габбро ($Ni=65,10$ мас. %, $S=34,30$ мас. %, $Co=0,37$ мас. %, $Fe=0,85$ мас. %, $As=0,35$ мас. %)

Относительно широко распространенные (до 2–5 %, иногда до 7 %) арсениды, сульфоарсениды и антимониды никеля и кобальта, а также висмутиды и теллуриды представлены тесным срастанием достаточно большого числа минеральных фаз, детально охарактеризованных в ряде публикаций [1–3, 5, 7, 8, 10, 14, 15 и др.]. Среди них количественно преобладают никелин и минералы ряда герсдорфит-кобальтин, широкий изоморфизм между Ni, Co и отчасти Fe в катионной части которых обуславливает значительные вариации химического состава герсдорфита, кобальтистого герсдорфита, никелистого кобальтина и кобальтина, а также кобальто-никелевого леллингита. Более ограниченно развиты: маухерит, брейтгауптит, минерал состава Ni_3As_2 , гаухекорнит и стибиагаухекорнит, ульманнит, данаит, теллуридо-висмутит. В этой ассоциации присутствуют другие редкие минералы: тунгстенит, смальтин-скуттеродит, раммельсбергит, миллерит, арсенопирит, молибденит, сфалерит, галенит, борнит, маккинавит, самородное золото, а также кюстелит, алтаит, минералы ЭПГ (сплав Pt и Fe, лаурит [3, 10]. В окисленных разновидностях руд существенные концентрации никеля и кобальта отмечаются в пирите и марказите.

Никелин распределен в рудах крайне неравномерно и обычно слагает центральную (ядерную) часть полиминеральных арсенид-сульфоарсенидных неправильных, часто амебоподобных или изометричных,

как правило, зональных выделений в матрице пирротина и пентландита, отчетливо корродируя последние. Реже встречаются его мельчайшие мономинеральные зерна среди силикатов и единичные прожилки никелина с галенитом, алтаитом и самородным золотом. Микронзондовые анализы никелина и результаты площадного изучения его зерен, выполненные в институте «Гипроникель», свидетельствуют об относительном постоянстве состава этого минерала ($Ni=41,6-45,3$ %; $x(28)=43,7$ %; $As=51,4-58,7$ %; $x=54,5$ %; иногда Sb до 3,77 %, $S=0,63$ %; $Co=0,49$ %; $Fe=1,25$ %), близкого к стехометрическому NiAs [3, 5]. Эти данные подтверждаются последующими микронзондовыми анализами его отдельных зерен из различных текстурно-структурных типов руд Еланского месторождения (табл. 2).

Минералы изоморфного ряда **герсдорфит-кобальтин** характеризуются значительными вариациями химического состава герсдорфита ($Ni=24,0-34,7$ %, $x(27)=31,8$ %; $Co=0,12-9,40$ %, $x=1,61$ %; $Fe=0,44-6,48$ %, $x=1,78$ %), кобальтистого герсдорфита ($Ni=15,1-24,0$ %, $x(12)=19,2$ %; $Co=5,6-14,6$ %, $x=11,3$ %; $Fe=3,04-6,90$ %, $x=4,85$ %), никелистого кобальтина ($Ni=8,60-16,4$ %, $x(22)=12,6$ %; $Co=14,8-22,0$ %, $x=18,3$ %; $Fe=3,10-7,60$ %, $x=4,73$ %) и кобальтина ($Co=24,7-27,8$ %, $x(4)=25,9$ %; $Fe=2,57-4,19$ %, $x=3,32$ %), а также кобальто-никелевого леллингита ($Fe=14,10-14,64$ %, $Ni=7,63-7,64$ %, $Co=4,48-5,77$ %, $S=0,37-0,43$ %, $As=71,81$ %, $Sb=0,26-0,53$ %), что неоднократно подчеркивалось и ранее [3, 5].

Минералы этого ряда слагают зональные, нередко неоднородные (состоящие из двух-трех фаз) выделения, в центральной части которых располагается никелин. Зональность оторочки проявляется в закономерном возрастании кобальта в направлении от ее внутренней (контактирующей с никелином) части к внешней, а неоднородность - наличием отличающихся по оптическим свойствам включений и мелких гомогенных кристаллов существенно кобальтового сульфоарсенида, зерен брейтгауптита и других минералов. Менее распространены мономинеральные зерна и агрегаты сульфоарсенидов (без никелевого ядра), имеющие форму, близкую к изометричной, и представленные никелистым кобальтином или кобальтистым герсдорфитом [3, 5]. В единичных случаях встречаются изоморфные зерна кобальтина и никелистого кобальтина.

Таблица 2

Состав и формулы никелинов сульфидных медно-никелевых руд Еланского месторождения (по [8])

№ обр.	Компоненты (мас. %)								Кристаллохимические формулы
	Ni	Co	Fe	Cu	As	Sb	S	Σ	
E-3-1	44,380	0,480	0,070	0,110	53,930	0,210	0,060	99,240	$(Ni_{1,014} Co_{0,011} Fe_{0,002} Cu_{0,002})_{1,029} (As_{0,966} S_{0,003} Sb_{0,002})_{0,971}$
E-3-7	43,900	0,850	2,980	0,090	53,860	0,220	0,240	102,140	$(Ni_{0,968} Fe_{0,069} Co_{0,019} Cu_{0,002})_{1,058} (As_{0,931} S_{0,010} Sb_{0,002})_{0,943}$
E-2-1	43,800	0,420	0,030	0,130	54,090	1,090	0,030	99,590	$(Ni_{1,003} Co_{0,010} Cu_{0,003} Fe_{0,001})_{1,017} (As_{0,971} Sb_{0,012} S_{0,001})_{0,984}$
E-2-1в	44,500	0,420	0,050	0,110	54,040	0,810	-	99,930	$(Ni_{1,014} Co_{0,010} Cu_{0,002} Fe_{0,001})_{1,027} (As_{0,965} Sb_{0,009})_{0,974}$
E-5-2	43,300	0,480	0,090	0,100	53,900	0,210	0,070	98,150	$(Ni_{1,002} Co_{0,011} Fe_{0,002} Cu_{0,002})_{1,017} (As_{0,977} S_{0,003} Sb_{0,002})_{0,982}$
E-6-4	44,350	0,830	0,260	0,090	53,520	0,320	0,080	99,450	$(Ni_{1,011} Co_{0,019} Fe_{0,006} Cu_{0,002})_{1,038} (As_{0,956} Sb_{0,004} S_{0,003})_{0,963}$
E-7-3	43,040	0,180	0,030	0,090	55,760	1,380	0,230	100,710	$(Ni_{0,997} Co_{0,004} Fe_{0,001})_{0,982} (As_{0,992} Sb_{0,015} S_{0,010})_{1,017}$
E-9-1	43,250	0,090	-	0,110	56,060	0,910	0,090	100,510	$(Ni_{0,983} Co_{0,002} Cu_{0,002})_{0,987} (As_{0,999} Sb_{0,010})_{1,009}$
E-9-1в	43,440	0,100	-	0,120	55,180	0,430	0,010	99,280	$(Ni_{0,997} Co_{0,002} Cu_{0,003})_{1,002} (As_{0,993} Sb_{0,005})_{0,998}$

Примечание: Анализы выполнены в ИГЕМ РАН на микроанализаторе MS-46 "Самес". Аналитик И. П.Лапутина.

Маухерит в составе различных руд присутствует среди главных рудных минералов (пирротина, пентландита и халькопирита) в виде частично ограниченных мелких (от 0,02 до 0,08 мм) зерен и их скоплений. Характеризуется относительным постоянством состава [16, 17]: (Ni=49,0–50,9 %, x(11)=49,8 %; As=46,3–48,7 %, x=47,6 %; Co=0,24–0,81 %, x=0,67 %; Fe=0,06–0,75 %, x=0,30 %), в анионной группе присутствует сурьма (0,28 %). Формула $(\text{Ni}_{10,85}\text{Co}_{0,01}\text{Fe}_{0,007})_{10,867}(\text{As}_{8,12}\text{Sb}_{0,002})_{8,122}$.

Минерал состава Ni_3As_2 (ранее неизвестный в природе) встречается только в ассоциации с высоконикелистым пентландитом, миллеритом, арсенидами и сульфоарсенидами никеля во вкрапленных рудах [5]. Обычно он образует с герсдорфитом зональные агрегаты, слагая их центральные участки; отмечается также в сростании с никелином, миллеритом или никелистым пентландитом, в виде мономинеральных вкрапленников среди силикатов. Размер его зерен изменяется от 10 мкм до 0,3 мм. Изучение химического состава этого минерала показало относительное постоянство содержания никеля (Ni=51,5–53,8 %, x(15)=52,7 %) и отчасти мышьяка (As=41,93–46,9 %, x=45,2 %), малое количество или отсутствие изоморфных примесей кобальта (до 0,07 %) железа (до 0,29 %) и постоянное присутствие в анионной части изоморфной примеси сурьмы (0,97 %) при одновременном снижении мышьяка. Кристаллохимическая формула минерала (по 15 анализам) — $(\text{Ni}_{2,935}\text{Fe}_{0,021}\text{Co}_{0,004})_{2,96}(\text{As}_{1,912}\text{Sb}_{0,025}\text{S}_{0,003})_{2,00}$.

Гаухекорнит присутствует только в ассоциации с никелистым пентландитом, миллеритом, арсенидами и сульфоарсенидами никеля. Он образует зерна неправильной изометричной формы размерами от 0,005 до 0,05 мм в сростании с никелистым пентландитом, реже миллеритом и Ni_3As_2 . При микрорентгеноспектральном анализе кроме собственно гаухекорнита — сульфоарсенида никеля (Ni=44,5 %, Fe=2,91 %; Co=0,71 %; S=24,1 %; Bi=23,0 %; Sb=3,30 %; As=2,17 %; кристаллохимическая формула $(\text{Ni}_{8,06}\text{Fe}_{0,55}\text{Co}_{0,13})_{8,74}(\text{Bi}_{1,17}\text{Sb}_{0,29}\text{As}_{0,31})_{1,77}\text{S}_{8,00}$), установлена [3, 5, 8] сурьмяная разновидность — **стибиогаухекорнит** — (Ni=46,2–49,4 %, x(4)=47,7 %; Co=0,40–0,99 %, x=0,83 %; Fe=1,85–5,2 %, x=3,82 %; S=23,2–24,9 %, x=24,0 %; Sb=13,3–19,0 %, x=16,4 %; As=2,96–6,13 %, x=4,44 %; Bi=1,93–3,65 %, x=2,69 %; кристаллохимическая формула — $(\text{Ni}_{8,24}\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,11})_{9,10}(\text{Sb}_{1,37}\text{As}_{0,51}\text{Bi}_{0,18})_{2,06}\text{S}_{8,00}$.

Ульманнит в виде единичных зерен удлинённой формы находится [3–5, 8] в герсдорфите массивных руд в ассоциации с алтаитом и теллуrowисмутитом или локализуется по границе пирротина с герсдорфит-никелиновыми агрегатами во крупновкрапленных рудах как в норитах [5, 8], так и норит-порфиритах [11]. Для химического состава ульманнита характерны колебания в количестве никеля (Ni=25,5–28,7 %, x(8)=26,7 %), постоянное присутствие изоморфных примесей кобальта (0,10–1,93 %, x=0,44 %) и железа (0,12–0,78 %, x=0,40 %), широкий изоморфизм сурьмы (42,5–56,3 %, x=51,6 %) с мышьяком (1,02–4,8 %, x=3,06 %) и висмутом (0,51–13,8 %, x=2,88 %), и наличие в ряде зерен примеси теллура (до 0,56 %).

Кристаллохимическая формула этого минерала соответствует $(\text{Ni}_{1,01}\text{Fe}_{0,02}\text{Co}_{0,02})_{1,05}(\text{Sb}_{0,938}\text{As}_{0,091}\text{Bi}_{0,031}\text{Te}_{0,004})_{1,06}\text{S}_{1,00}$.

Брейтгауптит впервые установлен лишь в рудах Еланского месторождения [4, 8]. Он встречается в виде изометричных и гипидиоморфных мелких (сотни доли мм) включений в сульфоарсенидах вкрапленных руд. Состав этого минерала определяется в целом незначительными вариациями содержаний Ni (31,95–32,84 %, x(3)=32,37 %; Sb=61,13–64,40 %, x=62,36), присутствием Fe (0,01–2,04 %, x=0,77 %; Cu=0,17–0,24 %, x=0,20 %; As=1,66–2,75 %, x=2,32 %; S=0,09–0,11 %, x=0,10 %) и весьма высокими концентрациями благородных (ЭПГ от 1,2 % до 1,6 %, Au до 0,45 %) металлов, наличие которых в таком количестве, судя по литературным данным, в нем ранее не фиксировалось. По содержанию платиноидов брейтгауптит является новой, ранее неизвестной палладий-иридий платиновой разновидностью [4, 8].

Теллуrowисмутит в ассоциации с ульманнитом и алтаитом присутствует в виде единичных зерен в крупных агрегатах сульфоарсенидов сплошных руд в норитах. Кроме того, он установлен в богатых рудах, ассоциирующих с дайками роговообманковых габбро [11]. При незначительных различиях между отдельными выделениями состав его неоднороден (Te=47,7–48,7 %, x(3)=48,1; Bi=49,7–51,8 %, x=50,5 %, Sb=0,27 %, Fe=0,04–0,88 %; Ni=0,05–0,30 %; Co=0,10–0,22 %; Pb=0,1–2,24 %). Кристаллохимическая формула имеет вид $(\text{Bi}_{1,973}\text{Fe}_{0,025}\text{Ni}_{0,007}\text{Co}_{0,013}\text{Pb}_{0,061})_{2,02}(\text{Te}_{2,988}\text{Sb}_{0,012})_{3,00}$.

В ассоциации с арсенидо-сульфоарсенидным парагенезисом постоянно присутствуют другие, сравнительно ограниченно развитые, минералы, представленные молибденитом, сфалеритом, галенитом, макинавитом, борнитом, данаитом, алтаитом, самородным золотом и др.

Самородное золото в виде единичных изометричных или неправильной формы зерен размером до 0,01 мм встречается в халькопирите прожилково-вкрапленных руд в никелиновых агрегатах и прожилках, в выделениях герсдорфита и совместно с арсенидопиритом. В качестве постоянной примеси в самородном золоте присутствует серебро (до 23,4 %). Наиболее высокой величиной пробности характеризуется самородное золото (Au=80,9–90,6 %, x(8)=86,2 %, Ag=10,5–18,4 %, x=13,5 %), образующие совместно с арсенидопиритом тонкие прожилки в жильных диоритах [4, 11]; в этой ассоциации установлены также **кюстелит и данаит** (табл. 3). **Данаит и арсенидопирит** присутствуют также в минерализованных жильных норитах (см. табл. 3).

Одним из важных носителей ЭПГ, мышьяка и сурьмы в рудах еланского типа является новая палладий-иридий-платиновая разновидность брейтгауптита [8]. Этот минерал установлен в рудах Еланского месторождения впервые [8]. Он встречается в виде изометричных и частично ограниченных мелких (сотые доли мм) включений в сульфоарсенидах вкрапленных руд. Особенность состава этого минерала определяется весьма высоким содержанием благородных металлов (табл. 4). В составе брейтгауптита, помимо обычных примесей Fe, Cu, As и S,

Таблица 3

Химический состав арсенопирита и данаита из рудоносных жильных (дайковых) норит-порфиритов и диоритов (по [11]) Еланского типа месторождений

Элементы	Минералы					
	1	2	3	4	5	6
Fe	33,05	32,97	33,10	27,80	28,68	28,83
Ni	0,06	0,03	0,04	1,28	1,92	0,84
Co	0,15	0,19	0,20	6,70	5,10	5,11
S	19,90	19,87	19,95	18,20	19,20	18,87
As	46,78	46,86	46,95	45,30	46,03	45,86
Sb	0,04	0,03	0,03	0,28	0,02	0,03
Сумма	99,98	99,95	100,27	99,56	100,95	99,54

Примечание: 1–3 — арсенопирит из вкрапленного оруденения в норит-порфиритах (скв.716/535,5 м); 2–3 — арсенопирит из вкрапленников (скв.7606(1)/270) и прожилка, секущего диориты и полевошпатовые породы (скв.7847/296,3; соответственно); 4–6 — данаит: 4 — из минерализованных норит-порфиритов (скв.7822/461,1); 5–6 — данаит из золото-сульфидно-арсенидной минерализации, ассоциирующего с диоритами (скв.7847/296,3 и скв.7606(1)/270).

Таблица 4

Состав брейтгауптитов сульфидных медно-никелевых руд Еланского месторождения

№ обр.	Привязка		Компоненты (мас. %)												
	скв.	гл.	Ni	Co	Fe	Cu	Pt	Pd	Rh	Ir	Au	As	Sb	S	Σ
E-2-3	8501	287,6	32,330	–	2,040	0,180	0,300	0,500	0,010	0,490	–	2,560	61,130	0,100	99,640
E-2-3В	8501	287,6	32,840	–	0,250	0,240	0,310	0,840	0,010	0,440	–	2,750	61,560	0,090	99,330
E-2-36	8501	287,6	31,950	–	0,010	0,170	0,470	0,110	0,010	0,600	0,450	1,660	64,400	0,110	99,940

Примечание: Анализы выполнены в ИГЕМ РАН на микроанализаторе MS-46 “Самеса”. Аналитик И. П. Лапутина.

установлены относительно стабильные и высокие содержания иридия (5100 г/т) и платины (3600 г/т), варьирующие в широком интервале концентрации палладия (от 1100 до 8400 г/т), и менее значимые – родия (100 г/т), а также спорадические – золота (до 4500 г/т).

Исследования фазового состава никеля по полным пересечениям рудных зон Еланского месторождения показали [5], что основной формой его нахождения в рудах является сульфидная (более 90 % от общего количества никеля) и лишь в верхних участках рудных зон (коры выветривания) значительно (до 50 % и более) возрастает доля силикатного никеля. Главным носителем Ni является пентландит, на долю которого приходится 93–94 % сульфидного никеля; меньшая часть приходится на виоларит — 3–4 %, пирротин — 2–3 %, арсениды и сульфоарсениды — 1–2 %. Практически вся медь присутствует в сульфидной

форме и в одном минерале — халькопирите. Около 90 % Co содержится в рудных минералах и примерно 10 % — в силикатах. Основным минералом-носителем Co является пентландит, на долю которого приходится 65–75 % от общего количества кобальта. Значительная часть этого элемента, а также As концентрируется в сульфоарсенидах — 12–17 %, которые присутствуют и в некоторых силикатах [4, 5].

2. Связь ЭПГ с арсенид-сульфоарсенидным минеральным парагенезисом

Для руд еланского типа месторождений было установлено [18] наличие устойчивых корреляционных связей As с ЭПГ, что позволяет предположить о несомненной связи по крайней мере значительной части As, Sb и ЭПГ с арсенид-сульфоарсенидной ассоциацией минералов (табл. 5).

Таблица 5

Содержание платиновых металлов, As и Sb в сульфоарсенидах никеля и кобальта Еланского месторождения (мас. %)

№	скв./глуб.	Co	Ni	Fe	S	As	Sb	Os	Ir	Ru	Pt	Pd	Σ
1	8413/588,0	11,76	15,35	5,96	17,48	47,44	0,07	0,05	0,03	0,02	-	-	98,16
2	8413/637,0	12,50	14,96	5,88	17,78	46,40	0,41	0,08	0,05	0,02	-	-	97,78
3	8413/637,0	15,79	10,91	6,04	18,81	46,40	0,30	0,08	0,03	0,02	-	0,02	98,40
4	8413/596,0	13,51	14,02	6,47	17,59	45,95	0,17	-	-	0,02	0,01	0,02	97,76
5	8413/596,0	13,08	14,42	6,54	17,11	46,93	0,14	-	0,01	0,02	-	0,02	98,27
6	8413/629,0	10,72	15,78	6,53	16,91	48,24	0,31	-	-	-	-	0,02	98,51
7	8413/720,0	1,69	35,44	0,93	17,99	41,41	0,95	-	-	-	-	-	98,41
8	8413/741,0	3,17	25,70	5,68	16,68	49,75	0,24	-	-	-	-	-	101,22
9	8413/321,0	-	41,99	0,22	0,33	55,58	1,00	-	-	-	-	-	99,12
10	8413/346,8	0,03	42,39	0,10	0,33	54,10	2,82	-	-	-	-	-	99,77
11	8413/358,7	0,03	43,98	0,52	0,83	52,68	1,25	-	-	-	-	-	99,36
12	8413/720,0	-	45,69	0,26	0,40	54,72	0,24	-	-	-	-	-	101,40
13	8413/741,0	-	43,13	0,17	0,30	54,50	0,94	-	-	-	-	-	99,06

Примечание: 1–6 — идиоморфные гомогенные метакристаллы сульфоарсенидов; 6–13 — гетерогенные зональные агрегаты сульфоарсенидов. Прочерк — элемент не обнаружен. Анализы выполнены на микроанализаторе MS-46 “Самеса”. Чувствительность анализов на PGE — 0,01 мас. % (по [18] с дополнениями).

Состав, особенности распределения благородных металлов и вредных металлов в серии кобальтин-герсдорфит сульфидных медно-никелевых руд Еланского месторождения (по [4])

№ п/п	№ обр.	Привязка		Компоненты (мас. %)												
		скв.	гл.	Co	Ni	Fe	Cu	Pt	Pd	Rh	Ir	Au	As	Sb	S	Σ
1	Е-7-2 к*	8501	397,3	23,660	7,940	2,430	0,120	–	0,180	–	–	–	45,390	0,200	19,820	99,740
2	Е-8-1 к	8501	403,7	22,560	10,960	1,720	–	–	0,040	0,190	–	–	45,740	0,170	19,460	100,840
3	Е-10-1	8501	480,5	22,160	9,730	2,550	0,040	0,120	0,300	0,060	–	–	45,470	0,650	19,740	100,820
4	Е-12-1 к	9116	781,9	21,390	9,360	3,830	0,010	–	0,180	–	–	–	45,070	0,200	19,250	99,290
5	Е-11-2 к	9007	733,5	17,990	14,910	2,340	0,670	–	0,090	–	–	–	44,210	0,110	19,130	99,450
6	Е-15-1 к	9116	613,0	16,660	12,400	4,440	0,060	–	0,310	0,010	0,030	0,010	46,370	0,460	19,580	100,330
7	Е-15-2 к	9116	613,0	16,520	12,190	4,850	0,010	0,010	–	–	–	0,010	46,580	0,630	19,090	99,890
8	Е-11-2 ц	9007	733,5	16,400	15,740	2,730	0,110	0,070	0,040	–	–	–	44,930	0,200	19,240	99,460
9	Е-15-2в к	9116	613,0	16,480	12,180	6,810	0,040	–	0,020	–	–	0,020	45,530	0,540	19,430	101,050
10	Е-152в-с ц	9116	613,0	16,160	12,900	4,390	0,050	0,010	–	0,010	–	0,010	46,820	0,510	19,060	99,920
11	Е-15-2-с ц	9116	613,0	16,090	12,970	5,410	0,060	–	–	0,010	–	–	46,260	0,380	19,070	100,250
12	Е-15-1-с ц	9116	613,0	15,540	13,010	4,520	0,060	0,080	0,070	–	–	0,040	46,590	0,370	19,720	100,000
13	Е-8-1-с ц	8501	403,7	15,300	16,950	3,380	0,040	–	0,050	0,060	–	–	44,880	0,410	19,560	100,630
14	Е-7-2-с ц	8501	397,3	13,940	17,940	3,580	0,050	–	0,160	–	–	–	44,460	0,510	19,120	99,760
15	Е-9-2-с ц	8501	421,4	12,780	20,370	1,180	–	–	0,330	–	–	–	45,070	0,160	19,240	99,130
16	Е-7-2-d	8501	397,3	11,180	21,330	2,950	0,020	–	0,200	–	–	–	44,650	0,450	19,270	100,050
17	Е-12-1 ц	9116	781,9	10,450	17,350	6,140	0,030	–	0,280	0,150	–	–	45,290	0,270	19,390	99,350
18	Е-10-2	8501	480,5	10,120	21,030	3,450	0,010	–	0,290	–	–	–	45,770	0,100	19,830	100,600
19	Е-9-1-с	8501	421,4	0,630	34,700	0,320	–	–	0,130	–	–	–	45,300	0,620	19,300	101,000

Примечание: Анализы выполнены в ИГЕМ РАН на микроанализаторе MS-46 “Самеса”. Аналитик И.П.Лапутина.

Вместе с тем, полученные новые аналитические данные (табл. 6) и их обобщение (23 анализа) свидетельствуют, что диапазон изменений содержаний металлов платиновой группы в минералах арсенид-сульфоарсенидного парагенезиса значителен и характеризуется преобладанием палладия, количество которого колеблется в пределах от 0,0 до 3200 г/т ($x=900$ г/т), над платиной с вариациями ее содержаний от 0,0 до 1200 г/т ($x=100$ г/т). Концентрация родия и золота изменяется от 0,0 до 1900 г/т ($x=200$ г/т) и от 0,0 до 2200 г/т ($x=100$ г/т) соответственно [8].

3. Мышьяк и экологические риски

Содержание мышьяка в литосфере составляет 0,0018 %. Крайне высокое содержание в разнотипных сульфидных медно-никелевых рудах Еланского и Елkinsкого месторождений вредных элементов и, прежде всего, мышьяка (см. табл. 1) приобретает особое значение при разработке месторождения, получении рудного концентрата и накопления отходов производства в виде значительного объема (до 40–60 %) поверхностных хвостоотвалов, присутствуя в них в виде тонкораспыленной сыпи в ряде силикатов и рудных минералов.

Как известно, в обычных условиях As не реагирует с водой и не окисляется кислородом воздуха, чего нельзя сказать о мелкодробленном мышьяке. Он растворим в кислотах, окислителях и концентрированных расплавах щелочей. Мышьяк образует с кислородом два оксида – As_2O_3 и As_2O_5 . С серой мышьяк образует As_2S_3 и As_2S_5 . С металлами – арсениды различной природы [19].

В человеческом организме мышьяк накапливается в почках, печени, селезенке, кишечнике, легких, волосах, костной ткани и крови. Также, мышьяк

содержится в табачном дыме.

Биологическая роль мышьяка в организме изучена недостаточно. Однако, показано что мышьяк участвует в окислительном распаде сложных углеводов, взаимодействует с тиоловыми группами белков.

Содержание мышьяка в организме среднего по массе человека (70 кг) составляет 15 мг. Широко исследовано влияние избыточного количества мышьяка на организм человека. Механизм этого влияния связан с нарушением обменных процессов.

Известно, что мышьяк и сурьма являются синергистами. Рост концентрации первого элемента приводит к увеличению содержания второго – сурьмы. Сурьма накапливается в щитовидной железе, провоцируя возникновение эндемического зоба.

Мышьяк и сурьма высокотоксичны. С ростом токсической дозы развиваются многочисленные болезни, в конечном итоге – смерть.

Вместе с тем, ряд специфических соединений мышьяка применяется в медицине.

Особенно токсичным соединением мышьяка является арсин (As_3H_3). Это сильнейший яд, концентрация которого 0,005 г/л мгновенно приводит к смерти. Ядовиты: оксид мышьяка (As_2O_3); его растворимые соли, отвечающие как основной, так и кислотной функциям ($AsCl$, Na_3AsO_3 , Na_3AsO_4). К отравляющим веществам относятся и многочисленные мышьякосодежащие органические вещества.

Приведенные краткие данные свидетельствуют о высокой степени влияния на экологию мышьяка и его многочисленных соединений, которые могут образовываться в хвостоотвалах, об особой роли этого элемента при комплексном освоении месторождений в условиях жестких экологических ограничений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чернышов, Н. М. Новый тип сульфидного никелевого оруденения Воронежского кристаллического массива / Н. М. Чернышов // Геология рудных месторождений. – 1985. – № 3. – С. 34–45.
2. Чернышов, Н. М. Типы никеленосных интрузий и медно-никелевого оруденения Воронежского массива / Н. М. Чернышов // Сов. геология. – 1986. – № 12. – С. 42–54.
3. Чернышов, Н. М. Еланский тип сульфидных медно-никелевых месторождений и геолого-генетическая модель их формирования (Центральная Россия) / Н. М. Чернышов // Геология рудных месторождений. – 1995. – Т. 37. – № 3. – С. 220–236.
4. Чернышов, Н. М. Платиноносные формации Курско-Воронежского региона (Центральная Россия) / Н. М. Чернышов. – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2004. – 448 С.
5. Чернышов, Н. М. Минералогические особенности сульфидных никелевых руд Еланского месторождения / Н. М. Чернышов, В. В. Буковшин, Г. В. Спиридонов, О. В. Кравцова // Минералогический журнал. – 1991. – № 1. – С. 18–30.
6. Чернышов, Н. М. Новый тип никеленосной формации в докембрии Воронежского кристаллического массива / Н. М. Чернышов, А. В. Переславцев, С. П. Молотков, М. Н. Чернышова // Изв. АН СССР. Сер. Геол. – 1991. – № 9. – С.111–124.
7. Буковшин, В. В. Арсениды и сульфоарсениды медно-никелевых руд Воронежского кристаллического массива / В. В. Буковшин, Н. М. Чернышов // Зап. ВМО. – 1985. – № 3. – С.335–340.
8. Чернышов, Н. М. Новые данные о составе рудных минералов Еланского сульфидного медно-никелевого месторождения и особенностях распределения в них благородных металлов / Н. М. Чернышов, В. В. Буковшин, И. П. Лапутина // Вестник Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Геология. – 2000. – № 5(10). – С.136–148.
9. Чернышов, Н. М. Геолого-генетическая модель формирования сульфидных платиноидно-медно-никелевых месторождений еланского типа (Центральная Россия) / Н. М. Чернышов // Платина России. Проблемы развития минерально-сырьевой базы платиновых металлов в XXI веке (Минералогия, генезис, технология, аналитика): сб. науч. тр.– М., 1999. – Т. 4. – С.120–140.
10. Чернышов, Н. М. Сульфидные платиноидно-медно-никелевые месторождения еланского типа (геология, закономерности размещения, минералого-геохимические особенности руд, геолого-генетическая модель формирования) / Н. М. Чернышов // Вестник Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Геология. – 1998. – № 5. – С.120–151.
11. Чернышова, М. Н. Дайки сульфидных платиноидно-медно-никелевых месторождений Еланского типа и их соотношение с оруденением (Воронежский кристаллический массив) / М. Н. Чернышова – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2002. – 184 с.
12. Чернышов, Н. М. Промышленно-генетические типы сульфидных платиноидно-медно-никелевых месторождений новой никеленосной провинции России и проблема их освоения / Н. М. Чернышов // Вестник Воронеж. гос. ун-та. Естеств. науки. – 1993. – Сер.2. – Вып.1. – С.188–215.
13. Чернышов, Н. М. Типы сульфидных платиноидно-медно-никелевых рудномагматических систем различных геодинамических режимов развития ВКМ (систематика, состав, граничные признаки, основные черты эволюции) / Н. М. Чернышов // Вестник Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Геология. – 1998.– Вып. 6. – С.70–80.
14. Слюняев, А. А. Фракционирование редкоземельных элементов в никеленосных норит-диоритовых интрузиях Воронежского кристаллического массива / А. А. Слюняев, А. В. Переславцев // Изв. АН СССР. Сер. Геология. – 1991. – № 7. – С.88–100.
15. Чернышов, Н. М. Минералого-геохимические особенности сульфидных медно-никелевых руд мамонского и еланского типов месторождений ВКМ в связи с проблемой их комплексного освоения / Н. М. Чернышов, В. В. Буковшин // Никеленосность базит-гипербазитовых комплексов Украины, Урала, Сибири и Дальнего Востока. – Апатиты, – 1988. – С.16–20.
16. Годлевский, М. Н. Дифференциация базальтоидных интрузий в зависимости от подвижности FeO и SiO₂ / М. Н. Годлевский, В. К. Степанов // Очерки физико-химической петрологии. – М. – 1969. – Т.1. – С.22–36.
17. Гриненко, Л. Н. Особенности формирования сульфидной никелевой минерализации в норит-диоритовых интрузиях ВКМ / Л. Н. Гриненко, Н. М. Чернышов // Геохимия. – 1988. – № 10. – С.1421–1428.
18. Слюняев, А. А. Элементы группы платины в никеленосных норит-диоритовых интрузиях докембрия Воронежского кристаллического массива / А. А. Слюняев, А. В. Переславцев, А. А. Исаичкин [и др.] // Геология рудных месторождений. – 1991. – № 6. – С.57–73.
19. Афиногенов, Ю. П. Биогенные элементы и их физиологическая роль / Ю. П. Афиногенов, И. А. Бусыгина, Е. Г. Гончаров. – Воронеж: ИПЦ ВГУ, 2008. – 143 с.

Воронежский государственный университет

Николай Михайлович Чернышов — член-корреспондент Российской академии наук, заслуженный деятель науки РФ, доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующий кафедрой минералогии, петрографии и геохимии ВГУ, руководитель НОЦ «Геология рудных месторождений Центральной России» ВГУ-ИГЕМ РАН
E-mail: petrology@list.ru
Тел.: 8(473) 220-86-81

Марина Николаевна Чернышова — профессор кафедры минералогии, петрографии и геохимии, д.г.-м.н.
E-mail: petrology@list.ru
Тел.: 8(473) 220-84-34

Voronezh State University

Nikolai Mikhailovich Chernyshov — Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Honored Researcher of RF, Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, Professor, Head of Department of Mineralogy, Petrography and Geochemistry, Head of Centre for Research and Education "Geology of ore deposits of Central Russia" at VSU-IGEM RAS
E-mail: petrology@list.ru
Phone: 8(473) 220-86-81

Marina Nikolaevna Chernyshova — Professor of Department of Mineralogy, Petrography and Geochemistry
E-mail: petrology@list.ru
Phone: 8(473) 220-84-34