МИНЕРАЛЫ СИСТЕМЫ Pt-Pd-Te В РУДАХ ФЕДОРОВО-ПАНСКОГО ИНТРУЗИВНОГО КОМПЛЕКСА, КОЛЬСКИЙ П-В

Габов Д.А., Субботин В.В., Савченко Е.Э.

Геологический институт КНЦ РАН, Анапты, gabov_da@mail.ru

Введение

В настоящее время в рудах Федорово-Панского интрузивного комплекса (ФПК) установлено около 60 минералов и не названных минеральных фаз ЭПГ, золота и серебра. В соответствии с современными классификационными схемами они подразделяются на 4 группы: сплавы и самородные элементы, сульфиды, теллуриды и висмута-теллуриды, арсениды и сульфоарсениды. Теллуриды и висмута-теллуриды здесь являются одними из главных рудных минералов. На большинстве рудных объектов доля этих минералов составляет более половины от общего объема платиноидов в руде [1, 5]. Главные из них - котульскит, мончеит и меренскиит (табл. 1). Остальные теллуриды и соболевскит встречаются реже или распространены локально, при этом они также меньше по размеру зерен.

Таблица 1. Теллуриды в составе руд ФПК.

Мончеит	$PtTe_2$	Сопчеит	$Ag_4Pd_3Te_4$
Меренскиит	$PdTe_2$	Теларгпалит	$(Pd,Ag)_{3+x}Te$
Котульскит	$PdTe$	Луккулайсваарит	$Pd_{14}Ag_2Te_9$
Соболевскит	$PdBi$	Темагамит	Pd_3HgTe_3
Кейтконнит	$Pd_{3-x}Te$	Торнроозит	$Pd_{11}Te_2As_2$
Теллуropалладинит	Pd_9Te_4	Койоненит	$Pd_{7-x}SnTe_2$
Майчнерит	$PdBiTe$	Фаза	Pt_3Te_4
Масловит	$PtBiTe$	Фаза	$Pd_3Te_2?$

Методика

Изучение минерального состава проводилось в аншлифах методами оптической и электронной микроскопии. Все минералы диагностированы на основании количественного изучения их химических составов при электроно-микроскопических исследованиях. Работы выполнены на сканирующем электронном микроскопе Leo-1450, часть анализов минералов благородных металлов и главных сульфидов выполнены на рентгеноспектральном микроанализаторе MS-46 CAMECA с использованием стандартных методик и эталонов.

Морфологическая характеристика теллуридов

Морфология висмута-теллуридов весьма разнообразна это – ксеноморфные, округлые, тонкие мирмекитоподобные или пластинчатые выделения, особенно характерные для мончеита (рис. 1 А). Котульскит часто наблюдается в виде секущих микропрожилков и тонкой (<5-10 мкм) интерстициальной вкрапленности с кластерным распределением во вторичных силикатах вокруг сульфидных агрегатов. Подавляющее большинство зерен размером более 10 мкм расположены внутри Cu-Ni-Fe-сульфидных зерен или на границе сульфид-силикат (рис. 1 D).

Особенности химического состава теллуридов

По соотношению главных видообразующих элементов между мончеитом и меренскиитом Федорово-Панских месторождений существует практически непрерывный изоморфный ряд составов, включая и крайние члены (рис. 2). Напротив, между котульскитом и соболевскитом ряд прерывистый. Крайний висмутовый член этой изоморфной серии – соболевскит, встречается редко. И хотя почти все химически изученные выделения висмута-теллуридов имеют в своем составе незначительную примесь Bi, собственно висмутовые минералы (соболевскит, фрудит, майчнерит) встречаются редко.

Рис. 1. SEM-фото теллуридов из руд ФПК:

А – идиоморфное, табличчатое зерно мончеита (Mon) в котульските (Kot), Ccp – халькопирит;
В – зональный сросток мончеита, меренскиита (Mer) и котульскита, Pn – пентландит;
С – каплевидный сросток мончеита со сперрилитом (Sp - $PtAs_2$), рустенбургитом (Rust - Pt_3Sn) и самородным золотом (Au);
D – кластерное скопление котульскита в силикатах.

Рис. 2. Вариации составов теллуридов и висмута-теллуридов из руд ФПК.

В составе теллуридов и висмута-теллуридов часто присутствуют незначительные примеси Fe и Ni. Значительно реже наблюдаются примеси Cu, As, Sn Sb, Sb, Rh и Pb. В целом же составы рассматриваемых минералов всегда близки к стехиометрии.

Экспериментальные данные в системе Pt-Pd-Te и некоторые вопросы генезиса руд

В более ранних работах [1, 5] платиноиды из руд ФПК по ряду признаков были подразделены на две минеральные ассоциации: раннюю – сульфидно-теллуридную и позднюю – арсенидно-теллуридную. Мончеит и меренскиит – типоморфны для ранней ассоциации. Телларгалит и кейтконнит – характерны для поздней ассоциации. Котульскит является сквозным минералом и распространен в обеих ассоциациях. Сравнение с современными экспериментальными исследованиями в системе Pt-Pd-Te во многом подтверждают и уточняют эти наблюдения.

Модель кристаллизации теллуридов из сульфидных расплавов изображена на рис. 3. Согласно экспериментальным исследованиям [6] несмешиваемая ЭПГ-насыщенная теллуридная жидкость появляется в сульфидном расплаве при 1015 °С. Далее при 920 °С из нее начинает кристаллизоваться мончеит ($PtTe_2$), образуя удлиненные, часто игольчатые кристаллы, погруженные в остаточную Pd-теллуридную жидкость. При 620-600 °С начинают кристаллизоваться теллуриды палладия. Из ЭПГ-обогащенного расплава получается котульскит ($PdTe$), при обогащении теллуром – меренскиит ($PdTe_2$).

Подобную картину можно наблюдать для теллуридов и висмута-теллуридов в составе руд комплекса. А именно, многочисленные округлые обособления (капли) размером до первых сотен микрометров внутри или с краю сульфидных вкрапленников (рис. 1 А, В, С). Преобладают мономинеральные вкрапленники (мончеит, котульскит, меренскиит). Часто наблюдаются сростки этих трех минералов, как правило, двойные, значительно реже – тройные сростки. Экспериментальные исследования полностью подтверждают выводы о природе каплевидных выделений теллуридов внутри и на краях сульфидных агрегатов, как о результате остывания сульфидного и теллуридного расплавов.

Очевидно, что при формировании минеральных видов в системе Pt-Pd-Te($\pm Bi$) для отдельно взятой теллуридной капли, ключевую роль играет отношение ЭПГ/Te. Отправной точкой будет кристаллизация самого высокотемпературного теллурида Pt – мончеита. Далее происходит уравнивание оставшегося Pd-Te расплава и, в зависимости от отношения ЭПГ/Te, образуется меренскиит ($PdTe_2$) или котульскит ($PdTe$). В редких случаях возможно формирование тройных и даже зональных сростков, на примере которых видно, что котульскит будет кристаллизоваться последним (рис. 1 В).

В случае резкой нехватки теллура или избытка Pd образуются высокопалладиевые (низкотеллуридные) минералы – кейтконнит и теллуropалладинит, что хорошо видно на примере рудопроявлений в Южном рифе Западно-Панского массива. Сюда же можно отнести теллуриды Pd и Ag – луккулайсваарит, сопчеит и теларггалит.

Можно ли каплю теллуридного расплава считать условно замкнутой системой и существует ли ионный обмен с сульфидным расплавом? При сравнении состава выборок теллуридов по признаку наличия/отсутствия у них контакта с сульфидами, не было установлено очевидной разницы по содержанию в них Fe, Co, Ni и Cu. Это может означать, что вхождение сюда неблагородных металлов крайне ограничено. В тоже время очевидно, что теллуридный расплав крайне охотно вбирает в себя не только ЭПГ, но также As, Sn, Sb, Bi, Au и Ag. Это видно по наличию сложных теллуридно-арсенидных полиминеральных сростков, часто с золотом и интерметаллических соединений Pt и Pd с Sn (рис. 1 С).

Кластерные скопления теллуридов

Процессы взаимодействия кристаллизующегося и остывающего сульфидного расплава и растворенного в нем теллура являются, по-видимому, причиной появления характерных кластерных скоплений тонкозернистых (не более 10 мкм) теллуридов, расположенных в ореоле вокруг сульфидных агрегатов. По количеству выделений данная фракция уверенно лидирует среди платиноидов, но при этом вносит наименьший вклад в общую продуктивность оруденения при пересчете на объем.

Материалом для них может служить остаточный теллур в составе моносульфидного и промежуточного (Mss и Iss) твердых растворов, содержание которого в них достигает 0.2-0.39 мас. % и 0.08-0.46 мас. % [6]. Содержание теллура в наших реальных сульфидах минералах всегда ниже пределов обнаружения микросондом. Метод лазерной абляции дает содержание висмута в пределах 0.02-0.17 г/т [3]. Данных по содержанию теллура в сульфидных минералах у нас нет, но, зная отношение $Te/Bi \approx 5.8$ (по данным LA-ICP-MS для руд Северного рифа), мы можем оценить содержание

Рис. 3. Модель формирования теллуридов Pt и Pd из сульфидного расплава (Helmy *et al.*, 2006).

в руде теллура – не более 1 г/т. Из этого следует, что кластеры можно рассматривать, как результат завершающей стадии эволюции сульфидных расплавов – высвобождение теллура и палладия при распаде твердых растворов. Впрочем, нельзя полностью исключать влияние гидротермальных наложенных процессов, особенно для руд из наиболее измененной восточной части ФПК.

Новые минеральные фазы в системе Pt-Pd-Te

Потенциально новый теллурид состава Pt_3Te_4 впервые обнаружен в рудах месторождения В.Чуарвы. Минерал кристаллизуется в тригональной сингонии и обнаружен внутри сложных полиминеральных каплевидных сростков размером до 60 мкм. Небольшие размеры минерала не позволили провести большую часть необходимых исследований непосредственно в образце, поэтому изучались свойства его синтетического аналога по принятой для схожих случаев методике [8].

Выделения нового теллурида имеют ряд схожих и характерных особенностей:

1 – расположение внутри сложных каплевидных сростков теллуридов на краю или внутри сульфидного агрегата;

2 – состав сростков типоморфен – это низкотеллуровые Ag-содержащие минералы (теларгпалит, луккулайсваарит и Ag-содержащий кейтконнит), а также Pt-Fe и Pt-Cu сплавы в виде небольших пластинчатых и червеобразных выделений;

3 – каплевидный сросток обрамлен каймой Pt-Pd-сульфида (брэггит-высоцкит).

Исходя из типоморфной ассоциации, формы нахождения (рис. 4 А), а также всего сказанного в этой статье выше, формирование нового теллурида является результатом уникального сочетания условий – резкого избытка Pt и Pd и недостатка Te в пределах условно замкнутой ЭПГ-теллуридной капли. Данное сочетание приводит к формированию низкотеллуридных минералов, к которым относится и сам Pt_3Te_4 , а излишек ЭПГ сбрасывается в виде сплавов платины и брэггит-высоцкитовой сульфидной каймы.

Система Pd-Pt-Te относительно проста. В ряду Pt-Te в настоящее время известен только 1 минерал, а количество промежуточных фаз невелико, не считая изоморфной серии мончеит-меренскит. В ряду же Pd-Te все гораздо разнообразней (рис. 2). Возможно, часть многочисленных промежуточных по составу фаз является результатом тончайшего срастания разных платиноидов. Однако встречаются и устойчиво повторяющиеся составы. К примеру, одна из фаз состава Pd_3Te_2 , установленная в оруденении ФПК (рис. 4 В), была получена и экспериментальным путем [6].

Рис. 4. SEM-фото теллуридов из руд ФПК:

А – каплевидный зональный сросток состоящий из Ag-содержащего кейтконнитта (Keit), фазы состава Pt_3Te_4 и Pt-Cu-сплава в окружении брэггитовой (Br - PtS) каймы; В – сростание мончеита и фазы состава Pd_3Te_2 .

Закключение

Морфология и взаимоотношения природных теллуридов между собой и с другими минералами платиновых металлов, рудообразующими сульфидными и силикатами, а также основные особенности их химического состава хорошо согласуются с результатами экспериментов в системах Pt-Pd-Te и других важнейших сульфидных системах (Fe-Ni-S, Cu-Fe-S, Pt-Pd-NiS) – [2, 4, 7 и др.] Во всех главных рудоносных зонах и соответствующих месторождениях Федорово-Панской интрузии (Федорова тундра, Киевей, С. Каменник, В. Чуарвы) механизм формирования ЭПГ минерализации необходимо рассматривать в рамках генезиса вкрапленного сульфидного оруденения, возникшего в позднемагматических условиях в результате процессов сульфидной ликвации и сегрегации сульфидов. Все главные концентраторы ЭПГ – ранние висмута-теллуриды и сульфиды Pt и Pd, как и Pd-содержащий пентландит, образовались в интервале температур около 500-1100 °С при непосредственной кристаллизации из сульфидного расплава и остаточного газовой-жидкого флюида. Процессы твердофазных обменных реакций между кристаллизующимся сульфидным веществом и платиноидами, а также перераспределение цветных и благородных металлов в постмагматических условиях в результате метаморфизма или под воздействием остаточных гидротерм существенного значения при формировании малосульфидных руд не имели.

Работа выполнена в рамках темы НИР ГИ КНЦ РАН № 0231-2015-0002.

Литература

1. Габов Д.А. «Минералы ЭПГ и Au из малосульфидных руд массива Панских тундр (Кольский п-в)» // ЗРМО. 2009. Ч. СХХХVIII. № 3. С. 114-120.
2. Дистлер В.В., Гороховская Т.Л., Евстигнеева Т.Л., Служеникин С.Ф., Филимонова А.А., Дюжиков О.А., Лапутина И.П. Петрология сульфидного магматического рудообразования // М.: Наука. 1988. 232 с.
3. Митрофанов А.Ф., Когарко Л.Н., Аносова М.О., Костицын Ю.А. Особенности распределения благородных металлов в сульфидных парагенезисах месторождения Федорова тундра (Кольский п-в). Докл. АН. 2013. Т. 451. № 6. С. 676-679.
4. Налдред А.Дж. Магматические сульфидные месторождения медно-никелевых и платинометаллических руд // Санкт-Петербург. Изд. СПбГУ. 2003. 487 с.
5. Субботин В.В., Корчагин А.У., Савченко Е.Э. Платинометаллическая минерализация Федорово-Панского рудного узла: типы оруденения, минеральный состав, особенности генезиса // Вестник КНЦ РАН. 2012. № 1. С. 54-65.
6. Helmy H.M., Ballhaus C., Berndt J., Bockrath C. & Wohlgemuth-Ueberwasser C. Formation of Pt, Pd and Ni tellurides: experiments in sulfide-telluride systems // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2007. V. 153(5). P. 577-591.
7. Verryn S. & Merkle R. The system PtS-PdS-NiS between 1200 ° and 700 ° C // The Canadian Mineralogist. 2002. V. 40. P. 571-584.
8. Vymazalová A. *et al.* Lukkulaivaaraite, $Pd_{14}Ag_2Te_9$, a new mineral from Lukkulaivaara intrusion, northern Russian Karelia, Russia // Mineralogical Magazine. 2014. V. 78. № 7. P. 1743-1754.