

УДК 549.3:553.435(470.5)

СЕЛЕН В КОЛЧЕДАНЫХ РУДАХ

И. В. Викентьев^{1,*}, Е. В. Белогуб², В. П. Молошаг³,
член-корреспондент РАН Н. И. Еремин^{1,3}

Поступило 15.05.2018 г.

Описаны собственные минералы Se, впервые установленные в первичных рудах колчеданных месторождений Урала. Используются инструментальный нейтронно-активационный анализ валовых проб руд, монофракций минералов и локальные методы анализа: рентгеноспектральный LA-ICP-MS-микроанализ и аналитическая электронная микроскопия. C_{Se} в рудах Урала до 977 г/т. Значимая положительная корреляция характерна для Se с Te, S, Fe, Co, Mo, Hg, Bi. Селен концентрируется в главных сульфидах, в основном в пирите (73 г/т), халькопирите 49 г/т, пирротине 48 г/т, в сфалерите обычно <10 г/т. Высокие содержания Se (до 1–3 мас.%) установлены во второстепенных и редких минералах колчеданных руд (в основном соединения Pb, Te, Bi): тетрадимите, галените, теллурависмутите, алтаите, виттихените. Собственные минералы Se в рудах представлены кавациулитом, клаусталитом, галенит-клаусталитом $Pb(Se, S)$, микронными включениями состава $(Ag, Cu)_2(Se, S)$, $(Ag, Pb)_3(Te, Se)S$, $(Ag, Pb)_2(S, Se)$.

Ключевые слова: минералы селена, колчеданные месторождения, локальный микроанализ, пирит, халькопирит, кавациулит, клаусталит, галенит-клаусталит.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524843320-324>

Колчеданные месторождения — главный источник получения Se в России. Ресурсы Se в мире (~100–150 тыс. т) оценивают по запасам Cu, поскольку его в основном получают в цветной металлургии при катодном рафинировании рудничной Cu. Производство Se > 2 тыс. т в год (~150 т в России). Этот редкий элемент — важнейший полупроводниковый материал новейших технологий. Геохимия Se сульфидных месторождений изучена детально [1, 14]. Средние содержания Se в рудах медноколчеданных месторождений Урала 5–80 г/т. Считали [3], что этот типичный рассеянный элемент не образует собственных минералов, а замещает S в сульфидах, концентрируясь в пирите, халькопирите (~70 г/т). По данным масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (LA-ICP-MS) содержания Se составляют (г/т) в пирите 0,5–472, халькопирите 0,8–3139, сфалерите 0,4–654 [2, 11]. Собственные минералы Se установлены на Урале только в рудах, преобразованных в стадию субмаринного гипергенеза (клаусталит, науманнит) [1], или зонах мезозойского—современ-

ного окисления колчеданных залежей (клаусталит, науманнит, тиманнит, джаркениит, обогащённые Se сульфосоли) [5].

Аномально высокие содержания Se в сульфидах, как и находки его собственных минералов, известны для колчеданно-полиметаллических месторождений, достигая в рудах 3420 г/т при сильной положительной корреляции Se с $Cu/(Cu + Pb + Zn)$ [10], а в минералах (г/т): халькопирите (до 2000), арсенопирите (1600), сфалерите (900), пирите (300); галените до 1,5 мас.% Se. Соединения Se описаны на месторождениях: Фалун (Швеция) — вейбуллит $Pb_6Bi_8(Se, S)_{18}$, лайтакарит Bi_4Se_2S и нордстрёмит $CuPb_3Bi_7(Se_4, S_{10})$ [9, 12], Болиден (Швеция) — лайтакарит $Bi_4Se_2(S, Te)$ [15], Троут Лейк в районе Флин Флон в Канаде [7] — галенит-клаусталитовые сростания состава от $Pb_{0,99}(S_{0,98}Se_{0,04})$ до $Pb_{1,0}(S_{0,18}Se_{0,81})$.

В халькопирите чёрных курильщико́в, преимущественно в срединно-океанической обстановке и особенно в обогащённых Cu образцах, также высокие содержания Se (г/т): до 2500 (13° с.ш. ВТП), 1260 (гора Осевая на хребте Хуан-де-Фука), а для Атлантики 2201 (Брокен Спур) [4, 11, 13]. В халькопирите барит-сфалерит-халькопиритовых труб полей, связанных с горячими точками (Менез Гвен, Лаки Страйк, гора Осевая), содержания Se максимальны (до 3834 г/т) [11].

Близость величин S/Se и Te/Se в рудах колчеданных залежей к таковым для Cu–Ni-руд считается

¹ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук, Москва

² Институт минералогии Уральского отделения Российской Академии наук, Миасс Челябинской обл.

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

*E-mail: viken@igem.ru

аргументом в пользу базальтоидных источников их рудного вещества [3]. Величины S/Se, Te/Se в колчеданных рудах имеют генетическое значение: гидротермально-осадочные образования отличаются от гидротермальных большей величиной этих отношений [6, 8]. Исходя из того что S/Se в морской воде в 1000 раз больше, чем в магматическом флюиде, сделан вывод о существенно большем вкладе последнего при формировании Cu-руд (S/Se на 1–2 порядка ниже, чем в Zn-рудах) [8]. С уменьшением S/Se в рудах и минералах современных чёрных курильщиков выше магматогенный вклад в рудообразующий процесс [4].

В нашей работе охарактеризовано распределение Se и для месторождений Урала впервые описаны собственные его минералы в первичных колчеданных рудах. Используются инструментальный нейтронно-активационный анализ (НАА) валовых проб (штупные пробы, дубликаты рядовых и групповых проб рудников и геологоразведочных партий) массой 50–100 мг и монофракций минералов (10–50 мг) с целью выявления обогащённых Se образцов, а также локальные методы анализа: LA-ICP-MS,

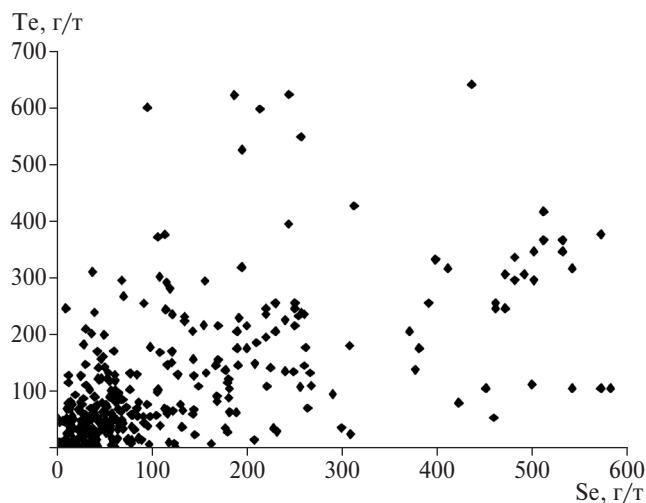


Рис. 1. Соотношение концентраций Se и Te в колчеданных рудах (740 проб) Урала по данным НАА. Не вошло 11 проб с $C_{Te} > 700$ и 6 проб с $C_{Se} > 600$ г/т.

рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) и аналитическая электронная микроскопия (АЭМ), выполненные преимущественно в ИГЕМ РАН.

В рудах колчеданных месторождений Урала Se распределён неравномерно (рис. 1), присутствуя от минимальных (0,1–1 г/т) до весьма существенных (сотни г/т) концентраций. Значимая положительная корреляция характерна для Se с Te, S, Fe, Co, Mo, Hg, Bi. В наиболее обогащённых Se рудах Западно-Озёрного месторождения его содержания 30–680 г/т. В образцах Cu-руд (Cu 1,4–4,5 мас.%) с максимальным содержанием Se (>400 г/т) отмечены высокие содержания As (0,5–1,23 мас.%), Co (60–200 г/т); повышенные — Ba (0,12–0,38 мас.%), Te (0,03–0,04 мас.%); пониженные значения Te/Se (0,5–0,8), S/Se (900–1200).

В 142 мономинеральных фракциях пирита, отобранного из преобладающих на месторождениях Урала массивных колчеданных руд, проанализированных НАА в рамках настоящего исследования, средняя концентрация Se 73 г/т (медиана 28 г/т). Повышенные содержания установлены в пирите месторождений Осеннее, Узельга, Учалы (табл. 1). Низкие содержания характерны для сильно метаморфизованных (Тарньер) и колчеданно-полиметаллических (Талган, Галкинское) месторождений. Единственный элемент, с которым Se в пирите обнаруживает значимую положительную корреляцию, — Te.

Уровень содержания Se в халькопирите (в среднем для 56 проб — 49 г/т, медиана — 18 г/т) близок таковому в пирите. В пирротине содержания Se чуть ниже (для 30 проб среднее — 48, медиана — 12 г/т). Пониженные концентрации Se характерны для халькопирита, пирротина месторождения Тарньер.

В сфалерите в большинстве случаев Se не обнаружен (38 из 43 проб) при пороге чувствительности НАА 4–10 г/т. В 4 из 11 монофракций месторождения Узельга он установлен в концентрации 70–471 г/т и в одной из 9 проб месторождения Талган (1898 г/т). Обращает внимание аномально высокая примесь Fe в таких пробах (нарастая от 2,1 до

Таблица 1. Параметры распределения концентраций Se в мономинеральных фракциях сульфидов (НАА, г/т)

Минерал	Пирит						Халькопирит		Пирротин
	Осеннее	Узельга	Учалы	Тарньер	Талган	Галкинское	Уз, Уч, Тл	Тарньер	Л, Уз, Тр, ПК
Количество проб	5	47	20	44	8	15	15	41	30 (28)
Среднее	179	129	110	22	18	10	121	22	48 (27)
Медиана	78	60	73	9	3	3	84	10	12 (10)
Минимум	63	2	13	1	1	0.2	7	1	1
Максимум	505	520	511	151	95	43	313	179	363 (221)

Примечание. В скобках — без Узельги. Сокращения: Уз — Узельга, Уч — Учалы, Тл — Талган, Л — Летнее, Тр — Тарньер, ПК — Пышминско-Ключевское.

18,6 мас.% параллельно с ростом Se до ~450 г/т) — в первом случае, а во втором — Te 2,35 мас.%, что может указывать на “неизоморфный” характер вхождения Se в состав сфалерита.

Наиболее высокие содержания Se в галените колчеданных руд: по данным РСМА (мас.%): 1,36 (Узельга, в 9 из 26 анализов Se > 0,2); 0,5 (Александринское); 0,45 (Учалы); 0,26 (Гай).

Селен присутствует в заметных количествах в редких (тетрадимит, виттихенит, айкинит (табл. 2)) и второстепенных (арсенопирит 0,13–0,33 мас.%; блёкляя руда 0,13 мас.%) минералах руд Сафьяновского месторождения. Высокие содержания Se установлены РСМА в Te-минералах Молодёжного месторождения: тетрадимите, теллуrowисмутите, алтаите при умеренных содержаниях Se в гессите, петците (табл. 2); в блёклой руде 0,02–0,29 мас.% (16 ан.). Повышенный Se характерен для теллуридов, самородного Au и самородного теллура месторождения Узельга (табл. 2).

Собственные минералы Se в рудах Молодёжного месторождения, заметно обогащённого висмутом, представлены кавацулитом Bi_2Te_2Se в выделениях 10–20 мкм в тесной ассоциации с гесситом (табл. 3). В магнетитовых продуктах субмаринного окисления руд Молодёжного месторождения описаны клаусталит, науманнит, Se-содержащие галенит, богданови-

чит, рокезит [1]. В особо богатых Cu Cu–Zn-колчеданных рудах Западно-Озёрного месторождения, в основном в пирите, реже в сфалерите, были установлены многочисленные ультрамелкие включения клаусталита PbSe размером 1–3 мкм (рис. 2). Этот минерал также был встречен в рудах контактово-метаморфизованного месторождения Коктау (им. 50-летия Октября): в участках брекчиевых медноколчеданных руд, пронизанных тонкими (доли мм) сфалерит-галенитовыми прожилками с многочисленными включениями самородного Bi и единичными — клаусталита (5–10 мкм). В образце руд месторождения Учалы, обогащённом галенитом, алтаитом и включающем единичные зёрна самородного Au (до 20 мкм) и касситерита (до 8 мкм), установлен сульфоселенид Pb (промежуточный член твёрдого раствора галенит–клаусталит) в выделениях до 10 мкм, состав которого пересчитывается на формулу $Pb(Se, S)$ (табл. 3). Обогащённый Se галенит был описан также на месторождении Летнее ещё на этапе разведки (неопубликованные данные Полуэктова и др., 1974).

В борнитовых рудах месторождения Валентор в ассоциации с пиритом, халькопиритом, сфалеритом, гесситом, самородным Au, виттихенитом, голдфильдитом были встречены микронные включения Se-минералов, состав которых за вычетом матрицы

Таблица 2. Концентрации Se в индивидуальных зёрнах минералов Te, Bi и самородных элементов по данным микроанализов

Минерал	n	Se, мас.%		Месторождение	Вид анализа
		от	до		
Тетрадимит	7	1,02	2,79	Молодёжное	РСМА
То же	5	0,81	1,07	Сафьяновское	То же
Виттихенит	1	1,02		То же	" "
Теллуrowисмутит	5	0,69	0,85	Молодёжное	" "
То же	9	0,44	0,59	Валентор	LA-ICP-MS [2]
" "	13	0,11	0,19	Яман-Касы	РСМА [2]
Алтаит	9	0,17	0,86	Молодёжное	РСМА
То же	31 (3)	0,04	0,73	Узельга	То же
" "	3	0,17	0,20	Таш-Яр	" "
Петцит	4 (1)	0,24	0,49	Узельга	АЭМ
То же	12 (6)	0,02	0,05	Молодёжное	РСМА
Самородное золото	12 (7)	0,005*	0,49	Узельга	То же
Айкинит	2	0,32	0,44	Сафьяновское	" "
Самородный теллур	1	0,22		Узельга	АЭМ
Колорадоит	6	0,08	0,12	Яман-Касы	РСМА [2]
То же	1	0,08		Узельга	РСМА
Гессит	7 (1)	0,02	0,12	Молодёжное	То же
То же	16 (11)	0,04	0,1	Узельга	" "
" "	1	0,05		Сафьяновское	" "
Фробергит	16	0,0017	0,0029	Яман-Касы	LA-ICP-MS [2]
Алтаит	1	0,0025		То же	То же
Штюцит	1	0,0022		" "	" "
TeO	1	0,001		" "	" "

Примечание. n — число анализов (в скобках — в том числе с $C_{Se} = 0,00$ мас.%). * время счёта — 100 с.

Таблица 3. Состав собственных минералов Se первичных колчеданных руд, мас. %

№ п/п	№ обр.	Минерал	Ag	Fe	Pb	Bi	S	Se	Te	Сумма	Формула
1	М131/81	Кавацунит	0,09	0,42	0,11	55,06	0,76	6,98	34,97	98,41	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,08}\text{Se}_{0,67}\text{S}_{0,18}$
2		То же	0,15	0,50	0,15	54,66	0,73	6,88	34,69	97,82	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,08}\text{Se}_{0,67}\text{S}_{0,17}$
3		" "	0,43	0,47	0,11	54,29	0,77	6,20	35,05	97,32	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,12}\text{Se}_{0,6}\text{S}_{0,18}$
4		" "	0,51	0,57	0,12	54,67	0,89	6,20	34,94	98,05	$\text{Bi}_{1,99}\text{Te}_{2,08}\text{Se}_{0,6}\text{S}_{0,21}$
5	ЗО-62-8	Клаусталит	—	—	73,3	—	2,17	23,14	—	100	$\text{Pb}_{0,93}\text{Se}_{0,77}\text{S}_{0,29}$
6	ЗО-62-2-6	То же	—	—	78,09	—	2,59	19,32	—	100	$\text{Pb}_{1,07}\text{Se}_{0,7}\text{S}_{0,23}$
7	ЗО-62-2-7	" "	—	—	77,96	—	1,74	20,3	—	100	$\text{Pb}_{1,09}\text{Se}_{0,75}\text{S}_{0,16}$
8	К-1-2_5-1	" "	—	—	77,19	—	4,82	17,99	—	100	$\text{Pb}_{0,99}\text{Se}_{0,61}\text{S}_{0,4}$
9	Уч-2592	Pb(Se,S)	—	—	80,57	—	6,08	13,35	—	100	$\text{Pb}_{1,04}\text{Se}_{0,45}\text{S}_{0,51}$
10		То же	—	—	80,56	—	6,97	12,47	—	100	$\text{Pb}_{1,02}\text{Se}_{0,41}\text{S}_{0,57}$
11	ЗО-62-7	" "	—	—	79,73	—	7,18	13,08	—	100	$\text{Pb}_{0,99}\text{Se}_{0,43}\text{S}_{0,58}$
12	ЗО-62-2-3	" "	—	—	82,58	—	5,72	11,69	—	100	$\text{Pb}_{1,1}\text{Se}_{0,41}\text{S}_{0,49}$

Примечание. Также установлены: Au 0,04 мас. % (№ 2); 0,11 (№ 4); Hg 0,02 мас. % (№ 1); As 0,02 мас. % (№ 2); 0,04 (№ 4). Прочерк — элемент не определяли. Буквы в номере обр. — месторождение: М — Молодёжное, ЗО — Западно-Озёрное, К — Коктау (им. 50 лет Октября), Уч — Учалы.

$(\text{Ag}, \text{Cu})_2(\text{Se}, \text{S})$ соответствует селеновому аналогу медистого кервеллита $(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{TeS}$ и близок эвкайриту CuAgSe или пересчитывается на формулы $(\text{Ag}, \text{Pb})_3(\text{Te}, \text{Se})\text{S}$ и $(\text{Ag}, \text{Pb})_2(\text{S}, \text{Se})$.

Парагенетическая ассоциация минералов Se с гесситом, алтаитом, самородным Au, галенитом указывает на поздний характер их выделения, по всей вероятности под воздействием магматогенных (на что может указывать повышенная роль Se, Te) гидротермальных флюидов, обогащённых Pb, Se, Bi, Te, Ag.

Несмотря на описанные находки в первичных колчеданных рудах, надо особо подчеркнуть, что

собственные минералы Se в них крайне редки. Они более обычны в зонах окисления субмаринной и аэральской природы [1, 5].

Анализы выполнены А.Л. Керзиным (НАА), А.И. Цепиным (РСМА), Н.В. Трубкиным, М.С. Никольским (АЭМ).

Исследования проводили при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14–17–00693–П), а полевые работы — при поддержке базовой темы госзадания ИГЕМ РАН (И.В. Викентьев) и ИМин УрО РАН (Е.В. Белогуб).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аюпова Н.Р., Масленников В.В., Котляров В.А. и др. // ДАН. 2017. Т. 473. № 2. С. 190–194.
2. Масленникова С.П., Масленников В.В. Сульфидные трубы палеозойских “чёрных курильщиков” (на примере Урала). Екатеринбург; Миасс: УрО РАН, 2007. 312 с.
3. Юшко-Захарова О.Е., Иванов В.В., Воробьева М.С. и др. // Геохимия. 1978. № 9. С. 1368–1378.
4. Auclair G., Fouquet Y., Bohn M. // Canad. Mineral. 1987. V. 25. P. 577–587.
5. Belogub E.V., Novoselov K.A., Yakovleva V.A., Spiro B. // Ore Geol. Rev. 2008. V. 33. P. 239–254.
6. Fitzpatrick A.J., Kyser T.K., Chipley D. // Geochem.: Explor., Envir., Anal. 2009. V. 9. P. 93–100.
7. Healy R.E., Petruk W. // Econ. Geol. 1992. V. 87. P. 1906–1910.
8. Huston D.L., Sie S.H., Suter G.F., et al. Pt I; Pt II // Econ. Geol. 1995. V. 90. P. 1167–1196.
9. Karup-Møller S.H. // Geol. Fören. Förhand. 1970. V. 92. P. 181–187.

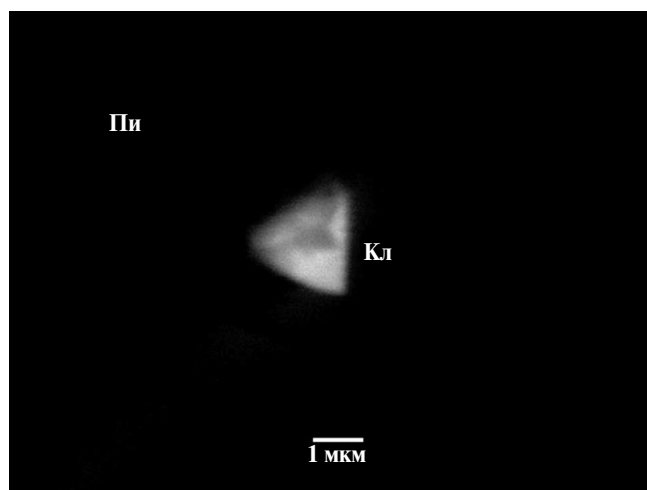


Рис. 2. Выделения клаусталита (Кл, включение в пирите Пи) в богатых Cu–Zn-колчеданных рудах Западно-Озёрного месторождения, изображение в обратно-рассеянных электронах.

10. *Layton-Matthews D., Peter J.M., Scott S.D., Leybourne M.I.* // *Econ. Geol.* 2008. V. 103. P. 61–88.
11. *Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., et al.* // *Ore Geol. Rev.* 2017. V. 85. P. 64–106.
12. *Mumme W.G.* // *Amer. Mineral.* 1980. V. 65. P. 789–796.
13. *Rouxel O., Fouquet Y., Ludden J.* // *Econ. Geol.* 2004. V. 99. P. 585–600.
14. *Xiong Y.* // *Ore Geol. Rev.* 2003. V. 23. P. 259–276.
15. *Wagner T., Jonsson E.* // *Canad. Mineral.* 2001. V. 39. P. 855–872.

SELENIUM IN PYRITE ORES

**I. V. Vikentyev, E. V. Belogub, V. P. Moloshag,
Corresponding Member of the RAS N. I. Eremin**

Received May 15, 2018

Own Se minerals, first established in primary ores of VMS deposits of the Urals, are described. Instrumental neutron activation analysis of bulk ore samples, mineral monofractions and local methods of analysis: LA-ICP-MS, electron probe microanalysis and analytical electron microscopy were used. CSe in ores of the Urals to 977 g/t. Significant positive correlation of Se with Te, S, Fe, Co, Mo, Hg, Bi is characteristic. Selenium is concentrated in the main sulfides, mainly in pyrite (73 g/t), chalcopyrite 49 g/t, pyrrhotite 48 g/t; in sphalerite usually <10 g/t. High Se content (up to 1–3 wt.%) occurs in the minor and rare minerals from massive sulfide ores (mainly compounds of Pb, Te, Bi): tetradymite, galena, tellurobismuthite, altaite, wittichenite. Own Se minerals in ores are represented by kawazulite, clausthalite, galena-clausthalite $Pb(Se,S)$, micron inclusions composition $(Ag, Cu)_2(Se, S)$, $(Ag, Pb)_3(Te, Se)_S$, $(Ag, Pb)_2(S, Se)$.

Keywords: selenium minerals, VMS deposits, local microanalysis, pyrite, chalcopyrite, kawazulite, clausthalite, galena-clausthalite.