

УДК 553.411'435+553.491 (470.5)

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОИДОВ И ЗОЛОТА В РУДАХ КОЛЧЕДАНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАЛА

© 2013 г. В. П. Молошаг*, И. В. Викентьев**

**Институт геологии и геохимии УрО РАН
620075, г. Екатеринбург, пер. Почтовый, 7
E-mail: Moloshag@igg.uran.ru*

***Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН
119017, г. Москва, Старомонетный пер., 35
E-mail: ilyavikentev@rambler.ru*

Поступила в редакцию 06.06.2012 г.

Цель настоящей статьи – обзор и систематизация опубликованных и полученных нами (впервые для руд Тарньерского месторождения) данных по распределению элементов платиновой группы и золота в рудах колчеданных месторождений. Подтверждена тенденция превышения концентрации золота над платиноидами. Распределение благородных металлов определяется условиями их переноса и отложения в гидротермальных растворах на основе привлечения изотермических диаграмм кислотность рН–летучесть кислорода $\log f_{O_2}$. Параметры растворов рассматриваются на основе опубликованных результатов экспериментальных исследований, которые сравниваются с данными их состава в активных гидротермальных постройках, а также исходя из условий их равновесия с природными минеральными ассоциациями сульфидов.

Ключевые слова: колчеданные месторождения, элементы платиновой группы, золото, сульфиды, гидротермальные растворы.

За последние десятилетия в отечественной и зарубежной литературе неоднократно поднимался вопрос о наличии элементов платиновой группы (ЭПГ) в рудах колчеданных месторождений. Практический интерес к ЭПГ очевиден, однако степень и глубина проработки данного вопроса пока недостаточна. Одним из существенных направлений его решения является разработка аналитических методов определения ЭПГ в рудах колчеданных месторождений, которая достигла приемлемого уровня только в последние десятилетия прошлого века. По сравнению с методами определения золота, решение этой проблемы находится на начальной стадии. Вероятной причиной такого положения является отсутствие надежных методов анализа колчеданных руд на платиноиды, которые должны отвечать таким противоречивым требованиям как высокая чувствительность, производительность и экономичность. Тем не менее, вопросы геохимии ЭПГ (платиноидов) не выпадают из поля зрения отечественных и зарубежных исследователей колчеданных месторождений, благодаря чему стало возможным провести их сравнительный анализ. Основное внимание в работе, наряду с золотом, уделяется платине и палладию, т.к. содержание других элементов платиновой группы (осмий, иридий, рутений, родий) значительно ниже и их количественное определение требует постановки специальных методик.

Определения благородных металлов в валовых пробах колчеданных руд Сафьяновского месторождения выполнялись в Центральной лаборатории Государственного предприятия (ГП) “Невскгеология”, п. Ульяновка Тосненского района Ленинградской области. Определения золота, платины и палладия выполнялись методом атомно-абсорбционного анализа. Благородные металлы в рудах Тарньерского месторождения определялись в лаборатории анализа минерального вещества ИГЕМ РАН с применением методов химического открытия образцов, концентрированием ЭПГ на сорбентах и последующим их определением в концентратах методом ICP-MS (аналитики И.Б. Никитина, Н.Н. Никольская, С.А. Горбачева). Определение золота выполнялось методом нейтронной активации (аналитик А.П. Тербин, ИГЕМ РАН).

Содержания платиноидов и золота в рудах Сафьяновского месторождения опубликованы ранее [8]. Они показали превалирование золота над палладием и платиной в единицах содержания (г/т), а также в приведенных по отношению к хондриту CI значениях. Нами впервые получены анализы платиноидов и золота в рудах Тарньерского месторождения (Северный Урал) (табл. 1). На прилагаемых диаграммах (рис. 1) в логарифмическом масштабе приводятся нормированные по хондриту CI содержания названных элементов для Тарньерского

месторождения. На них отчетливо прослеживается преобладание золота над платиноидами. Такая же тенденция характерна и для других колчеданных месторождений Урала: Бакр-Тау и Александринское [5], Узельгинское [22], Сафьяновское [8]. На них отчетливо прослеживается преобладание золота над платиноидами. Такая же тенденция намечается и для данных по рудам колчеданных месторождений Рудного Алтая [6]. Для аналогичных зарубежных месторождений наиболее подробные данные опубликованы по колчеданным рудам Иберийского пиритового пояса [17–20].

Одной из первых отечественных публикаций, где была установлена тенденция преобладания в колчеданных рудах золота над палладием и платиной является статья М.И. Новгородовой [10]. Результаты указанной публикации подтвердились последующими исследованиями месторождений Урала, Рудного Алтая и других регионов. Концентрация платиноидов в рудах колчеданных месторождений в определенной степени зависит от геодинамической обстановки их формирования. Те из них, которые пространственно и генетически связаны с вулканогенными породами среднего и кислого состава, отличаются пониженным содержанием платиноидов относительно месторождений, залегающих в основных и ультраосновных породах офиолитового комплекса [17]. Тем не менее, независимо от геодинамической обстановки формирования месторождений и в этих рудах сохраняется тенденция преобладания золота над платиноидами.

Наряду с этим, получены результаты исследований благородных металлов в сульфидных

Таблица 1. Содержание платиноидов и золота (г/т) в рудах Тарньерского месторождения

№№ проб	Ru	Rh	Pt	Pd	Au
8	0.027	0.003	0.23	0.01	7.43
27	0.018	0.004	0.58	0.03	11.62
1273	0.008	0.003	0.03	0.02	6.59
1283	0.018	0.004	0.02	0.03	1.17
1284	0.018	0.003	0.01	0.01	0.78
1285	0.013	0.003	0.04	0.02	7.25
1289	0.011	0.002	0.02	0.01	0.73
1359	0.005	0.001	0.02	0.01	0.69
1363	0.009	0.005	0.09	0.11	200.00
1369	0.025	0.004	0.10	0.03	1.14
1372	0.040	0.005	0.21	0.03	5.03
1373a	0.060	0.008	0.03	0.02	4.31
1373-b	0.029	0.005	0.14	0.03	2.44
1377	0.032	0.006	0.03	0.06	4.17

рудах современных подводных гидротермальных полей, которые принято рассматривать в качестве модели начальных этапов формирования колчеданных месторождений. При этом выявленная тенденция преобладания золота над платиноидами не зависит от положения зон гидротермального рудообразования в современных тектонических структурах [1, 11, 18, 19]. На соотношение концентраций золота и платиноидов практически не влияет и минеральный состав современных построек [1]. Превышение содержаний золота над платиноидами, так же как и для разрабатываемых древних месторождений, составляет величину примерно в два порядка.

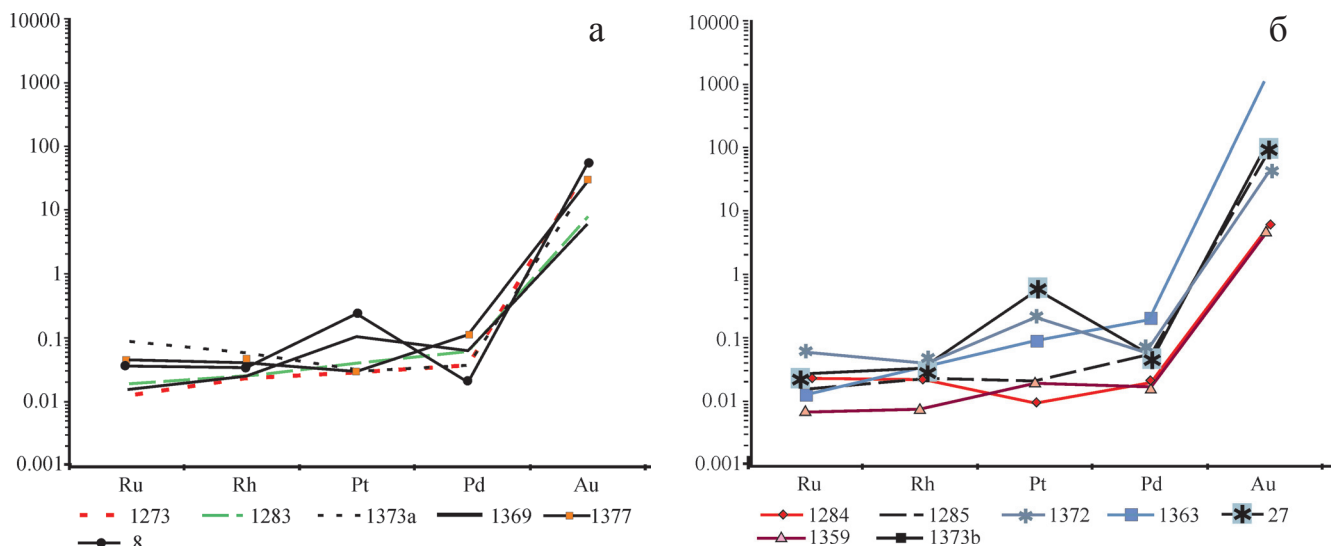


Рис. 1. Нормированные по хондриту CI содержания платиноидов и золота в рудах Тарньерского месторождения.

а – пробы 1284, 1285, 1372, 1363, 27, 1359, 1373 б; б – пробы 1273 1283, 1373 а, 1369, 1377, 8. Здесь и далее нормирование произведено по хондриту CI.

Особенности распределения благородных металлов в рудах нами рассматриваются на основе привлечения данных экспериментальных исследований по растворимости комплексных соединений золота, палладия и платины при переменных значениях состава, кислотности, летучести кислорода и температуры [4, 12, 15–17]. Мы остановились на привлечении результатов упомянутых работ по той причине, что интервалы изменения температуры при проведении экспериментов отвечают наблюдениям современного гидротермального рудоотложения в подводных условиях [1, 2, 21]. Существенную роль сыграло и то обстоятельство, что диапазон значений температуры, летучести серы и кислорода в период формирования наиболее распространенных на рассматриваемых месторождениях парагенетических минеральных ассоциаций руд, содержащих халькопирит, в значительной степени перекрывается упомянутыми экспериментальными работами [7, 9].

Одним из распространенных вариантов графической интерпретации результатов исследований по физико-химическим условиям гидротермального генезиса сульфидных руд являются изотермические диаграммы: кислотность раствора (pH)–летучесть

кислорода ($\log f_{O_2}$). Летучесть кислорода рассчитывается на основе привлечения реакции паров серы с водой: $S_{2(г\text{аз})} + 2 H_2O = 2 H_2S_{(водный\ раствор)} + O_{2(г\text{аз})}$ [3]. Кислотность растворов оценивается на основе равновесия силикатов, оксидов и карбонатов с сульфидными. Для фиксированного (модельного) состава они дают наглядное представление о смене минеральных ассоциаций сульфидов и сопровождающих их упомянутых нерудных минералов. Наиболее часто используются диаграммы, отвечающие значению температуры 250 и 300°C, которые разработаны для водных растворов модельного состава с заданными суммарными концентрациями серы, углерода и бария, а также калия, натрия, кальция и рудных компонентов. Обычно рассматриваются растворы со следующими концентрациями растворимых компонентов: $\Sigma S = 0.1$; $\Sigma Ba^{2+} = 10\text{--}3$; $\Sigma C = 0.1$; $K^+ = 0.5$; $Ca^{2+} = 0.1$ мол. %. Они могут изменяться в пределах одного порядка в ту или иную сторону, что подтверждается составом растворов современных подводных построек, а также растворов наземных областей гидротермальной активности и газовой-жидких включений в минералах [21].

В качестве возможных форм переноса золота, палладия и платины в гидротермальных раство-

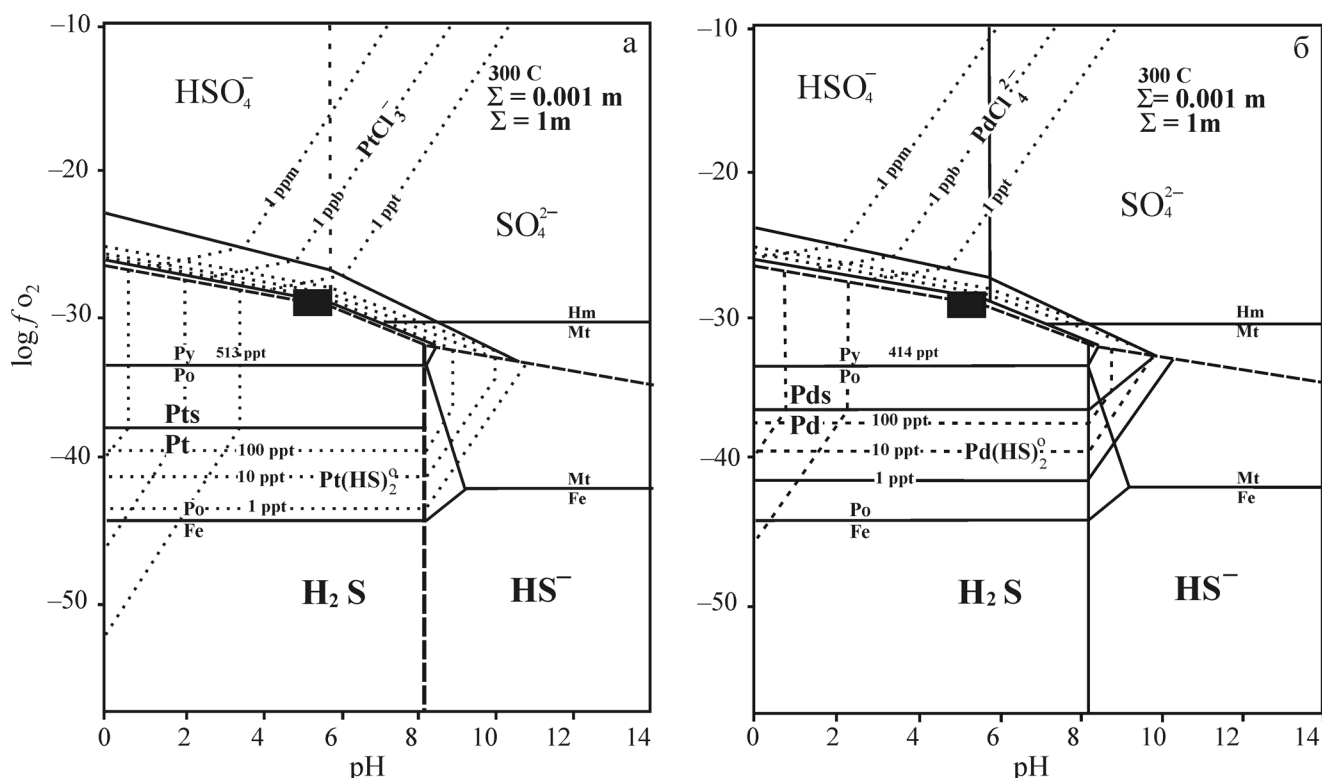


Рис. 2. Растворимость гидросульфидных и хлоридных комплексов платины (а) и палладия (б) на диаграммах $\log f_{O_2}$ – pH для системы Pt (Pd)–H–O–S–Cl при 300°C, суммарной растворимости серы $\Sigma S = 0.001$ м и концентрации хлора $\Sigma Cl = 1$ м по [16].

Обозначения: Py – пирит, Po – пирротин, Mt – магнетит, Hm – гематит, PtS (PdS) – сульфид платины (палладия), Fe, Pt, Pd – металлы. Концентрации: ppm = 10^{-6} , ppb = 10^{-9} , ppt = 10^{-12} .

рах при экспериментальных исследованиях обычно рассматриваются гидросульфидные и хлоридные комплексы данных металлов, а также продукты их гидролиза. Области устойчивости комплексных соединений золота с хлором и гидросульфидионом отображены на рис. 3. Повышенная их растворимость более 1 г/т при 300°C отмечается в области нейтральных растворов диапазон изменений pH – 7–8, $\log f_{O_2}$ – от –33 до –35 [12]. Суммарные концентрации серы и хлора в упомянутой работе составляют, соответственно, 1.0 m и 0.1 m, где m – число молей растворимого вещества на 1000 г воды [3]. При этой же температуре, но при других значениях концентрации серы и хлора, составляющих 0.001 m и 1.0 m, граница области концентрации золота более 1 ppm незначительно смещается в сторону щелочных растворов: pH – 8–9, $\log f_{O_2}$ – от –31.5 до –34 (рис. 3). Существенным моментом является то, что область максимальных концентраций золота не выходит за пределы поля устойчивости пирита, приближаясь к точке равновесия ассоциации пирит–пирротин–магнетит на диаграммах pH– $\log f_{O_2}$.

Таким образом, пониженная растворимость палладия и платины в поле устойчивости сульфидов, равновесных с рудообразующими гидротермальными растворами, не способствует миграции и накоплению данных металлов. Заметных превышений концентрации платины и палладия по отношению к золоту не наблюдается и в том случае, когда субстратом сульфидных залежей современных построек являются породы основного и ультраосновного состава (Срединно-океанический хребет, постройка Логачев). Отношение золота к платиноидам практически не изменяется и в гидротермальных постройках задуговых бассейнов. Примером этому являются наиболее изученные постройки бассейна Манус (постройка Римские развалины).

Заслуживает внимания тенденция увеличения нормированных содержаний родия на ряде отечественных и зарубежных колчеданных месторождений: Узельгинское, Куроко, Иберийский пояс. Такая же зависимость прослеживается и для подводных гидротермальных построек бассейна Манус и Срединно-океанического хребта. К сожалению, по сравнению с палладием и платиной, экспериментальные исследования по геохимии родия в гидротермальных процессах, которые по физико-химическим параметрам приближались бы к условиям колчеданного рудообразования, практически отсутствуют. В такой же степени это справедливо и по отношению к иридию, рутению и осмию. Интерпретация геохимии элементов платиновой группы в колчеданных рудах затрудняется тем, что их собственные минералы пока не обнаружены.

Если говорить в целом о геохимии и минералогии платиновых металлов в гидротермальных процессах, то в последние десятилетия установлено, что платиновая минерализация наряду золотом мо-

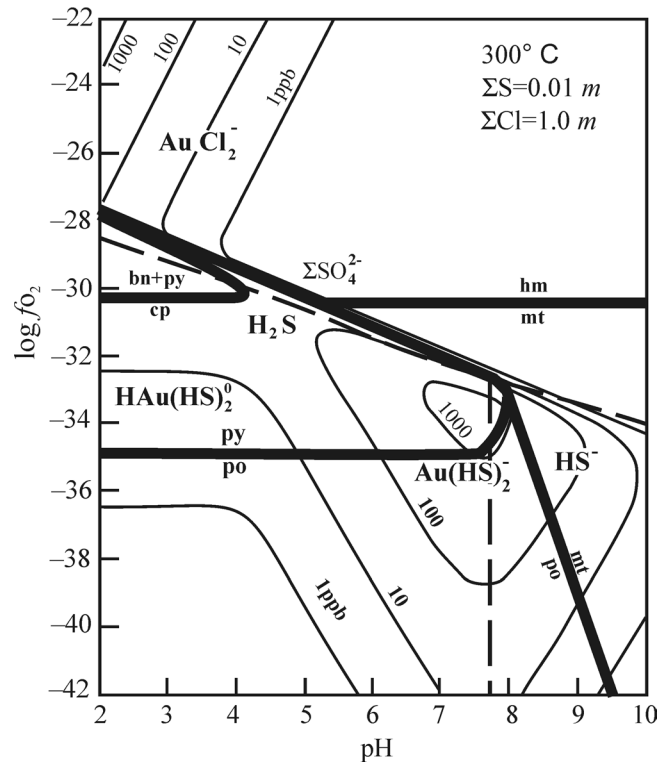


Рис. 3. Растворимость золота (ppb) в виде комплексов $Au(HS)_2^-$ и $AuCl_2^-$ как функция f_{O_2} и pH для 300°C в растворах состава $\Sigma S = 0.01$ m, $\Sigma Cl = 1.0$ m по [12].

Обозначения минералов см. рис.2.

жет накапливаться в черносланцевых толщах и урановых месторождениях. В первом случае, не выходя за рамки предлагаемой статьи, ограничимся тем, что многие исследователи связывают накопление золота и платиноидов с участием органических веществ. Особый интерес для нас представляет открытие уникальной золото-платино-палладиевой минерализации на урановых месторождениях района Аллигейтор Ривер, Северная Австралия [13,14]. Накопление благородных металлов упомянутые авторы связывают с эпигенетическими гидротермальными преобразованиями урановых руд. Минеральный состав этих руд представлен хлоритом, гематитом, уранинитом, коффинитом, самородным золотом, самородными платиной и палладием (включая их железосодержащие интерметаллиды), селенидами свинца и платиноидов, а также стибнопалладинитом. Сульфиды в этой ассоциации не упоминаются. Если обратиться к приведенным на рис. 3, 4 диаграммам pH–летучесть кислорода ($\log f_{O_2}$), то в области значений pH, отвечающей повышенной кислотности раствора и летучести кислорода, различие предельных концентраций насыщения растворов с одной стороны золотом и с другой – платиной и палладием практически нивелируются, не

превышая одного порядка. В области устойчивости сульфидов и, особенно близких к положению точки буферного равновесия пирит–пирротин–магнетит, различие содержания золота с содержанием палладия и платины может достигать нескольких порядков. Наличие в природе комплексной золото–платино–палладиевой минерализации, включая отраженные в литературе данные по экспериментальным исследованиям и ранее полученные нами физико–химические параметры формирования руд колчеданных месторождений, согласуются с предлагаемым нами механизмом превалирования золота над платиноидами.

Выполненные исследования распределения содержаний благородных металлов в колчеданных рудах и анализ опубликованных экспериментальных данных по растворимости комплексных соединений золота, палладия и платины в гидротермальных растворах при физико–химических условиях образования парагенетических минеральных ассоциаций сульфидов позволяют заключить следующее:

- колчеданные месторождения Урала и других регионов, а также продукты современного гидротермального рудообразования, отличаются преобладанием концентрации золота над платиноидами, из которых ведущими элементами являются платина и палладий;

- состав гидротермальных растворов, равновесных с сульфидными минеральными ассоциациями, определял перенос золота и платиноидов в виде их комплексных соединений с сероводородом и продуктами его гидролиза;

- превалирование концентраций золота в растворах связано с повышенной на несколько порядков растворимостью гидросульфидных комплексов золота по сравнению с аналогичными комплексами палладия и платины.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: проекты 13-05-00980 и 13-05-96036, а также проект УрО РАН 12-П-5-2015 Программы № 27 Президиума РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богданов Ю.А., Бортников Н.С., Викентьев И.В. и др. Минералого–геохимические особенности гидротермальных сульфидных руд и флюида поля Рейнбоу, ассоциированного с серпентинитами, Срединно-Атлантический хребет (36°14') // Геология рудных месторождений. 2002. Т. 44, № 6. С. 510–542.
2. Бортников Н.С., Викентьев И.В. Современное сульфидное полиметаллическое минералообразование в Мировом океане // Геология рудных месторождений. 2005. Т. 47, № 1. С. 16–50.
3. Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М.: Мир, 1981. 576 с.
4. Горбачев Н.С., Дадзе Т.П., Каширцева Г.А., Куниц А.Ф. Флюидный перенос золота, палладия, редкоземельных элементов и генезис рудопроявлений Приполярного Урала // Геология рудных месторождений. 2010. Т. 52, № 3. С. 241–259.
5. Добровольская М.Г., Дистлер В.В. Платиновые металлы в рудах медноколчеданных месторождений Южного Урала // Руды и металлы. 1998. № 4. С. 56–64.
6. Лапухов А.С., Иванов Н.Б. Благороднометалльные геохимические ассоциации колчеданно–полиметаллических месторождений рудноалтайского типа // Геология и геофизика. 1993. № 4. С. 92–100.
7. Молошаг В.П. Использование состава минералов для оценки физико–химических условий образования колчеданных руд Урала // Литосфера. 2009. № 2. С. 28–40.
8. Молошаг В.П. Геохимия платиноидов в рудах колчеданных месторождений Урала // Металлогения древних и современных океанов–2011. Рудность осадочно–вулканогенных и гипербазитовых комплексов. Миасс: ИМин УрО РАН, 2011. С. 148–150.
9. Молошаг В.П., Грабежеев А.И., Викентьев И.В., Гуляева Т.Я. Фации рудообразования колчеданных месторождений и сульфидных руд медно–золото–порфировых месторождений Урала // Литосфера. 2004. № 2. С. 30–51.
10. Новгородова М.И. Платина, палладий и золото в медноколчеданных рудах Южного Урала // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226, № 4. С. 942–944.
11. Douville E., Charlou J.L., Oelkers E.H. et al. The Rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids // Chem. Geol. 2002. V. 184. № 1–2. P. 37–48.
12. Hayashi K., Ohmoto H. Solubility of gold in NaCl- and H₂S-bearing aqueous solutions at 250–350°C // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. P. 2111–2126.
13. Jaireth S. The calculated solubility of platinum and gold in oxygen-saturated fluids and the genesis of platinum–palladium and gold mineralization in the unconformity-related uranium deposits // Mineral. Depos. 1992. V. 27. P. 42–54.
14. Mernagh T.P., Heinrich C.A., Leckie J.F. et al. Chemistry of low-temperature hydrothermal gold, platinum, and palladium (± uranium) mineralization at Coronation Hill, Northern Territory, Australia // Econ. Geol. 1994. V. 89. P. 1053–1073.
15. Mountain B.W., Wood S.A. Chemical controls of the solubility, transport, and deposition of platinum and palladium in hydrothermal solutions: A thermodynamic approach // Econ. Geol. 1988. V. 83, № 3. P. 492–510.
16. Pan P., Wood S.A. Solubility of Pt and Pd sulfides and Au metal in aqueous bisulfide solutions. I. Results at 200–350°C and saturated vapor pressure // Mineral. Depos. 1994. V. 29. P. 373–390.
17. Pan Y., Xie Q. Extreme fractionation of platinum group elements in volcanogenic massive sulfide deposits // Econ. Geol. 2001. V. 96, № 3. P. 645–651.
18. Pašava J., Vymazalová A., Petersen S., Herzig P. PGE distribution in massive sulfides from the PACMANUS hydrothermal field, eastern Manus basin, Papua New Guinea: implications for PGE enrichment in some ancient volcanogenic massive sulfide deposits // Mineral. Depos. 2004. V. 39. P. 784–792.

19. Pašava J., Vymazalová A., Petersen S., Herzig P. PGE fractionation in seafloor hydrothermal systems: examples from mafic- and ultramafic-hosted hydrothermal fields at the slow-spreading Mid-Atlantic Ridge // Mineral. Depos. 2007. V. 42. P. 423–431.
20. Pašava J., Vymazalová A., Tornos F. PGE distribution in massive sulfide deposits of the Iberian Pyrite Belt // Mineral. Depos. 2007. V. 42. P. 309–314.
21. Schmidt K., Garbe-Schönberg D., Koschinsky A. et al. Fluid elemental and stable isotope composition of the Nibelungen hydrothermal field (8°18' S, Mid-Atlantic Ridge): Constraints on fluid–rock interaction in heterogeneous lithosphere // Chem. Geol. 2011. V. 280. P. 1–18.
22. Vikentyev I.V., Yudovskaya M.A., Mokhov A.V. et al. Gold and PGE in massive sulfide ore of the Uzelginsk deposit, Southern Urals, Russia // Canad. Mineral. 2004. V. 42. P. 651–665.

Рецензент Е.В. Аникина

Characteristics of PGE and gold distribution in volcanogenic massive sulfide deposits of the Urals

V. P. Moloshag*, I. V. Vikent'ev**

*Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch of RAS

**Institute of Geology of Ore Deposits, Petrology, Mineralogy and Geochemistry (IGEM) RAS

The purpose of this article is a review and systematization of published and received by us (the first time for Tarn'er ore deposits) data on the distribution of platinum group elements (PGE) and gold in pyrite ore deposits. The analysis of published data confirmed the trend of excess concentrations of gold over platinum group. Distribution of precious metals is determined by the conditions of their transport and deposition in hydrothermal solutions by involving in isothermal diagrams: acidity (pH)–oxygen fugacity ($\log f_{O_2}$). Parameters of the solutions are considered on the basis of published experimental results, which are compared with the data of their composition in active hydrothermal buildings, as well as on the basis of their equilibrium with the natural sulfide mineral assemblages.

Key words: *sulfide deposits, platinum group elements, gold sulfide hydrothermal solutions.*