

**К ВОПРОСУ ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДНО-СУЛЬФИДНЫХ
АССОЦИАЦИЙ НА ВОЛКОВСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ
(по расчетным данным)**

З.И. Полтавец, Ю.А. Полтавец

При изучении благороднометальной минерализации в медносульфидных и титаномагнетитовых рудах Волковского месторождения и сопоставлении ее с таковой в сульфидных рудах других близких по генезису месторождений (Солт-Чак, Джорджи Лейк, Номгон и др.) обращает на себя внимание тот факт, что на Волковском месторождении платиноиды в сульфидной форме пока не обнаружены ни в виде собственных минералов (PdS , PtS и др.), ни в виде сульфопинелей ($CuPt_2S_4$ и др.). Это отмечалось и другими исследователями [Молошаг и др., 2000]. Отсутствие сульфидных форм бла-

городных металлов на первый взгляд кажется странным, поскольку генезис палладиевой минерализации здесь увязывается в целом с медносульфидным оруденением. По мнению целого ряда исследователей (цитируется по [Г.Н. Аношин, 2000]), такое несоответствие (приуроченность платиновых металлов к сульфидам в базитах и минеральная форма их в виде соединений с мышьком, сурьмой, висмутом и теллуrom) характерно для большинства месторождений ЭПГ. В качестве возможной причины такого несоответствия ранее рассматривалось воздействие более поздней флюидной

Вычисленные значения $\lg fS_2$ для минеральных равновесий

N ⁰ п.п	Реакции	Температура, T° C		
		500	700	900
1	$PdS_2 = Pd + S_2^{\uparrow}$	-4.36	1.17	2.34
2	$FeS_2 = FeS + 0.5 S_2^{\uparrow}$	-5.96	-2.12	0.40
3	$3FeS + 2O_2^{\uparrow} = Fe_3O_4 + 1.5 S_2^{\uparrow}$	-12.97	-7.73	-5.83
4	$4 Cu_5FeS_4 + Cu_9S_5 + 2 O_2^{\uparrow} = CuFeS_2 + 14 Cu_2S + Fe_3 O_4 + 2.5 S_2^{\uparrow}$	-15.45	-10.18	-7.49
5	$14 CuFeS_2 + 8.666 O_2^{\uparrow} = Cu_5FeS_4 + Cu_9S_5 + 4.333 Fe_3 O_4 + 9.5 S_2^{\uparrow}$	-13.05	-7.87	-5.52

Примечание. Расчеты проведены с использованием термодинамических данных по П.Б.Бартону [Воган, Крейг, 1981]. В реакциях равновесий с участием магнетита фугитивность серы ($\lg fS_2$) вычислена с учетом летучести кислорода, рассчитанной на основе компьютерного моделирования фракционной кристаллизации габброидного расплава для пород Волковского массива по программе КОМА ГМАТ [Арискин, Бармина, 2000]

фазы, вызывавшей перераспределение элементов платиновой группы из сульфидной фазы в соединения с другими летучими. Не отрицая в принципе такой возможности, мы полагаем все же, что причина здесь в ином, поскольку трудно представить, чтобы на месторождениях повсеместно могли проявиться такие наложенные процессы без сохранения в виде реликтов первичных минеральных форм платиноидов. Поэтому был предпринят термодинамический анализ по выяснению влияния фугитивности серы на термодинамическую устойчивость Pd-содержащих минеральных фаз и окисно-сульфидных ассоциаций. Проведенные термодинамические расчеты (табл.) показали, что образование сульфидов палладия (и платины) возможно при относительно высокой фугитивности серы, близкой к пирит-пирротинovому равновесию (рис. 1).

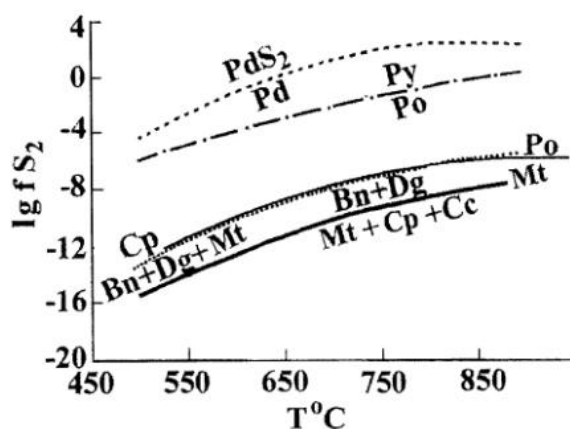
По-видимому, сульфидные руды месторождения, с которыми связана и благороднометаллическая минерализация, сформированы при очень низкой фугитивности серы – на нескольких порядков (до 5 lg ед.) ниже пирит-пирротин-

нового равновесия (что, кстати, объясняет также и отсутствие в рудах пирротина и пирита). Однако для формирования борнит-халькопиритовой ассоциации с титаномagnetитом, дигенитом или халькозином эти значения фугитивности серы достаточны.

Кроме того, термохимические расчеты свидетельствуют также о том, что палладий характеризуется наибольшим химическим сродством к теллуру, а не к сере, на что указывает более низкое расположение на диаграмме кривой для $PdTe_2$ по отношению к PdS_2 (рис. 2а). Платина же, по-видимому, наиболее прочное соединение образует с мышьяком (рис. 2б). Из анализа этих диаграмм отчетливо виден разный характер влияния примесных элементов (как анионов, так и катионов) на термодинамическую устойчивость различных соединений палладия и платины. Так, наиболее летучими образованиями (наименее устойчивыми) являются соединения этих металлов с кислородом и хлором, а наименее (наиболее прочными) –

Рис. 1. Соотношения между летучестью серы ($\lg fS_2$) и температурой для окисно-сульфидных ассоциаций.

Диаграмма составлена с использованием термодинамических данных [Mountain and Wood, 1988; Наумов, Рыженко и др., 1971]. Символы: Bn – борнит, Cc – халькозин, Cp – халькопирит, Dg – дигенит, Mt – титаномagnetит, Po – пирротин, Py – пирит.



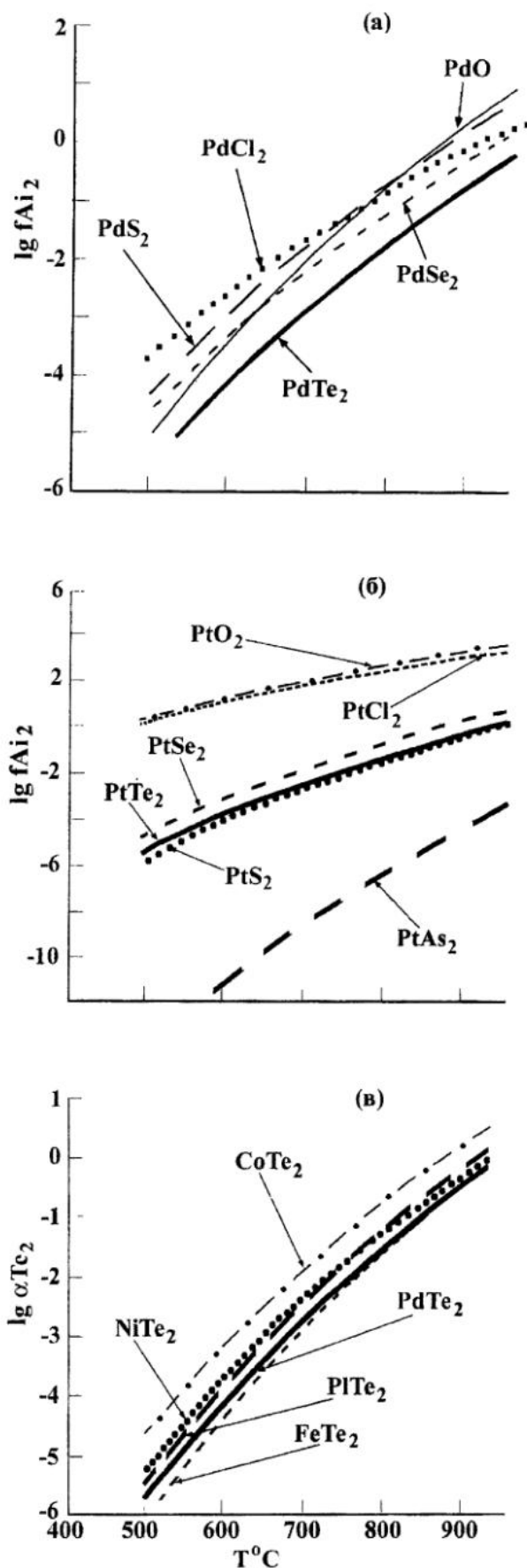


Рис. 2. Соотношение между летучестью $\lg f_{A_2}$ (S_2 , Cl_2 , Se_2 , O_2 и Te_2) и температурой для соединений палладия, платины и теллуридов металлов группы железа.

Расчет кривых равновесий проведен с использованием термодинамических констант [Рузинов, Гуляницкий, 1975; Mountain and Wood, 1988].

с такими элементами, как мышьяк, селен и теллур. В связи с этим следует обратить внимание на то, что PtAs_2 (и, по-видимому, PdAs_2) характеризуется наиболее низкой фугитивностью мышьяка и поэтому, возможно, является наиболее устойчивым соединением в широком температурном интервале с расширением поля устойчивости в область низких температур. Среди соединений палладия с различными анионами наибольшей устойчивостью должен обладать теллурид палладия в форме меренскиита PdTe_2 (рис. 2а). Интересно проследить за характером влияния элементов группы железа (Fe, Co и Ni) и группы серы (S, As, Se) на устойчивость теллуридов палладия и платины. Как видно из диаграммы (рис. 2в), теллуриды этих металлов, особенно в высокотемпературной области ($\approx 800^{\circ}\text{C}$ и выше), по сравнению с платиной и палладием характеризуются более высокой фугитивностью (активностью) теллура; то есть в группе катионов замещение палладия никелем и кобальтом, в меньшей степени платиной и железом, должно сокращать поле устойчивости теллуридов палладия. Относительно золота в связи с этим следует заметить, что в высокотемпературной области золото должно находиться преимущественно в самородном виде в ассоциации с "малопримесными" теллуридами палладия, а в относительно низкотемпературной ($\approx 700^{\circ}\text{C}$ и менее) – в виде теллуридов.

Таким образом, низкая фугитивность серы и высокое химическое сродство палладия (и платины) к теллуру в процессе образования медносulfидных руд и сопутствующей благороднометалльной минерализации являются причинами отсутствия в составе руд месторождения как пирит- и пирротинсодержащих ассоциаций, так и сульфидов платиноидов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ "Урал-2002" (проект 02-05-96426).

Список литературы

Аношин Г.Н. Аналитическая геохимия благородных металлов и ртути//Автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук. Новосибирск, 2000. 56 с.

Арискин А.А., Бармина Г.С. Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. М.: Наука, МАИК "Наука/Интерпериодика", 2000. 363 с.

Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М.: Мир, 1981. 565 с.

Молошаг В.П., Коробейников А.Ф. Новые данные о платиноидной минерализации медно-железо-

ванадиевых руд // Магматические и метаморфические образования Урала и их металлогения. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. С. 90-91.

Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 240 с.

Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. М.: Металлургия. 1975. 416 с.

Mountain B. and Wood S.A. Chemical Controls on the Solubility, Transport, and Deposition of Platinum and Palladium in Hydrothermal Solutions: A Thermodynamic approach // Economic Geology. 1988. Vol. 83. P. 492-510.