

Ю.А. Полтавец, Г.С. Нечкин, З.И. Полтавец

### О ХАРАКТЕРЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ Pd и Pt в РУДНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСАХ ВОЛКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТИТАНОМАГNETИТОВЫХ И МЕДНОСУЛЬФИДНЫХ РУД (СРЕДНИЙ УРАЛ)

В данной статье на основе полученных нами эмпирических данных по содержанию Pd и Pt в главных рудообразующих минералах Волковского месторождения и анализа опубликованных в последнее время данных по минералогии и геохимии этих элементов [Молошаг и др., 2000; Волченко и др., 2001] предпринята попытка рассмотреть поведение указанных благородных металлов с физико-химических позиций. Напомним, что на данном месторождении ванадийсодержащие титаномagnetитовые руды и ассоциирующее с ними медносульфидное оруденение представлены в виде вкрапленных сульфидно-magnetитовых руд в габброидах. Их пространственная совмещенность обусловлена ходом эволюции пород габбрового комплекса и сопутствующих ей рудообразующих процессов. Временная последовательность выделения главных рудных минералов, прослеживающаяся на фоне понижения температуры, такова: титаномagnetит, борнит, борнит+халькопирит, халькопирит, пирит. Борнит, а за ним и халькопирит, отлагаются в габбровой матрице в ранних термоусадочных полостях, расчленяющих апатит-титаномagnetитовые кумулаты. Проявляется

некоторое замещение борнитом апатита и титаномagnetита. Начало этого процесса опережает кристаллизацию биотита в габбро и в своем развитии синхронно ей. Отложение сульфидов меди в габбро не сопровождается околорудными изменениями, свойственными гидротермальным сульфидным образованиям. Пирит же носит характер явно наложенной минерализации, значительно оторванной во времени от основных руд Волковского месторождения и связанной парагенетически с внедрением более молодого диоритового массива (Черновского).

Благороднометальная минерализация (теллуриды палладия, самородное золото и др.) приурочена, главным образом, к медносульфидным минералам (борниту и халькопириту), о чем свидетельствуют как полученные нами данные (табл. 1, рис. 1.), так и данные других исследователей [Мурзин и др., 1988; Волченко и др., 2001 и др.].

Как видно из таблицы 1, несмотря на достаточно широкие вариации в содержаниях элементов в минералах, наблюдаются вполне определенные закономерности, проявившиеся в последовательном (от минералов ранних этапов образова-

Средние содержания Pd и Pt в главных рудных минералах Волковского месторождения, г/т

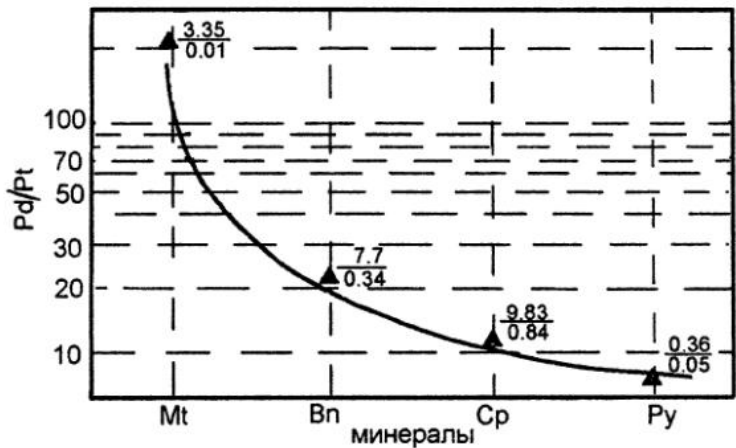
№ п.п.	Монофракции минералов	Число анализов	Pd	Pt	Pd/Pt
1	Магнетит	7	<u>3.35</u> 0.10–4.80	<u>0.015</u> 0.009–0.027	335
2	Борнит	8	<u>7.7</u> 2.92–13.47	<u>0.348</u> 0.020–0.740	22.6
3	Халькопирит	5	<u>9.83</u> 8.24–11.42	<u>0.842</u> 0.220–1.550	11.7
4	Пирит	5	<u>0.36</u> 0.10–0.58	<u>0.051</u> 0.039–0.083	7.2

Примечание. Дробные числа означают: в числителе – средние арифметические содержания элементов, в знаменателе – интервал колебаний содержаний элементов.

Определение элементов проведено атомно-абсорбционным методом в Ин-те испытаний и сертификации минерального сырья при УГГА, чувствительность анализа на Pt – 0.005 г/т, на Pd – 0.01 г/т.

Рис. 1. Отношение Pd/Pt в главных рудных минералах Волковского месторождения.

Символами обозначены: Mt – титаномагнетит, Bn – борнит, Cp – халькопирит, Py – пирит. Цифрами: в числителе – содержание Pd в г/т, в знаменателе – Pt, г/т.



ния руд, оксидов, к более поздним) обогащению рудных минералов указанными элементами с одновременным снижением в них Pd/Pt отношения.

Таким образом, в процессе главного рудообразующего этапа относительное обогащение рудных минералов платиной происходит в большей степени, чем обогащение палладием.

Как известно, в пределах отдельных рудопроявлений Волковского массива по данным [Мурзин и др., 1988; Волченко и др., 2001] минералы платиновой группы представлены исключительно теллуридами палладия: меринскиитом – PdTe<sub>2</sub>, котульскиитом – PdTe и кейтконином – Pd<sub>3-x</sub>Te, содержащими в переменных количествах (от долей до 1–2%) Ag, Au, Pt. Эти минералы находятся преимущественно в виде включений размером 0,001–0,025 мм в главных медьсодержащих минералах (борните и халькопирите), не образуя каких-либо самостоятельных прожилковых или секущих форм. При этом

обращает на себя внимание, что, несмотря на проведенные ранее детальные исследования, платиноиды в сульфидной форме пока не обнаружены ни в виде собственных минералов (PtS, PdS и др.), ни в виде сульфопинелей (CuPt<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и др.). Отсутствие сульфидных форм этих металлов на первый взгляд кажется странным, поскольку генезис платиноидной минерализации здесь увязывается в целом с медносульфидным оруденением, формирование которого идет с участием обогащенных S, а не Te флюидов.

Из анализа литературных данных [Mountain, Wood, 1988] следует, что поля устойчивости соединений сульфидов и теллуридов Pd и Pt, в значительной своей части находящиеся в области устойчивости оксидно-сульфидных рудных ассоциаций (магнетит, пирит и пирротин), зависят от кислотности-щелочности гидротермальных растворов, обуславливающей формы нахождения анионов S и Te в растворе:

в виде  $HS^-$  и  $HTe^-$  в слабо- и умереннощелочных условиях ( $pH = 8-12$ ) и  $H_2S^0$  и  $H_2Te^0$  – в слабокислых и кислых условиях ( $pH \leq 8$ ). Проведенные нами термодинамические расчеты свидетельствуют о том, что Pd и Pt независимо от состояния рудообразующего флюида, характеризуются наибольшим химическим сродством к Te, а не к S. Об этом говорят заметно большие отрицательные значения изобарного потенциала реакций образования теллуридов Pd и Pt по сравнению с сульфидами (рис. 2). Поэтому, несмотря на очень малые концентрации теллура (первые г/т) в рудах месторождения [Молошаг и др., 2000] платиноиды представлены в теллуридной форме. Из этой же диаграммы также отчетливо видно влияние состояния водного флюида: в докритической области наибольшим сродством к сере обладает платина, тогда как в надкритических условиях, наоборот, – палладий, в то же время на составе теллуридов это влияние практически не сказывается. Для наших целей важно подчеркнуть то обстоятельство, что с возрастанием температуры увеличивается разница в значениях  $\Delta Z^T$  реакций образования теллуридов Pd и Pt (см. рис. 2). Отсюда вытекает одно важное следствие, проверяемое на эмпирическом уровне: по Pd/Pt отношению можно судить (при прочих равных условиях) об относительной температуре образования платиноидов.

Реакции образования сульфидов и теллуридов платины и палладия можно представить как сумму или разность двух или нескольких одновременно протекающих реакций (табл. 2).

В этих реакциях отношение активностей палладия к платине в теллуридах находится в прямой зависимости от их соотношения в сульфидах и обратной от константы равновесия: на-

пример для первой реакции  $K = a^{PtTe} \cdot a^{PdS} / a^{PdTe} \cdot a^{PtS}$  или  $K = (a^{PdS} / a^{PtS}) / (a^{PdTe} / a^{PtTe})$ ; после замены активностей фаз на их мольные доли и несложного преобразования и упрощения последнее уравнение для наглядности можно представить в форме:  $(Pd/Pt)^{Te} = K^{-1} \cdot (Pd/Pt)^S$ , где  $K = \exp(-\Delta Z^T / RT)$ . Как следует из этой формулы и табличных данных (см. реакции 3 и 4, как наиболее приближенные к природным условиям) максимальные значения отношения Pd/Pt в содержащих их теллуридах, ассоциирующих с окисно-сульфидными минералами, будут наблюдаться (при прочих равных условиях, например, при  $a^{PdS} / a^{PtS} = \text{const}$  и  $(f_{H_2O}^{Pt} \cdot f_{H_2}^{Pt}) / f_{H_2S}^{Pt} = \text{const}$ ) при наиболее высоких температурах, то есть когда  $K = \text{min}$ . И наоборот, с падением температуры минералообразования, константа равновесия в этих реакциях возрастает, что соответственно должно приводить к уменьшению Pd/Pt отношения в сульфидах, содержащих эти элементы. Поэтому те немногочисленные данные (табл. 1), которые получены нами, представляются вполне закономерными, отражающими температурную зависимость: уменьшение Pd/Pt отношения в главных рудных ассоциациях по мере эволюции рудообразующего процесса на фоне общего понижения температуры минералообразования. Между прочим, о возрастании роли Pt относительно палладия с понижением температуры можно судить и по Pd/(Pd+Pt) отношению в теллуридах палладия: кейтконите, котульските, меринскиите, расположенных в порядке снижения температуры их образования. Так, судя по средним содержаниям Pd и Pt в теллуридах палладия (Волченко и др., 2001), это отношение равно: в кейтковите – 0,99 (0,47; 6)\*, котульските – 0,98 (0,66; 6), меринскиите – 0,96 (0,93; 6).

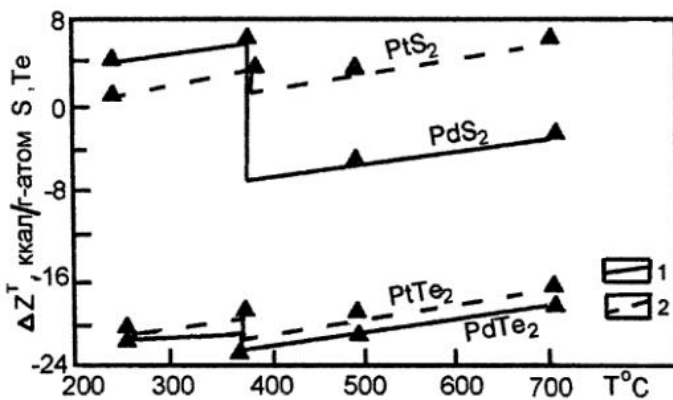


Рис. 2. Изменение изобарного потенциала реакций образования сульфидов и теллуридов платиноидов с температурой (см. реакции 1 и 2, табл. 1).

\* В скобках – первое число означает содержание Pt в мас. %, второе – число анализов.

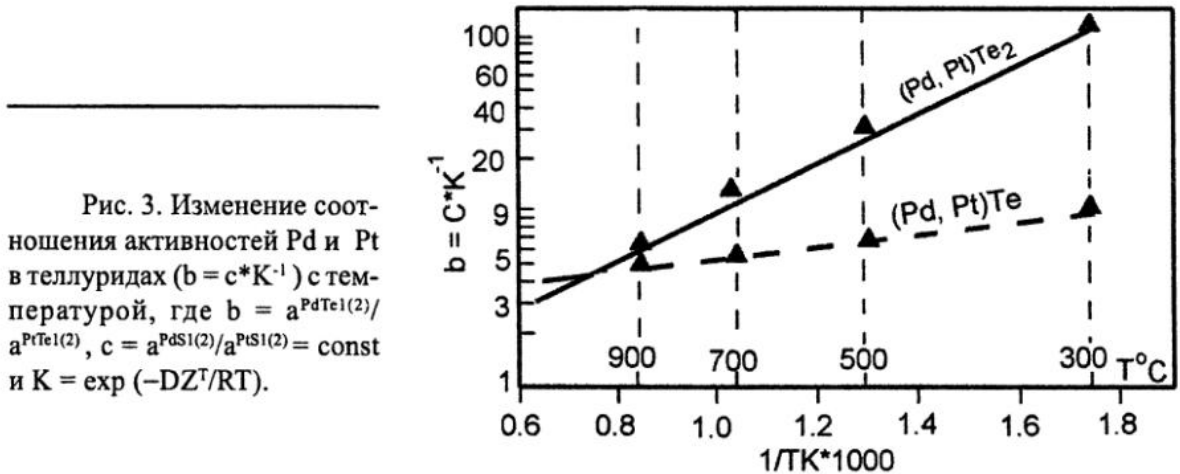
Изменения константы равновесия LgK с температурой

№ п.п.	Реакции	$\Delta Z^\circ$ , ккал/моль	$\Delta S^\circ$ , э.е.	T°C	LgK
1	$\text{PdTe} + \text{H}_2\text{S}^\uparrow \leftrightarrow \text{PdS} + \text{H}_2\text{Te}^\uparrow$	2.106	-1.7	300	-0.981
	$\text{PtS} + \text{H}_2\text{Te}^\uparrow \leftrightarrow \text{PtTe} + \text{H}_2\text{S}^\uparrow$			500	-0.824
				700	-0.731
				900	-0.670
2	$\text{PdTe}_2 + 2\text{H}_2\text{S}^\uparrow \leftrightarrow \text{PdS}_2 + 2\text{H}_2\text{Te}^\uparrow$	5.864	1.8	300	-2.047
	$\text{PtS}_2 + 2\text{H}_2\text{Te}^\uparrow \leftrightarrow \text{PtTe}_2 + 2\text{H}_2\text{S}^\uparrow$			500	-1.416
				700	-1.044
				900	-0.799
3	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + (4.5\text{H}_2\text{S}^\uparrow) \leftrightarrow$ $4\text{CuFeS}_2 + 1/2\text{Cu}_2\text{S} + (4\text{H}_2\text{O}^\uparrow + 1/2\text{H}_2^\uparrow)$	-19.794	-23.17	300	5.119
	$\text{PdTe}_2 + \text{PtS}_2 \leftrightarrow \text{PdS}_2 + \text{PtTe}_2$			500	2.493
				700	0.933
				900	-0.089
4	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + (4.5\text{H}_2\text{S}^\uparrow) \leftrightarrow$ $4\text{CuFeS}_2 + 1/2\text{Cu}_2\text{S} + (4\text{H}_2\text{O}^\uparrow + 1/2\text{H}_2^\uparrow)$	-23.551	-26.67	300	6.185
	$\text{PdTe} + \text{PtS} \leftrightarrow \text{PdS} + \text{PtTe}$			500	3.077
				700	1.246
				900	0.911

Примечание. Расчеты проведены с использованием термодинамических данных (Воган и др., 1981; Mountain B.W., 1988 и др).

Таким образом, полученные данные (не смотря на весьма ограниченный фактический материал), позволяет сделать общий вывод о том, что Pd-Pt минерализация по своей природе является сопутствующей образованию титаномагнетитовых и медносulfидных руд, находясь в равновесии с их минералами. В противном случае (если считать Pd-Pt минерализацию наложенной на руды в гидротермальный этап)

мы вправе были бы ожидать близкие Pd/Pt отношения в рассматриваемых минералах. Реакции 1 и 2 (табл. 2) как раз и отображают этот случай, когда Pd/Pt отношение в рудных минералах, наоборот, возрастает на фоне снижающейся температуры в процессе развития рудообразующей системы. Это хорошо видно на диаграмме (рис. 3). Кроме того, судя по взаимному расположению кривых, можно сделать еще ряд



интересных выводов. 1. Чем выше температура образования платиноидов, тем более сходными будут их составы по соотношению рассматриваемых элементов. Так, например, при температуре около 900С° Pd/Pt отношения в меринскиите и котульските будут приближаться друг к другу. Не следует забывать, однако, что полученные выше соотношения относятся к идеализированным условиям, поэтому при сопоставлении расчетных данных и их приложении к природным ассоциациям или их интерпретации необходимо соблюдать должную осторожность. В данном случае для нас важен качественный результат, а именно: при относительно низких температурах образования платиноидов это отношение должно быть более высоким в меринскиите, при более же высоких – наоборот, это отношение должно быть выше в котульските, что, кстати, и наблюдается в природных условиях. 2. Далее, как следует из диаграммы, для определения относительной температуры окисдно-сульфидных рудных фаз, содержащих Pd и Pt, в большей мере оказывается пригодным состав меринскиита –  $(Pd,Pt)Te_2$  (из-за большей крутизны “меринскиитовой” линии), тогда как в других теллуридах, котульските –  $(Pd,Pt)Te$  или кейтконите (?) –  $(Pd_{3-x}Pt_x)Te$ ,

следует ожидать в общем слабую зависимость Pd/Pt отношения от температуры.

Исследования проводились при поддержке ФЦП «Интеграция» и проекта Minurals.

#### Список литературы

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

*Волченко Ю.А., Коротеев В.А., Неустроева И.И. и др.* Основные минералого-геохимические черты нового Баронского типа золото-палладиевых руд Урала // Ежегодник-2000 ИГиГ. Екатеринбург: ИГиГ УрО РАН, 2001. С. 148–157.

*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. 90–101.

*Мурзин В.В., Молошаг В.П., Волченко Ю.А.* Парагенезис минералов благородных металлов в медно-железо-ванадиевых рудах волковского типа на Урале // Доклады АН СССР. 1988. Т. 300. N 5. С. 1200–1202.

*Mountain B. W. 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.