

## МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

## ЭЛЕМЕНТЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И ЗОЛОТО В РУДАХ КОЛЧЕДАНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАЛА: НОВЫЕ ДАННЫЕ

© 2012 г. В. П. Молошаг, И. В. Викентьев\*

За последние десятилетия в отечественной и зарубежной литературе неоднократно поднимается вопрос о наличии элементов платиновой группы (ЭПГ) в рудах колчеданных месторождений. Практический интерес к ЭПГ очевиден. Однако степень, глубина проработки данного вопроса пока недостаточны. 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 золотом, 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, или платиноидов (данные термины тождественны по своему содержанию), не выпадают из поля зрения отечественных и зарубежных исследователей колчеданных месторождений, благодаря чему стало возможным провести их сравнительный анализ. Платиноиды в рудах колчеданных месторождений представлены преимущественно платиной и палладием. Содержания остальных элементов платиновой группы на один-два, иногда и несколько порядков ниже [3, 4, 18, 19, 22]. Результаты их определений основаны на постановке специальных методик по причине заведомо более низких содержаний осмия, иридия, рутения и родия, чем платины и палладия в рудах, поэтому наряду с золотом основное внимание уделяется последним из названных металлов. Целью предлагаемой статьи является обзор и систематизация опубликованных и полученных нами данных по распределению ЭПГ и золота в рудах колчеданных месторождений.

Определения благородных металлов в валовых пробах колчеданных руд Сафьяновского месторождения выполнялись в Центральной лаборатории Государственного предприятия (ГП) «Невскгеология», Ленинградская область, Тосненский район, п. Ульяновка. Определения золота, платины и палладия выполнялись методом атомно-абсорбционным анализа. Благородных 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, ИГЕМ РАН). Определение золота выполнялось методом нейтронной активации (аналитик Тербин А.П., ИГЕМ РАН).

Содержания платиноидов и золота в рудах Сафьяновского месторождения опубликованы ранее [7]. Они приведены на рис. 1 в виде нормированных по хондриту CI содержаний. Нами впервые получе-

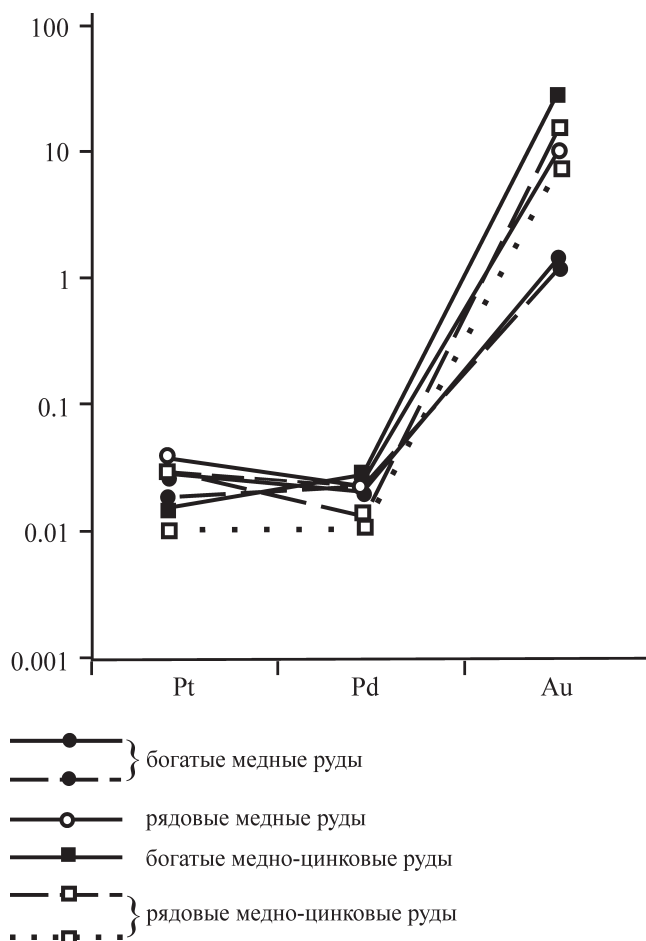


Рис. 1. Нормированные по хондриту CI содержания платины, палладия и золота в рудах Сафьяновского месторождения.

\* ИГЕМ РАН, ilyavikentev@rambler.ru

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

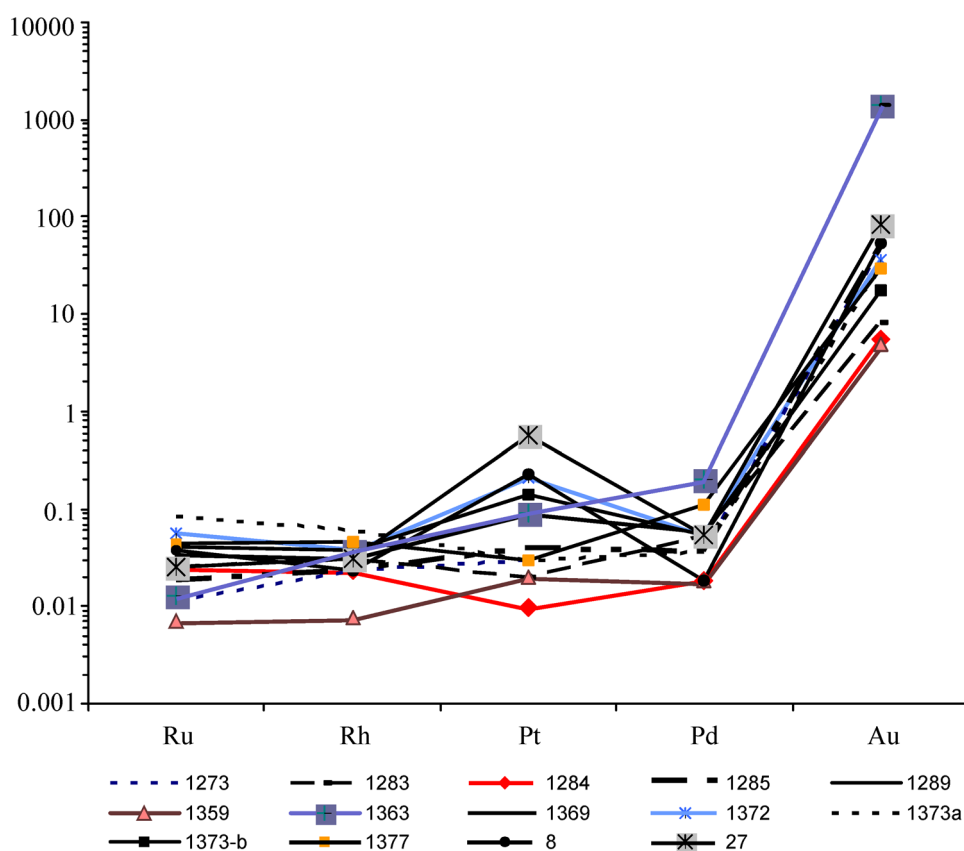
№№ проб	Ru	Rh	Pt	Pd	Au
1273	0.008	0.003	0.03	0.02	6.59
1283	0.018	0.004	0.02	0.03	1.17
1284	0.018	0.003	0.01	0.01	0.78
1285	0.013	0.003	0.04	0.02	7.25
1289	0.011	0.002	0.02	0.01	0.73
1359	0.005	0.001	0.02	0.01	0.69
1363	0.009	0.005	0.09	0.11	200.00
1369	0.025	0.004	0.10	0.03	1.14
1372	0.040	0.005	0.21	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
TP-8	0.027	0.003	0.23	0.01	7.43
TP-27	0.018	0.004	0.58	0.03	11.62

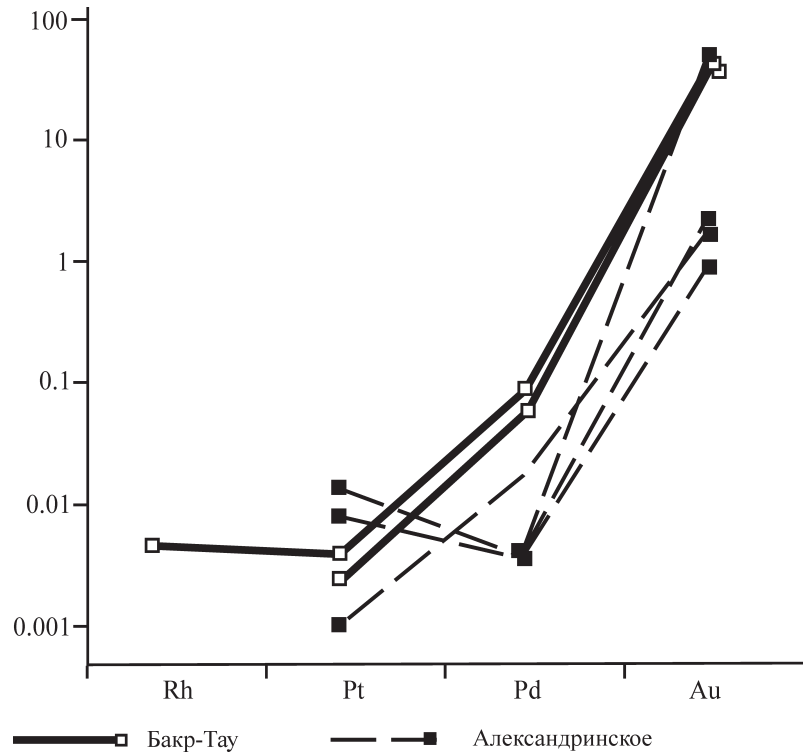
ны анализы платиноидов и золота в рудах Тарньерского месторождения (Северный Урал) (табл. 1). На рис. 1–7 приводятся нормированные по хондриту CI содержания названных элементов для уральских и зарубежных месторождений, а также сульфидных руд из современных активных гидротермальных построек и базальтов срединных океанических хребтов и кислые вулканические породы. В целом для них также свойственно преобладание содержа-

ний золота над платиноидами. Во всех отмеченных случаях среди металлов платиновой группы ведущими являются палладий и платина.

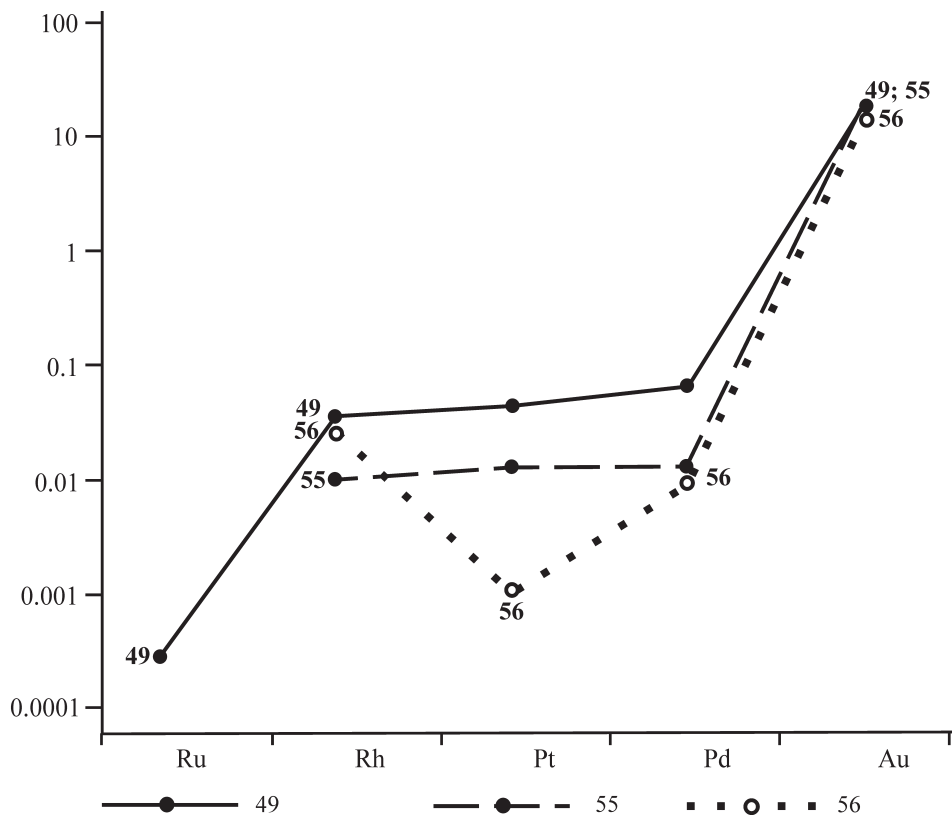
Одной из первых работ, в которой была установлена тенденция преобладания в колчеданных рудах палладия и платины над остальными платиноидами, является статья М.И. Новгородовой с соавторами [9]. Результаты указанной публикации подтвердились последующими исследованиями месторождений Урала, Рудного Алтая и других регионов [3, 4, 18, 19, 22]. 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 [13, 17]. Тем не менее, независимо от геодинамической обстановки формирования месторождений, и в этих рудах сохраняется тенденция преобладания золота над платиноидами (рис. 6–7).

Преобладание золота над платиноидами отмечается и в подводных гидротермальных постройках. Выявленная тенденция не зависит от положе-

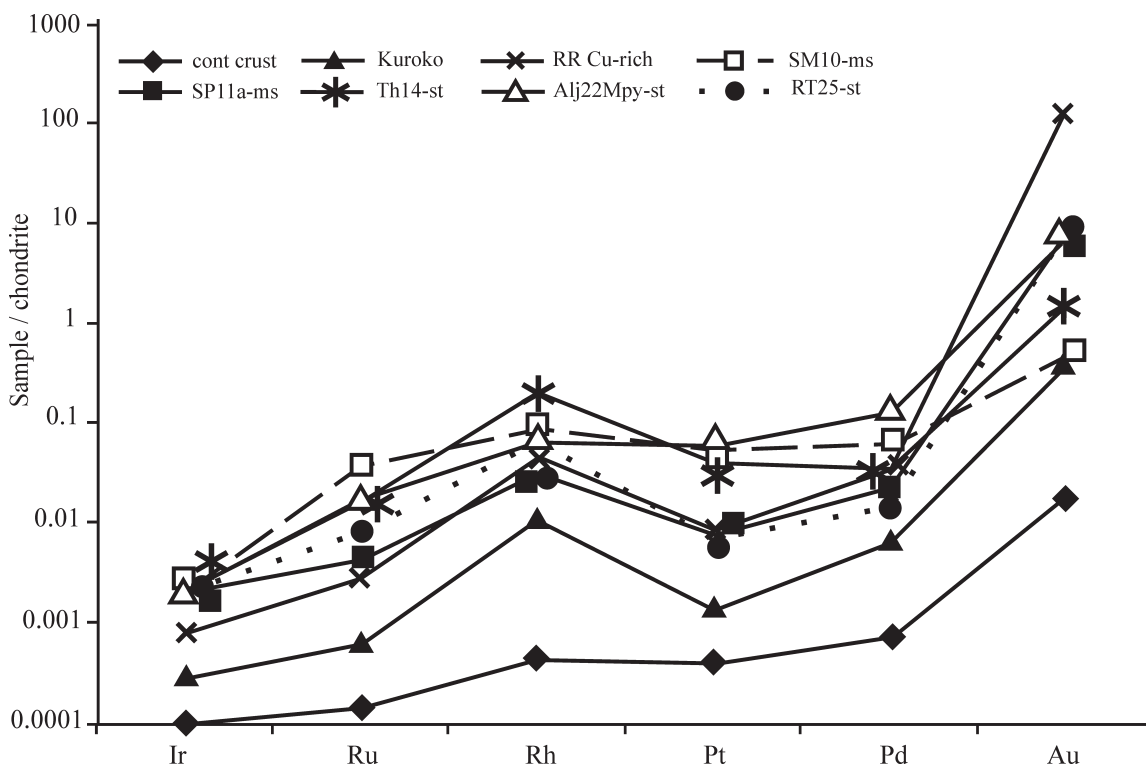
**Рис. 2.** Нормированные по хондриту CI содержания платиноидов и золота в рудах Тарньерского месторождения.



**Рис. 3.** Нормированные по хондриту CI содержания платиноидов и золота в рудах месторождений Бакр-Тау и Александринское.

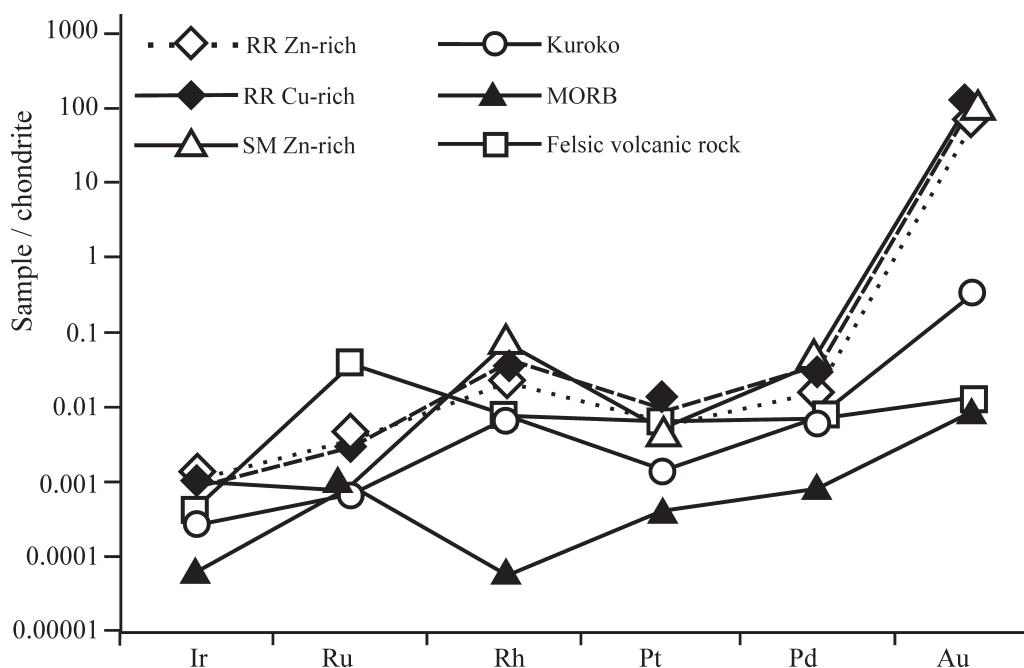


**Рис. 4.** Нормированные по хондриту CI содержания платиноидов и золота в рудах Узельгинского месторождения.



**Рис. 5.** Нормированные по хондриту CI содержания платиноидов и золота в рудах месторождений Куроко, черных курильщиков и Иберийского пиритового пояса.

RR (Roman ruins) Cu-rich – Римские развалины, бассейн Манус, богатые медные (халькопиритовые) руды; SM10-ms – Сан Мигуэл, массивные сульфидные руды; SP11a-ms – Сан Платон, массивные сульфидные руды; Th14-st – Тарсис, штокверковые руды; Alj22Mpy-st – Аюстрел, массивные пиритовые руды; RT25-st Рио – Тинто, штокверковые руды. По [18].



**Рис. 6.** Нормированные по хондриту CI содержания платиноидов и золота в рудах месторождений Куроко, черных курильщиков, базальтов COX и кислых вулканических пород.

Черные курильщики: RR Zn-rich, RR Cu-rich, SM Zn-rich – бассейн Манус; Куроко; MORB; Felsic volcanic rock.

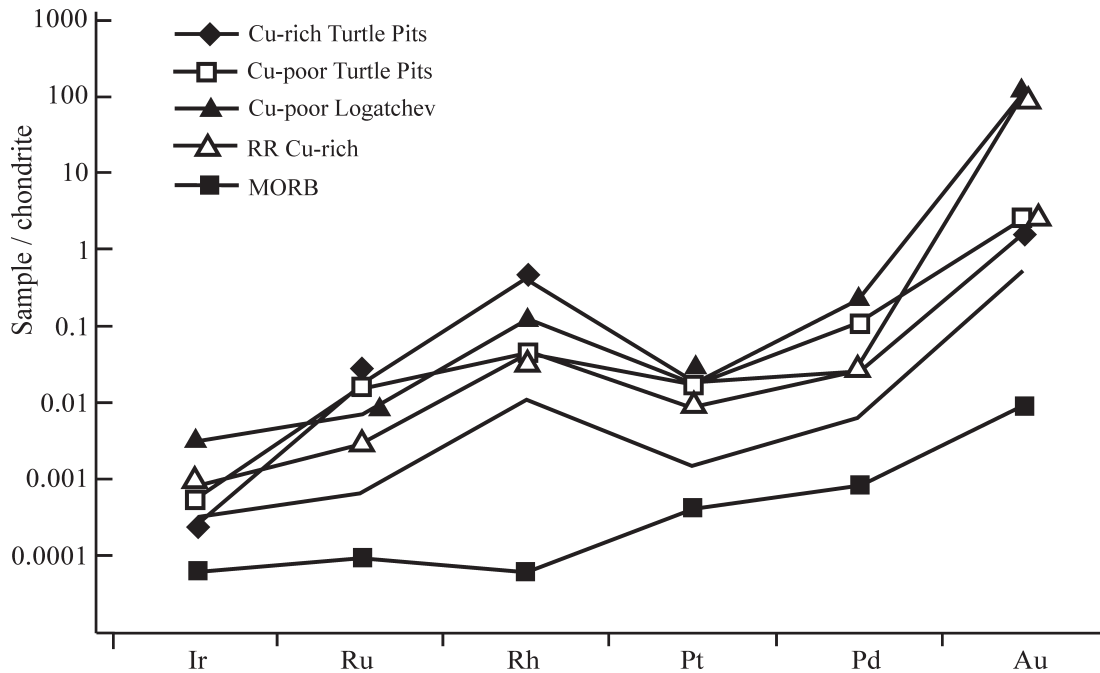


Рис. 7. Нормированные по хондриту CI содержания платиноидов и золота в рудах месторождений Куроко, черных курильщико, базальтов COX и кислых вулканических пород.

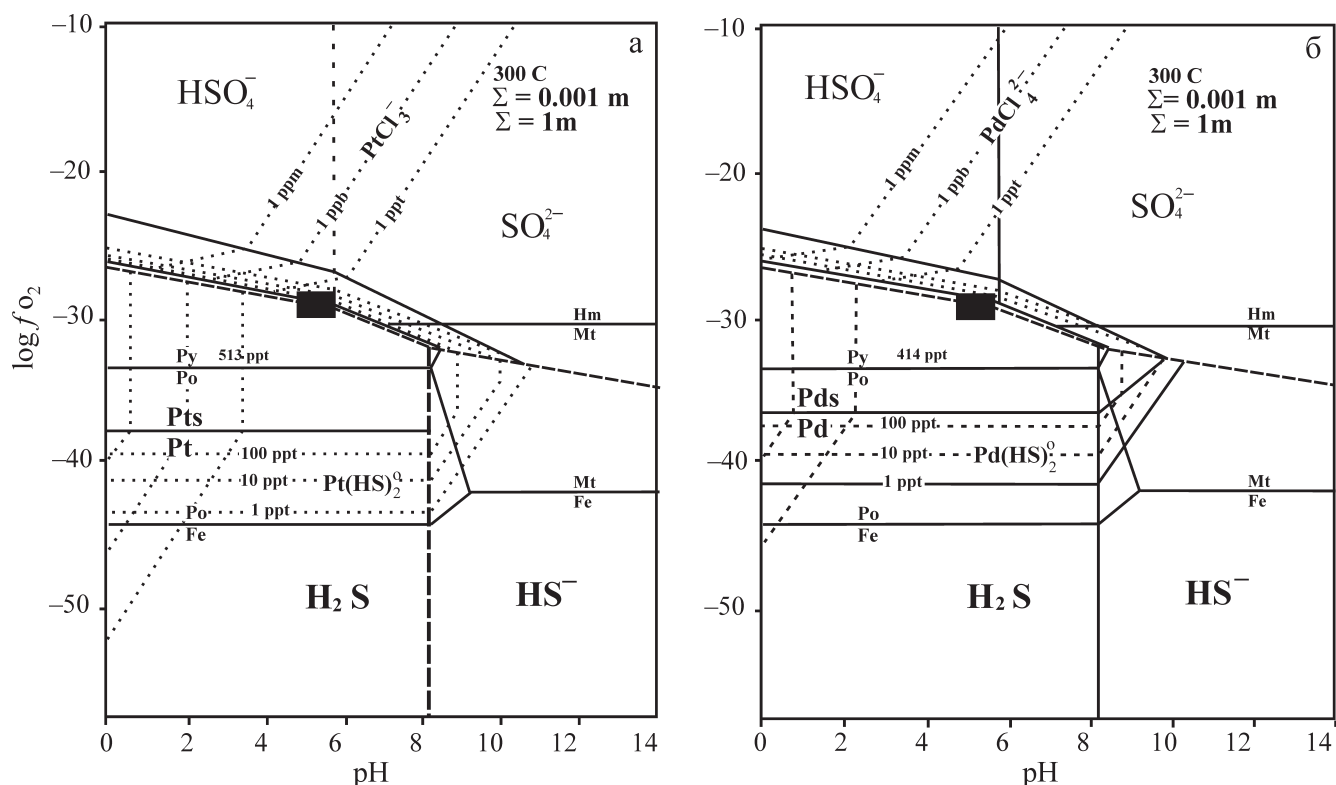
Черные курильщико: RR Cu-rich – бассейн Манус; Turtle Pits (Cu-rich, Cu-poor), Logatchev Cu-poor – Срединно-Атлантический хребет [18]; MORB.

ния зон гидротермального рудообразования в современных тектонических структурах [1, 18, 19] (рис. 1–7). На соотношение концентраций золота и платиноидов практически не влияет минеральный состав современных построек [1]. Превышение содержания золота над платиноидами, так же как и для разрабатываемых древних месторождений, соответствует примерно двум порядкам. На основе приведенных данных можно считать, что в рудах колчеданных месторождений не следует ожидать значительных содержаний платиноидов. Из благородных металлов в качестве попутных компонентов основной экономической интерес представляет золото.

Распределение благородных металлов в рудах колчеданных месторождений определяется особенностями их переноса в гидротермальных растворах. Условия переноса и отложения ЭПГ и золота с гидротермальными растворами интерпретируются с привлечением изотермических диаграмм  $pH - \log f_{O_2}$ , исходя из допущения равновесия растворов с силикатами, сульфидами и другими минералами рудных тел, зон. В качестве ведущих растворимых форм переноса ЭПГ и золота нами рассматриваются их комплексные соединения с сероводородом (включая продукты его гидролиза) и хлором. На указанных диаграммах поля максимальной растворимости гидросульфидных комплексов платины, палладия и золота попадают в область устойчивости минеральных ассоциаций, представляющих основной объем руд

колчеданных месторождений (рис. 8). Положение полей повышенной растворимости платины и палладия в области устойчивости основных ведущих минеральных ассоциаций колчеданных месторождений близко к таковым для золота, из чего следовало бы ожидать накопления платиноидов наряду с золотом. Однако, как уже сказано выше, этого не наблюдается. Экспериментальные исследования, выполненные для растворов с различной концентрацией серы и хлора, показывают, что концентрации насыщения растворов платиноидами на несколько порядков уступают таковым для золота (рис. 9) [15, 16]. Выявленная тенденция подтверждена последующими независимыми исследованиями [2].

За пределами области устойчивости минеральных ассоциаций сульфидных руд, отвечающей повышенным значениям кислотности растворов и активности кислорода, перенос золота и платиноидов может осуществляться в виде хлоридных комплексов. В этом случае различие предельных концентраций насыщения растворов золотом и с другой стороны, платиной и палладием, практически нивелируются, не превышая одного порядка, что благоприятствует появлению золото-платино-палладиевой минерализации. Подтверждением такого механизма одновременного накопления золота и платиноидов является уникальная **Au-Pt-Pd минерализация** урановых месторождений Аллигейтор Ривер, Северная Австралия, формирование которой связано с эпигенетическими гидротермальными преобразованиями



**Рис. 8.** Растворимость гидросульфидных и хлоридных комплексов платины а и палладия б на диаграммах  $\log f_{\text{O}_2}$  – pH для системы Pt (Pd)–H–O–S–Cl при 300°C, суммарной растворимости серы  $\Sigma = 0.001 \text{ m}$  и концентрации хлора  $\text{Cl} = 1 \text{ m}$  по [15, 16].

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

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 стибнопалладином [12, 14].

Выбор изотермических диаграмм pH –  $\log f_{\text{O}_2}$  для интерпретации условий переноса и накопления благородных металлов в процессах формирования руд колчеданных месторождений основан на опубликованных результатах определения состава гидротермальных растворов в активных гидротермальных постройках. При 250 и 300°C в целом для парагенетических ассоциаций сульфидов диапазоны изменений для pH составляют 3–10 и 4–11 соответственно. Активность кислорода  $\log f_{\text{O}_2}$  изменяется от –34 до –46 для 250°C и от –30 до –42 при 300°C соответственно. Положение парагенетических ассоциаций сульфидов определены на основе значений таких параметров их формирования, как температура T и летучесть серы  $\log f_{\text{S}_2}$ , в отдельных случаях и летучести кислорода  $\log f_{\text{O}_2}$  и теллура  $\log f_{\text{Tc}_2}$  [6, 8]. Условия экспериментов по растворимости золота, палладия и платины в гидротермальных растворах по таким параметрам, как температура, кислотность, находятся в пределах най-

денных нами и другими исследователями руд колчеданных месторождений и их современных аналогов. Корректность использования результатов упомянутых экспериментальных работ оправдана и тем, что концентрация растворенной серы 0.01–0.001 моль/л перекрывается с диапазоном прямых определений в растворах подводных гидротермальных построек [5, 10, 21]. Таким образом, пониженная растворимость палладия и платины в поле устойчивости сульфидов, равновесных с рудообразующими гидротермальными растворами, не способствует миграции и накоплению данных металлов, даже если колчеданные залежи локализованы в породах основного состава, в которых платиноиды присутствует в качестве примесей в акцессорных сульфидах.

Выполненные исследования по распределению 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 гидро-

термального рудообразования, отличаются преобладанием 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;
- преобладание концентраций золота в растворах связано с повышенной на несколько порядков растворимостью гидросульфидных комплексов золота над аналогичными комплексами палладия и платины.

## 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. Горбачев Н.С., Дадзе Т.П., Каширцева Г.А. Экспериментальное изучение поведения золота и палладия во флюидно-магматических и гидротермальных системах // Минералогия Урала-2007: мат-лы V Всеросс. совещ. Миасс–Екатеринбург: УрО РАН, 2007. С. 305–308.
3. Добровольская М.Г., Дистлер В.В. Платиновые металлы в рудах медно-колчеданных месторождений Южного Урала // Руды и металлы. 1998. № 4. С. 56–64.
4. Лапухов А.С., Иванов Н.Б. Благороднометалльные геохимические ассоциации колчеданно-полиметаллических месторождений рудноалтайского типа // Геология и геофизика. 1993. № 4. С. 92–100.
5. Леин А.Ю., Гричук Д.В., Гурвич Е.Г., Богданов А.Ю. Новый тип гидротермальных растворов, обогащенных водородом и метаном, в рифтовой зоне Срединно-Атлантического хребта // Докл. АН. 2000. Т. 375, № 3. С. 380–383.
6. Молошаг В.П. Использование состава минералов для оценки физико-химических условий образования колчеданных руд Урала // Литосфера, 2009, № 2, С. 28–40.
7. Молошаг В.П. Геохимия платиноидов в рудах колчеданных месторождений Урала // Металлогения древних и современных океанов-2011. Рудоносность осадочно-вулканогенных и гипербазитовых комплексов. Миасс: ИМин УрО РАН, 2011. С. 148–150.
8. Молошаг В.П., Грабежес 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.
9. Новгородова М.И. Платина, палладий и золото в медноколчеданных рудах Южного Урала // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226, № 4. С. 942–944.
10. 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

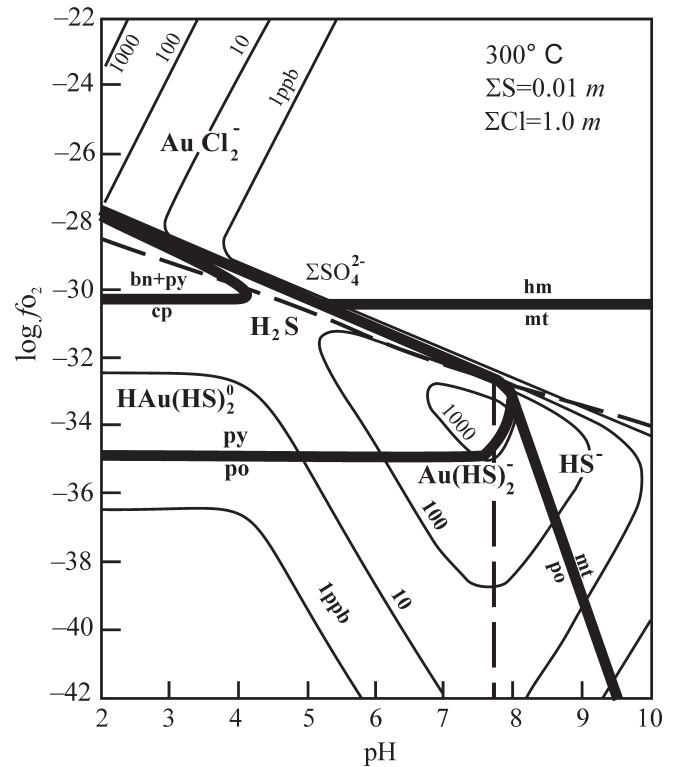


Рис. 9. Растворимость золота (ppb) в виде комплексов  $Au(HS)_2^-$  и  $AuCl_2^-$  как функция  $f_{O_2}$  и pH для 300°C в растворах состава  $\Sigma S = 0.01 m$   $\Sigma Cl = 1.0 m$  по [11].

hm – гематит, остальные те же, что и на рис. 1.

- in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids // *Chem. Geol.* 2002. V. 184. № 1-2. P. 37–48. PDF: Smokers.
11. Hayashi K., Ohmoto H. Solubility of gold in NaCl- and  $H_2S$ -bearing aqueous solutions at 250–350°C // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1991. 55. 2111–2126.
  12. 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 // *Mineralium Deposita.* 1992. 27. 42–54.
  13. Loukola-Ruskeeniemi K. Origin of black-shales and the serpentinite-associated Cu-Zn-Co ores at Outokumpu, Finland // *Econ. Geol.* 1999. V. 94. № 7. P. 1007–1028.
  14. Mernagh T.P., Heinrich C.A., Leckie J.F. et al. Chemistry of low-temperature hydrothermal gold, platinum, and palladium ( $\pm$  uranium) mineralization at Coronation Hill, Northern Territory, Australia // *Economic Geology.* 1994. 89. 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 // *Economic Geology.* 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 // *Mineralium Deposita.* 1994. 29. 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., Tornos F. PGE distribution

- in massive sulfide deposits of the Iberian Pyrite Belt // *Mineralium Deposita*. 2007. 42. 309–314.
19. 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 // *Mineralium Deposita*. 2004. 39. 784–792.
20. 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 // *Mineralium Deposita*. 2007. 42. 423–431.
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. 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 // *Canadian Mineralogist*. 2004. V. 42. P. 651–665.