

ПЕРВАЯ НАХОДКА МЕРЕНСКИТА (Pd,Pt)Te₂ В РУДАХ Cu-Мо-ПОРФИРОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РОССИИ

А.Н. Берзина, В.И. Сотников, М. Эконому-Элиопулос*, Д.Г. Элиопулос**

Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия

** Department of Geology, National University of Athens, Panepistimiopolis, Ano Ilissia, GR-15784, Athens, Greece*

*** Institute of Geology and Mineral Exploration, 70 Messoghion Street, GR-11527, Athens, Greece*

В слабоминерализованных образцах, рудах и флотационных концентратах Аксугского медно-молибден-порфинового месторождения (Северо-Восточная Тува, Россия) изучены содержания платины и палладия. Во всех образцах концентрации Pt и Pd находятся выше пределов обнаружения: Pt от 17 до 96, Pd — от 9 до 924 мг/т. В породах и рудах они распределены неравномерно, Pd/Pt меняется от 0.5 до 37. В рудах, характеризующихся повышенными концентрациями Pd (до 924 мг/т) и высоким значением Pd/Pt (37), на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 5600 в халькопирите выявлены мельчайшие (2—5 мкм) включения меренскита (Pd — 25.20, Pt — 1.21, Te — 72.31 %). Расчетная кристаллохимическая формула меренскита из руд Аксугского месторождения отвечает стехиометрическим соотношениям этого минерала (Pd_{0.862}Pt_{0.023}Cu_{0.026}Fe_{0.025})Te_{2.064}. В ассоциации с меренскитом присутствует электрум (Au — 79.92, Ag — 18.96 %), монацит, кобальтин, теннантит, Sr-содержащий барит (4.6—18.0 % Sr). Палладиевая минерализация приурочена к массивным халькопиритовым прожилкам в зонах интенсивно пропилизированных пород. Девонский рудоносный порфиновый комплекс Аксуга развивался в поле раннесреднекембрийских интрузивов габбро-диорит-плагиогранитов, ассоциирующих с базальт-андезитовыми эффузивами островодужного комплекса, что могло проявиться в отношении повышенной роли ЭПГ. В формировании месторождения участвовали рудоносные растворы повышенной хлорной специализации, что является благоприятным условием для концентрирования и переноса ЭПГ во флюидной фазе на медно-порфиновых месторождениях.

Меренскит, элементы платиновой группы, Cu-Мо-порфиновое месторождение Аксуг, Тува, Россия.

FIRST FINDING OF MERENSKYITE (Pd,Pt)Te₂ IN PORPHYRY Cu-Mo ORES IN RUSSIA

A.N. Berzina, V.I. Sotnikov, M. Economou-Eliopoulos, and D.G. Eliopoulos

Contents of Pt and Pd were determined in weakly mineralized rocks, ores, and flotation concentrates of the Aksug porphyry Cu-Mo deposit, northeastern Tuva. In all studied samples they are above the detection limits: Pt = 17–96 ppb and Pd = 9–924 ppb. These elements are unevenly distributed throughout the rocks and ores, with Pd/Pt varying from 0.5 to 37. Study of Pd-rich ores (up to 924 ppb, Pd/Pt = 37) on a JEOL JSM 5600 scanning electron microscope revealed finest (2–5 μm) merenskyite inclusions (Pd = 25.20%, Pt = 1.21%, Te = 72.31%) in chalcopyrite. The calculated crystallochemical formula of merenskyite from ores of the Aksug deposit is (Pd_{0.862}Pt_{0.023}Cu_{0.026}Fe_{0.025})Te_{2.064}. The merenskyite is associated with electrum (Au = 79.92%, Ag = 18.96%), monazite, cobaltite, tennantite, and Sr-containing barite (4.6–18.0% Sr). Palladium mineralization occurs in massive chalcopyrite veinlets in zones of intensely propylitized rocks. The Devonian Aksug ore-bearing porphyry complex developed in the field of Early-Middle Cambrian intrusions of gabbro-diorite-plagiogranites associated with basalt-andesite effusions of island-arc complex. This might have led to high PGE contents in the Aksug rocks. The deposit formation proceeded with the participation of ore-bearing Cl-enriched fluids favoring the concentration and transport of PGE in porphyry copper systems.

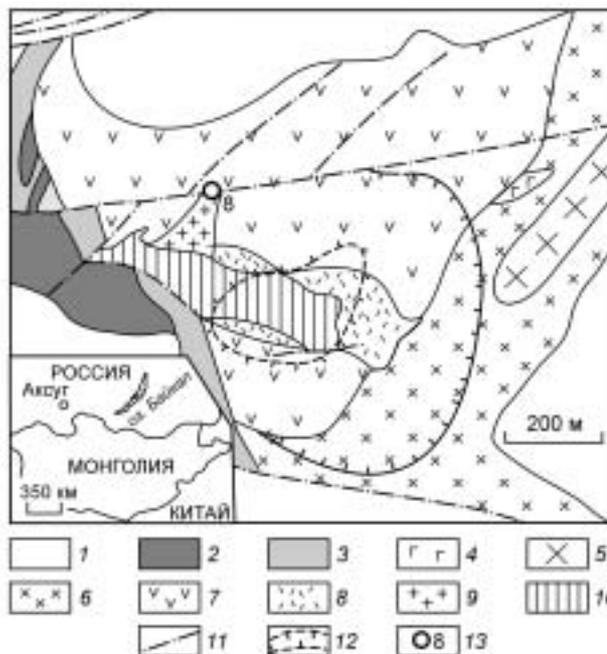
Merenskyite, PGE, Aksug porphyry Cu-Mo deposit, Tuva, Russia

Cu-Мо-порфировые месторождения являются одним из источников элементов платиновой группы (ЭПГ) [Mutschler et al., 1985; Tarkian, Koopmann, 1995; Tarkian, Stribny, 1999; Sotnikov et al., 2001; Economou-Eliopoulos, 2005; и др.], среди которых резко преобладают Pd и Pt при доминировании в основном палладия. Во флотационных сульфидных концентратах содержание Pd + Pt может достигать 2—4 г/т (на месторождении Коппер Кинг Майн (США) до 20 г/т) [Mutschler et al., 1985]. Более высокие концентрации Pd + Pt чаще характерны для месторождений, формирующихся в островодужной обстановке [Tarkian, Stribny, 1999].

Сведения о минеральных формах нахождения ЭПГ в рудах Cu-Мо-порфиновых месторождений относительно немногочисленны. Минералы ЭПГ, представленные преимущественно безвисмутовым меренскитом (Pd,Pt)Te₂, реже твердыми растворами меренскита—мончеита (PdTe₂—PtTe₂), выявлены в виде мелких включений в халькопирите, борните, редко в пирите на месторождениях Бошекуль (Казахстан), Скориес (Греция), Елаците (Болгария), Майданпек (Сербия), Санто Томас и Бига (Филиппины), Кальмакыр (Узбекистан) [Филимонова, 1984; Tarkian et al., 1991; Petrunov et al., 1992; Tarkian, Koopmann,

Рис. 1. Схема геологического строения медно-молибден-порфирового месторождения Аксуг.

1 — четвертичные отложения; 2, 3 — девонские вулканогенно-осадочные образования: 2 — риолит-дацитовые, риолитовые порфиры, 3 — песчаники, конгломераты. *Таннуольская серия*: 4 — габбро, 5 — диориты, 6 — кварцевые диориты, 7 — тоналиты; *Аксугская серия*: 8 — порфиридные тоналиты, 9 — кварц-плагиоклазовые порфиры-I, 10 — кварц-плагиоклазовые порфиры-II; 11 — разломы; 12 — контур рудного штокверка; 13 — место расположения скв. 8.



1995; Tarkian, Stribny, 1999; Kozlov et al., 2000]. На некоторых месторождениях обнаружены единичные зерна мончеита (Pt,Pd)Te₂, котульскита PdTe, сперрилита PtAs, палладоарсенида Pd₂As [Petrunov et al., 1992; Tarkian, Koopmann, 1995; Tarkian, Stribny, 1999]. В рудах специфичного в группе Cu-Мо-порфиновых образований месторождения Рябиновое (Центральный Алдан, Россия), связанного с развитием щелочно-базитового магматизма, был установлен мончеит и минерал осмия — иридий-рутениевый (Ir — 8.18, Ru — 2.87 %) эрликманит (OsS₂) [Коваленкер и др., 1996].

Авторами изучалось распределение Pd и Pt в рудах Cu-Мо-порфирового месторождения Аксуг (рис. 1) в Северо-Восточной Туве, которое расположено в пределах Аксугского массива, сложенного преимущественно пироксен-амфиболовыми и амфиболовыми кварцевыми диоритами (⁴⁰Ar/³⁹Ar возраст соответственно 489 и 462 млн лет) и тоналитами с останцами габбро (497 млн лет) [Сотников и др., 2003]. Породы массива прорываются штоками порфиридных тоналитов, кварц-плагиоклазовых порфириров-I и II, с которыми связано проявление штокверкового Cu-Мо оруденения. ⁴⁰Ar/³⁹Ar возраст ранних порфириров — 404—401 млн лет [Сотников и др., 2003]. Для всех разновозрастных интрузивных образований, включая развитую в районе раннекембрийскую тоналит-плагиогранитовую ассоциацию (532—522 млн лет), которая сопоставляется с маинским комплексом, значения (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀ составляют 0.70427—0.70496 [Сотников и др., 2003]. Последнее, наряду с близостью их петрогеохимических характеристик, свидетельствует об общей глубинной области магмообразования при развитии Аксугского магматического центра. На месторождении преобладают кварц-серицитовое метасоматическое изменение и пропилитизация. С порфирами-I ассоциирует бедная минерализация (Cu 0.1—0.2, Мо 0.003 %). Богатое халькопирит-борнит-молибденитовое оруденение (Cu 0.3—1.0, Мо 0.01—0.02 %) связано с проявлением порфириров-II.

Содержание Pd и Pt определялось в лабораториях рентгеновского и пробирного анализа (X-Ray Assay Laboratories, XRAL) Онтарио (Канада) и Национального университета Афин (Греция) методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре „Перкин-Эльмир-2100“ с графитовым атомизатором. Масса анализируемой пробы 30 г. Пределы обнаружения — 1 мг/т (Pd) и 10 мг/т (Pt). Состав рудных минералов изучен на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5600 с аналитической приставкой — энергодисперсионном спектрометром (Oxford Link ISIS Series 300) в Национальном университете Афин. Параметры: ускоряющее напряжение электронов — 20 кВ; ток пучка электронов на образце — 0.5 нА; время набора спектра — 50 с, диаметр пучка <2 мкм. В качестве эталонов на Pt, Pd и Te использовались чистые металлы Pt, Pd и синтетический HgTe. Количественные расчеты результатов анализа осуществлялись автоматически по программе ZAF-коррекции.

В породах Аксуга содержание Pd находится на уровне 9—31, а Pt — 17—34 мг/т. Во флотационных сульфидных концентратах определено (мг/т): Pd 62 и Pt 96 — медный концентрат (Cu 19.7, Мо <0.1 %); Pd 83 и Pt 76 — медно-молибденовый концентрат (Cu 10.2, Мо 1.45 %). Резко повышенные концентрации

Состав меренскита* из массивных халькопиритовых прожилков месторождения Аксуг

Содержание, мас. %					
Pd	Pt	Cu	Fe	Te	Сумма
25.2	1.21	0.46	0.38	72.31	99.56

* Кристаллохимическая формула (Pd_{0.862}Pt_{0.023}Cu_{0.026}Fe_{0.025})Te_{2.064}

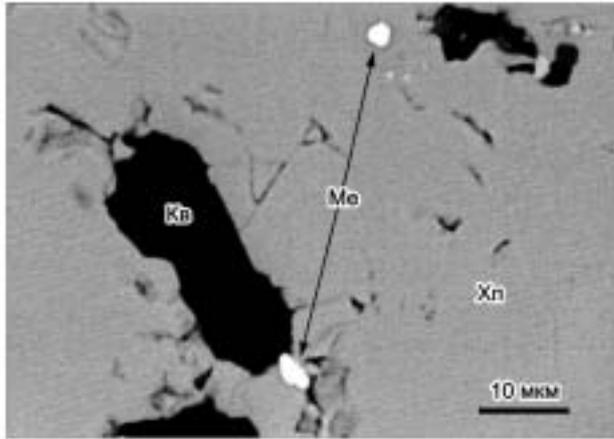


Рис. 2. Зерна меренскита (Me) в халькопирите (Xп).

Кв — кварц. Сканирующий электронный микроскоп.

ЭПГ были обнаружены в образце руды (скв. 8, глубина 195 м) из Северной залежи, вблизи Аксугского разлома (см. рис. 1). Образец представлен массивными халькопиритовыми прожилками и гнездами в пропицитизированных тоналитах. В нем определено Pd 924, Pt 25 мг/т при содержании Cu 5.4 % [Sotnikov et al., 2001]. Высокое содержание Pd позволило предположить наличие в этих рудах самостоятельных минералов ЭПГ.

С помощью электронного микроскопа установлено, что в изученном образце проявлена медная минерализация двух ассоциаций. Первая представлена пиритом и халькопиритом с рутилом, монацитом, фторапатитом и цирконом. Халькопирит второй ассоциации (рис. 2) содержит мельчайшие (2—5 мкм) округлые и овальные включения минерала, который был диагностирован (рис. 3) как меренскит. Расчетная кристаллохимическая формула меренскита из руд Аксугского месторождения отвечает стехиометрическим соотношениям этого минерала ($\text{Pd}_{0.862}\text{Pt}_{0.023}\text{Cu}_{0.026}\text{Fe}_{0.025}\text{Te}_{2.064}$ (см. таблицу). Совместно с меренскитом присутствуют электрум (Ag — 18.96, Au — 79.92 %), монацит, кобальтин, теннантит. По трещинкам в рудных и силикатных минералах встречаются мелкие зерна Sr-содержащего барита (4.6—18.0 % Sr).

Относительно повышенные содержания ЭПГ в рудах месторождения Аксуг обусловлены, очевидно, спецификой его формирования. Девонский рудоносный порфировый комплекс Аксуга развивался в поле раннесреднекембрийских интрузивов габбро-тоналит-плагиогранитов, ассоциирующих с островодужными базальт-андезитовыми эффузивами [Сотников и др., 2003]. При этом породы порфирового комплекса наследуют многие петрогеохимические черты островодужного магматизма. Последнее могло проявиться и в отношении повышенной роли ЭПГ.

Согласно экспериментальным исследованиям, значительные количества Pd и Pt (порядка г/т) могут транспортироваться гидротермальными флюидами в виде хлоридных комплексов при температуре 300—500 °С в окисленных ($\log f_{\text{O}_2} > -25$ атм) или кислых ($\text{pH} < 2-4$) условиях [Gammons et al., 1992; Wood, 2002; Hanley, 2005]. ЭПГ, растворенные в виде хлоридных комплексов, отлагаются как результат смены окислительной обстановки на восстановительную, увеличения щелочности, разбавления или снижения температуры [Gammons et al., 1992]. Рудообразующие флюиды месторождения Аксуг обладали повышенной хлористостью [Сотников и др., 2003], а присутствие в метасоматитах его глубоких горизонтов сульфатов (ангидрит, реже барит, целестин) и результаты газовой хроматографии лейкосомы порфировых пород ($(\text{CO} + \text{CH}_4)/\text{CO}_2 = 0.05-0.02$) отражают высокую степень кислотности и окисленности рудообразующих растворов на ранних стадиях [Bergina et al., 2005]. Такая обстановка была благоприятна для переноса Pt и Pd в виде хлоридных комплексов. Для более поздних стадий рудообразования характерны процессы пропицитизации, свидетельствующие об изменении pH растворов от кислых к близнейтральным и слабощелочным, что могло привести к отложению палладиевой минерализации в этих зонах из Pd-содержащих растворов. Неравномерное распределение

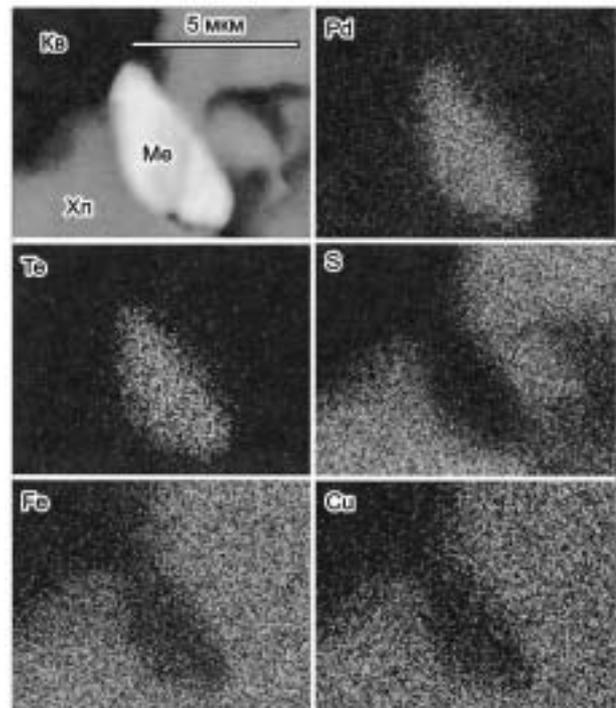


Рис. 3. Сканирующая электронная микрофотография.

Включения меренскита (Me) в халькопирите (Xп) и рентгеновский энергодисперсионный микроанализ распределения Pd, Te, S, Fe и Cu по поверхности образца. Кв — кварц.

Pd и Pt в рудах Аксугского месторождения (Pd/Pt варьирует от 0.5 до 37) [Sotnikov et al., 2001], возможно, объясняется тем, что на содержания этих металлов, очевидно, значительно влияли локальные условия рудоотложения (содержания Cl во флюиде, температура, f_{O_2} , pH). Разница в итоговых концентрациях Pd и Pt отражает относительную эффективность отложения при смене условий.

Работа выполнена при поддержке Национального университета Афин (Греция), РФФИ (грант 06-05-64254) и гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ № НШ-4933.2006.5.

ЛИТЕРАТУРА

Коваленкер В.А., Мызников И.К., Кочетков А.Я., Наумов В.Б. Платиноносное золото-сульфидное оруденение Рябинового щелочного массива (Центральный Алдан, Россия) // Геология рудн. месторождений, 1996, т. 38, № 4, с. 333—344.

Сотников В.И., Пономарчук В.А., Шевченко Д.О., Берзина А.Н. Аксугское Cu-Mo-порфировое месторождение в Северо-Восточной Туве: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ геохронология, источники вещества // Геология и геофизика, 2003, т. 44 (11), с. 1119—1132.

Филимонова Л.Е. Первая находка меренскита в рудах медно-порфировых месторождений // Докл. АН СССР, 1984, т. 279, № 1, с. 200—202.

Berzina A.N., Sotnikov V.I., Economou-Eliopoulos M., Eliopoulos D.G. Distribution of rhenium in molybdenite from porphyry Cu-Mo and Mo-Cu deposits of Russia (Siberia) and Mongolia // Ore Geol. Rev., 2005, v. 26, № 1—2, p. 91—113.

Economou-Eliopoulos M. Platinum-element group potential of porphyry deposits // Exploration for platinum-group element deposits / Ed. J.E. Mungall. Mineralogical Association of Canada, Short Course, Oulu, Finland, 2005, v. 35, p. 203—246.

Gammons C.H., Bloom M.S., Yu.Y. Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: I. Solubility of platinum and palladium sulphide minerals in NaCl/H₂SO₄ solutions at 300 °C // Geochim. Cosmochim. Acta, 1992, v. 56, issue 11, p. 3881—3894.

Hanley J.J. The aqueous geochemistry of the platinum-group elements (PGE) in surficial, low-T hydrothermal and high-T magmatic-hydrothermal environments // Exploration for platinum-group element deposits / Ed. J.E. Mungall. Mineralogical Association of Canada, Short Course, Oulu, Finland, 2005, v. 35, p. 35—56.

Kozlov V.V., Shamaev O.T., Turesebekov A.Kh. New data on PGE mineralization in porphyry copper deposits of Almalyk district (Uzbekistan) // Abstr. 31st Intern. Geol. Congr. Rio de Janeiro, 2000, p. 2850.

Mutschler F.E., Griffin M.E., Scott S.D., Shannon S.S. Precious metal deposits related to alkaline rocks in the North American Cordillera — an interpretive review // South African J. Geol., 1985, v. 88, № 2, p. 355—377.

Petrunov R., Dragov P., Ignatov G., Neykov H., Iliev Ts., Vasileva N., Tsatsov V., Djunakov S., Doncheva K. Hydrothermal PGE mineralization in the Elacite porphyry copper deposit (the Sredne Gora metallogenic zone, Bulgaria) // Comptes Rendus Acad. Bulgare Sci., 1992, v. 45, № 4, p. 37—40.

Sotnikov V.I., Berzina A.N., Economou-Eliopoulos M., Eliopoulos D.G. Palladium, platinum and gold distribution in porphyry Cu ± Mo deposits of Russia and Mongolia // Ore Geol. Rev., 2001, v. 18, № 1—2, p. 95—111.

Tarkian M., Koopmann G. Platinum-group minerals in the Santo Tomas II (Philex) porphyry copper-gold deposit, Luzon Island, Philippines // Miner. Deposita, 1995, v. 30, № 1, p. 39—47.

Tarkian M., Stribny B. Platinum-group elements in porphyry copper deposits: a reconnaissance study // Miner. Petrol., 1999, v. 65, p. 161—183.

Tarkian M., Eliopoulos D.G., Economou-Eliopoulos M. Mineralogy of precious metals in the Skouries porphyry copper deposit, Northern Greece // N. Jb. Miner. Mh., 1991, v. 12, p. 529—537.

Wood S.A. The aqueous geochemistry of platinum group elements with applications to ore deposits // The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements / Ed. L.J. Cabri. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, 2002, p. 211—249.