

## **ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЛА-ИСП-МС ДЛЯ РАЗРАБОТКИ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДСОДЕРЖАЩИХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЦВЕТНЫХ, ЧЕРНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

*В.В. Масленников<sup>1,2</sup>, А.С. Целуйко<sup>1</sup>, С.П. Масленникова<sup>2</sup>*

Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) проводятся исследования состава сульфидов колчеданных, железорудных и золоторудных месторождений. В ряду колчеданосных формаций от ультрамафитовых к базальтовым, риолит-базальтовым, базальт-риолитовым и риолит-дацитовым в сульфидах закономерно уменьшаются содержания Fe и Co при возрастании роли летучих компонентов: Sb, As, Tl, Au и Ag. В связи с изменениями состава рудовмещающих пород и последовательным кислотным выщелачиванием определенных элементов-примесей незрелые гидротермальные системы формируют черные курильщики, богатые Fe, Co, а зрелые гидротермальные системы обеспечивают высокую концентрацию Au, Ag, Ba, Pb и Tl. Выделено три главных этапа золотонакопления на золоторудных месторождениях, приуроченных к черносланцевым формациям.

Ключевые слова: Урал, месторождения, сульфиды, элементы-примеси, золотонакопление.

В последние годы сотрудниками геологического факультета на оборудовании Института минералогии УрО РАН и Международного центра по изучению рудных месторождений (CODES, Университет Тасмании) методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС или LA-ICP-MS) проводятся исследования состава ценных и

---

<sup>1</sup> Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе.

<sup>2</sup> Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс.

токсичных элементов-примесей в сульфидах колчеданных, железорудных и золоторудных месторождений. Эти исследования направлены на решение ряда фундаментальных генетических проблем геохимии рудообразующих процессов. Высокая производительность и необходимая чувствительность метода (мг/т), а также воспроизводимость количественных результатов анализа большинства элементов-примесей в сульфидах подтверждены несколькими специализированными работами [3; 8; 9]. Замечательная особенность метода – диагностика невидимых наноминералов.

Наибольшую информацию о гидротермально-осадочной дифференциации элементов-примесей в сульфидах несут гидротермальные трубы «черных курильщиков», сформированные в широком спектре физико-химических условий. Установлено, что колломорфный пирит, образующий оболочки труб, обнаруженных на колчеданных месторождений уральского типа, по сравнению с другими сульфидами и разновидностями пирита характеризуется повышенными содержаниями большинства из проанализированных элементов-примесей: Mn, Tl, Pb, Ni, Au, Ag, As, Sb, за исключением Se. Сфалерит как в оболочках, так и в каналах труб, традиционно концентрирует Cd, Mn, Fe, иногда Co, Sn, Hg как изоморфные примеси, а также Cu, Pb, As, Sb в виде микровключений сульфидов и сульфосолей. Для высокотемпературного халькопирита, нарастающего на внутренние стенки труб, типичными элементами примесей являются Se, Sn, иногда Te, Bi, Co, Au, Ag. Низкотемпературный халькопирит оболочек труб наследует от замещенного колломорфного пирита низкие содержания Se и повышенные – Mn и Tl. Вместе с тем, содержания элементов-примесей в изученных сульфидах значительно варьируют и находятся в зависимости от составов рудовмещающих формаций.

Элементы-примеси в сульфидах характеризуются закономерными изменениями в ряду колчеданосных формаций: от ультрамафитовых к базальтовым, риолит-базальтовым, базальт-риолитовым и риолит-дацитовым. В колломорфном пирите последовательно нарастают содержания As, Au, Sb, Tl, Pb, Bi, Ni. В эвгедральном пирите снижаются содержания Co и нарастают содержания Ni и Se. В сфалерите растут содержания Hg, Ag, при заметном уменьшении содержаний Co и Fe. В этом же ряду, в халькопирите черных курильщиков снижаются содержания Se, Co и Te, и возрастают содержания Bi, Ag, As, Sb и Pb. Максимальные содержания Te, Bi, Au отмечаются для черных курильщиков середины формационного ряда, ассоциирующих с риолит-базальтовыми и, в меньшей степени, с базальт-риолитовыми формациями. Общий тренд включает уменьшение, содержаний Fe, Co при возрастании роли летучих компонентов: Sb, As, Tl, Au и Ag. Это согласуется с положениями флюидно-магматической модели колчеданообразования, предсказывающей нарастание роли летучих компонентов к концу формаци-

онного ряда. Вместе с тем, эти же данные согласуются с изменениями состава элементов-примесей в рудовмещающих породах, в соответствии с рециклинговой моделью колчеданоносной гидротермальной ячейки. Предполагается, что эволюция гидротермальных систем базальтоидных формаций связана не только с нарастанием роли кислых вулканитов, но и последовательным кислотным выщелачиванием минералов-носителей определенных элементов примесей в ряду: оливин (Fe, Co, Ni) – пироксен (Fe, V) – роговая обманка (Bi) – полевые шпаты (Ba, Pb, Tl). В связи с этим, незрелые гидротермальные системы формируют черные курильщики, богатые Fe, Co, а зрелые гидротермальные системы обеспечивают высокую концентрацию Au, Ag, Ba, Pb и Tl. Скорость «созревания» гидротермальных систем, в свою очередь, находится в зависимости от количества кислых вулканитов.

В целом, для разработки критериев глубокой переработки колчеданных руд необходимо прогнозировать не только концентрации, но и формы нахождения ценных и токсичных химических элементов разновидностей халькопирита, сфалерита и пирита. Лучше всего это делать применительно не только к различным рудно-формационным типам колчеданных месторождений, но и в пределах каждого из типов, различая месторождения по степени гидротермальной и субмаринной гипергенной зрелости.

На месторождения атлантического типа, ассоциирующих с ультрамафитами, промышленные концентрации Au, Co и Ni несут как гидротермальный халькопирит, так и колломорфный пирит (месторождение Дергамышское на Южном Урале). В разрушенных сульфидных постройках и сильно преобразованных в стадию субмаринного гипергенеза кристаллы новообразованного пирита теряют основное количество элементов, которые становятся составляющими собственных минералов – самородного золота, сульфидов, теллуридов и арсенидов Co и Ni (Ишкининское месторождение на Южном Урале). Впрочем, при субмаринном гипергенезе сульфидных труб, борнитизация халькопирита также сопровождается выделением самостоятельных минералов – самородного золота и кобальт – пентландита  $(Co, Ni)_9S_8$  (например, гидротермальные трубы полей Рейнбоу, Ашадзе в Атлантике). Все это сказывается на характере трендов импульсов ЛА-ИСП-МС анализа. Принципиально новым является открытие промышленных содержаний Sn (до 0,5%) в сфалерите черных курильщиков и диффузеров, ассоциирующих с ультрамафитами Атлантики. Олово входит в виде изоморфной примеси в состав сфалерита, а также присутствует в виде микровключений касситерита ( $SnO_2$ ). Появление Sn в сульфидах связано с приносом  $Sn^{2+}$  сильно восстановленными гидротермальными флюидами. Следует отметить, что переработка руд месторождений этого типа наименее экологически опасна, поскольку пирит характеризуется низкими содержаниями потенциально токсичных элементов, таких как Tl, Pb, As и Sb.

В рудах незрелых медноколчеданных месторождений кипрского типа, ассоциирующих с базальтами, основное количество элементов примесей (Co, Se, Au, Sn, Te) присутствует, главным образом в виде изоморфной примеси в сульфидах (данные ЛА-ИСП-МС), и в первую очередь, в халькопирите. Основное количество кобальта концентрируется в эвгедральном пирите. В зрелых месторождениях этого типа, наряду с баритом и теннантитом появляется самородное золото (Менез Гвен в Атлантике). Собственно минералы Co встречаются лишь в сульфидных турбидитах.

В рудах медно-цинково-колчеданных месторождений уральского типа появляются многочисленные акцессорные минералы Co, Au, Bi, Ag, Te, As, представленные главным образом теллуридами и сульфоарсенидами, в меньшей степени теннантитом, самородным золотом и галенитом. Самородное золото концентрируется как в халькопирите, так и в сфалерите. Эти минералы появляются как на гидротермальной стадии, так и на стадии субмаринного гипергенеза. С последней стадией связано появление селенидов Ag и Pb, а также сульфидов и оксида Sn.

В рудах колчеданно-полиметаллических месторождений куроко типа теллуриды и сульфоарсениды исчезают, их место занимает электрум-галенит-тетраэдритовая ассоциация. Халькопирит лишён большинства как ценных, так и токсичных элементов-примесей. Все они концентрируются в сфалерите (Au, Ag) и галените. В связи с этим, становится необходимым выделение цинковых концентратов. Колломорфный пирит несет десятки доли процента токсичных элементов, среди которых наиболее опасными являются Tl, As и Sb. Содержания Co в сульфидах крайне низкие. Иногда пирит содержит повышенный Ni, появление которого связано с высокой фугитивностью серы гидротермальных флюидов.

Особое место занимают колчеданно-полиметаллические месторождения алтайского (иберийского) типов, залегающие на риолитах и черных сланцах. Сульфиды этих месторождений, также как и сульфиды месторождений атлантического и кипрского типов, обогащены Sn и Co. Отличительной особенностью являются повышенные содержания Bi, As, Sb, Tl – элементов более характерных для месторождений куроко типа.

Применение ЛА-ИСП-МС для изучения типохимизма месторождений черных металлов (железа, марганца) является весьма перспективным. В первую очередь, это касается скарнированных сульфидно-магнетитовых железорудных месторождений. В качестве примера, в сравнении с колчеданными месторождениями уральского (Сибайское) и атлантического (Дергамышское) типов, приведем данные по типохимизму сульфидов железорудного месторождения Сарбайское (Валерьяновская зона на северо-западе Казахстана).

По данным ЛА-ИСП-МС в *пирротине* скарново-магнетитового месторождения Сарбай отмечаются почти такие же высокие содержания Co, как

в пирите медно-цинково-колчеданного месторождения Сибай и кобальт-медноколчеданного месторождения Дергамыш (табл. 1). Эти содержания близки к минимальным промышленным, однако, этот металл из руд перечисленных месторождений до сих пор не добывается. По сравнению с пирротином Сибая, пирротин сарбайских руд характеризуется гораздо более низкими содержаниями большинства других элементов-примесей. Особенно, это касается Se – индикатора магматогенных высокотемпературных гидротермальных условий. Пониженные содержания Se могут указывать на преимущественное участие морской воды в процессах формирования пирротина скарновых месторождений.

Таблица 1

Элементы-примеси в пирротине скарново-магнетитового (Сарбайское), медно-цинково-колчеданного (Сибайское), кобальт-медноколчеданного (Дергамышское) и золоторудного (Сухой Лог) месторождений (в г/т)

Месторождение	n	V	Cr	Mn	Co	Ni	As	Se	Mo	Ag
Сарбайское	7	0,4	0,1	10	514	48	0,4	7	0,7	1,2
Сибайское	9	0,01	0,6	5	340	0,34	0,3	304	0,26	4,8
Дергамышское	5	0,8	60	11	659	700	107	97	2,6	0,8
Сух.Лог	2	0,04	0,01	10	0,001	414	1,7	10	0,2	0,4
	n	Sn	Sb	Te	Ba	Au	Tl	Pb	Bi	U
Сарбайское	7	0,04	0,1	1,8	0,2	0,008	0,003	0,5	0,2	0,03
Сибайское	9	0,2	0,1	1,2	2,2	0,006	0,03	4	3,4	0,01
Дергамышское	5	0,2	19	0,4	0,5	0,09	0,2	0,9	0,0	0,05
Сух.Лог	2	0,7	1	0,2	0,4	0,02	0,001	2	0,0	0,02

n – количество ЛА-ИСП-МС анализов.

Разновидности *пирита* с высокими содержаниями Co и Ni широко представлены в пирротиновых рудах Дергамышского кобальт-медно-колчеданного месторождения и Сарбайского скарнового месторождения (табл. 2). В аналогичном пирите Сибая содержания Ni гораздо ниже. В скарновых рудах включений Co и Ni минералов в пирите не обнаружено. На Дергамыше встречается редкий пентландит.

Наиболее выраженной особенностью *халькопирита* Сарбайского скарнового железорудного месторождения, являются промышленные средние содержания Ag (табл. 3). Судя по тренду импульсов ЛА-ИСП-МС, Ag входит в состав халькопирита в виде изоморфной примеси. Халькопирит типичных колчеданных месторождений, особенно его высокотемпературные разновидности в «черных курильщиках», не содержит Ag и Au, либо содержит крупные включения теллуридов и самородного золота (например, Яман-Касы) [3]. Наложенный халькопирит колчеданных месторождений, как правило, обеднен Au, за исключением содержащих галенит разновидностей, образовавшихся при замещении колломорфного пирита [3]. Халькопирит

скарновых месторождений, характеризуется низкими содержаниями Se (см. табл. 3), что не свойственно халькопириту пирротиновой ассоциации колчеданных месторождений.

Таблица 2

Элементы-примеси в пирите скарново-магнетитового (Сарбайское),  
медно-цинково-колчеданного (Сибайское),  
кобальт-медноколчеданного (Дергамышское) (в г/т)

Месторождение	n	V	Cr	Mn	Co	Ni	As	Se	Mo	Ag
Сарбайское	16	0,2	0,1	7,1	6093	747	20	34	0,8	1,2
Сибайское	9	0,02	0,1	3,2	1280	0,6	21	276	1,3	15
Дергамышское	16	0,15	9,7	1,1	550	577	903	34	0,6	0,01
	2	Sn	Sb	Te	Ba	Au	Tl	Pb	Bi	U
Сарбайское	16	0,03	0,03	3,14	0,37	0,01	0,17	1	0,6	0,02
Сибайское	9	1,06	1,7	76,9	0,7	0,29	0,07	14	1,8	0,01
Дергамышское	16	0,02	250	0,04	0,013	0,04	0,24	0,2	0,01	0,00

n – количество ЛА-ИСП-МС анализов.

Таблица 3

Элементы примеси в халькопирите скарново-магнетитового (Сарбайское),  
медно-цинково-колчеданного (Сибайское), кобальт-медноколчеданного  
(Дергамышское) и месторождений (в г/т)

Мест-е	n	V	Cr	Mn	Co	Ni	As	Se	Mo	Ag	Cd
Сарбайское	8	1	0,5	9	6	0,6	1	12	0,25	103	7
Сибайское	7	0,01	0,9	4	29	0,1	10	331	0,05	11	6
Дергамышское	20	0,9	9,4	3	349	315	2	288	0,65	4	14
	2	Sn	Sb	Te	Ba	W	Au	Tl	Pb	Bi	U
Сарбайское	8	0,6	0,1	8	0,7	0,025	0,01	0,19	37,66	7	0,07
Сибайское	7	1,6	1,4	6	4,7	0,01	0,02	0,4	6,5	8,3	0,008
Дергамышское	20	30,1	2,7	15	0,07	0,01	0,24	0,1	23,7	1,2	0,02

n – количество ЛА-ИСП-МС анализов.

Несмотря на значительный прогресс в создании генетических моделей золоторудных месторождений, приуроченных черносланцевым формациям, все еще остаётся много нерешенных вопросов [6]. Основными объектами исследований методом ЛА-ИСП-МС являлись золоторудные месторождения-гиганты, такие как Сухой Лог (Россия), Кумтор (Казахстан), Карлин (США), Бендиго (Австралия), а также Сафьяновское (Урал) [4, 5].

В результате многолетней (2006–2014 г.г.) работы по данным ЛА-ИСП-МС нами выделено три главных этапа мультитрадиционной минералого-геохимической модели золотонакопления: 1) золото поступает в осадочный бассейн с реками и экстрагируется бактериями или поглощается органиче-

ским веществом, глинами и сульфидами железа, 2) богатые органикой металлоносные осадки – отличный источник Au и других элементов (As, Zn, V, Mo, Ag, Ni, Se, Te) по сравнению с магматическими породами; 3) золото концентрируется в поровых флюидах уже на стадиях диагенеза и катагенеза или раннего метаморфизма, а затем переотлагается локально в синтетектоническую стадию. Месторождения, испытавшие метаморфизм амфиболитовой и гранулитовой фации показывают черты пострудного преобразования [6].

В целом, валовые содержания Au, As и других элементов-примесей углеродистых отложений нельзя назвать слишком высокими, хотя их содержания существенно превосходят кларки магматических пород [6]. Содержания Au, определенные нами в органическом веществе вмещающих углеродистых алевропелитов золоторудного месторождения провинции Карлин, составляют 4,6 г/т, что значительно выше, чем в черных сланцах в целом. ЛА-ИСП-МС анализ тонкозернистого и фрамбоидального диагенетического пирита, сформированного на нескольких золоторудных месторождениях черносланцевой ассоциации, показывает максимальные содержания элементов-примесей (г/т): As (20400), Au (152), Mo (2700), V (4500), Zn (3400), Cu (4200), Se (4200), Ni (9600), Pb (4100), Co (3100), Sb (1200), Ba (670), Tl (440), Ag (340), Bi (68), Te (68), U (35) W (27). Большинство этих элементов присутствует в структуре пирита, другие (V, Cr, Ba, U и W) связаны с микровключениями оксидов и силикатов в пирите. Наши данные показывают, что содержания золота в диагенетическом пирите золоторудных месторождений обычно находятся в интервале 0,1–12 г/т. Методом ЛА-ИСП-МС доказано, что существуют корреляции между содержаниями золота и мышьяка в диагенетическом пирите [5]. На месторождении Сухой Лог, например, маломышьяковистый диагенетический пирит (As 580 г/т) содержит немного Au (0,6 г/т). На этом же месторождении высокомышьяковистый пирит (As 3600 г/т) концентрирует 6 г/т Au. У многих исследователей не оставляет сомнений, что к промышленным концентрациям золота (1–50 г/т) приводят последующие процессы преобразования органического вещества и раннедиагенетического пирита [1; 4; 5]. Дальнейшие деформации и сопутствующий метаморфизм сопровождаются перекристаллизацией исходного пирита с образованием крупных кристаллов эвгедрального пирита, содержащих включения самородного золота, халькопирита, сфалерита, галенита и пирротина. Псевдоморфный пирротин характеризуется минимальными содержаниями Au и других элементов-примесей, по сравнению с исходным пиритом [7] и пирротинном колчеданных и скарновых месторождений (см. табл. 1). Отложению золота, теллуридов, молибденита, шеелита, арсенопирита, блеклых руд способствует снятие тектонических напряжений, с образованием трещин и кливажа, заполняющихся прожилками альпийского типа.

Полученные данные по типохимизму пирита должны учитываться при обогащении руд. В частности в перспективе необходима селективная переработка фрамбоидального пирита (р-тип), содержащего упорное золото, и эвгедрального пирита (п-тип), концентрирующего «гравитационное» золото. Эта же проблема касается пиритовых хвостохранилищ колчеданных месторождений.

*Работы проводились в рамках Программы Президиума УрО РАН (проект № 1511523) и в соответствии с договором о сотрудничестве между Институтом минералогии УрО РАН и Международным центром по изучению рудных месторождений (CODES, Университет Тасмании).*

#### Библиографический список

1. Буряк, В.А. *Метаморфические процессы и рудообразование* / В.А. Буряк. – М.: Недра, 1982. – 212 с.
2. Масленников, В.В. *Метод рудно-фациального анализа в геологии колчеданных месторождений: учебное пособие* / В.В. Масленников, В.В. Зайков. – Миасс: Имин УрО РАН, 2006. – 224 с.
3. Масленникова, С.П. *Сульфидные трубы палеозойских “черных курильщиков” (на примере Урала)* / С.П. Масленникова, В.В. Масленников. – Екатеринбург-Миасс: УрО РАН, 2007. – 312 с.
4. Large, R.R. *Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log deposit, Lena gold province, Russia* / R.R. Large, V.V. Maslennikov, F. Robert, et al // *Economic Geology*. – 2007. – V. 102. – Pp. 1233–1267.
5. Large, R.R. *Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits* / R.R. Large, L.V. Danyushevsky, H. Hillit, et al // *Economic Geology*. – 2009. – V. 104. – Pp. 635–668.
6. Large, R.R. *A carbonaceous sedimentary source-rock model for Carlin-type and orogenic gold deposits* / R.R. Large, S.W. Bull, V.V. Maslennikov et al // *Economic Geology*. – 2011. – V. 106. – Pp. 331–358.
7. Thomas, H.V. *Pyrite and pyrrhotite textures and composition in sediments, laminated quartz veins, and reefs at Bendigo gold mine, Australia: Insights for ore genesis* / H.V. Thomas, R.R. Large, S.W. Bull, et al // *Economic Geology*. – 2011. – V. 106. – Pp. 1–31.
8. Danyushevskiy, L.V. *Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS: Standart development and consideration of matrix effect* / L.V. Danyushevskiy, P. Robinson, S. Gilbert, et al // *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*. – 2011. – V. 11. – Pp. 51–60.
9. Maslennikov, V.V. *Study of Trace element zonation in vent chimneys from the Silurian Yaman-Kasy volcanic-hosted massive sulfide deposits (Southern Urals, Russia) using laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)* / V.V. Maslennikov, S.P. Maslennikova, R.R. Large, et al // *Economic Geology*. – 2009. – V. 104. – Pp. 1111–1141.

[К содержанию](#)