

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 64, номер 6, 2022

---

---

Фундаментальные проблемы развития минерально-сырьевой базы высокотехнологичной промышленности и энергетики России <i>Н. С. Бортников, А. В. Волков, А. Л. Галямов, И. В. Викентьев, А. В. Лаломов, К. Ю. Мурашов</i>	617
Золото в пирите: природные руды и эксперимент (на примере месторождений Дарасунского рудного поля, Восточное Забайкалье, Россия) <i>В. Ю. Прокофьев, Б. Р. Тагиров, В. Д. Бровченко, В. Л. Реуков, О. Н. Филимонова, Л. Д. Зорина, В. Д. Абрамова, Е. В. Ковальчук, А. А. Межуева, И. Ю. Николаева, М. Е. Тарнопольская, Н. Н. Акинфиев, А. Н. Краснов, В. Б. Комаров, Н. С. Бортников</i>	634
Источники и эволюция изотопного состава серы сульфидов Хараелахского и Пясино-Вологочанского интрузивов (Норильский рудный район) <i>А. А. Кетров, М. А. Юдовская, Ю. С. Шелухина, Т. А. Веливецкая, Р. С. Паламарчук</i>	657
Растворимость платины в пирите и пирротине <i>О. Н. Филимонова, Н. Н. Акинфиев, В. Д. Абрамова, Е. В. Ковальчук, Д. А. Чареев, Б. Р. Тагиров</i>	687
Тамирское молибденовое проявление (Западное Забайкалье, Россия): первые данные о физико-химических параметрах формирования <i>Л. Б. Дамдинова, А. Л. Елбаев</i>	700
Анатолий Георгиевич Бетехтин – к 125-летию со дня рождения (1897–1962 г.)	706

---

---



УДК 553.493.5

## ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ЭНЕРГЕТИКИ РОССИИ

© 2022 г. Н. С. Бортников<sup>а</sup>, А. В. Волков<sup>а</sup>, А. Л. Галямов<sup>а</sup>, И. В. Викентьев<sup>а</sup>,  
А. В. Лаломов<sup>а</sup>, К. Ю. Мурашов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии  
и геохимии РАН, Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

\*e-mail: tma2105@mail.ru

Поступила в редакцию 11.08.2022 г.

После доработки 29.08.2022 г.

Принята к публикации 05.09.2022 г.

Проблема обеспеченности высокотехнологичной промышленности России критическим минеральным сырьем с каждым годом становится все более острой в связи с неуклонным сокращением богатых и относительно доступных в техническом и экономическом отношении месторождений и неустойчивостью импорта из стран-производителей вследствие политической нестабильности в мире. Показаны отечественные и мировые тенденции развития минерально-сырьевой базы высокотехнологичной промышленности и энергетики. В результате пространственно-статистического геоинформационного анализа подготовлены обзорные карты размещения основных месторождений и перспективных рудопроявлений высокотехнологичных металлов (ВТМ) на территории России. Дана оценка степени критичности стратегических и высокотехнологичных видов минерального сырья для России. Отмечено, что доля российского производства ВТМ в мировой структуре их выпуска крайне незначительная, несмотря на имеющиеся запасы. Многие отечественные комплексные месторождения, содержащие ВТМ, не разрабатываются. Большая часть необходимых для российской промышленности ВТМ импортируется. Выполненный анализ показал, что в России возможно увеличить производство критически важных для зеленых технологий двух групп ВТМ – “батареиные” металлы (Ni, Co, Li, Pt, Pd, Ro, P3Э) и компоненты для “фотовольтаики” (Cd, Se, Te, Ge, Ga, In). В последние годы минерально-сырьевая база ВТМ в России получила позитивное развитие – планируется освоение ряда месторождений.

*Ключевые слова:* Россия, высокотехнологичная, промышленность, металлы, критические, батарейные, фотовольтаика, минерально-сырьевая база, анализ, месторождения, перспективы

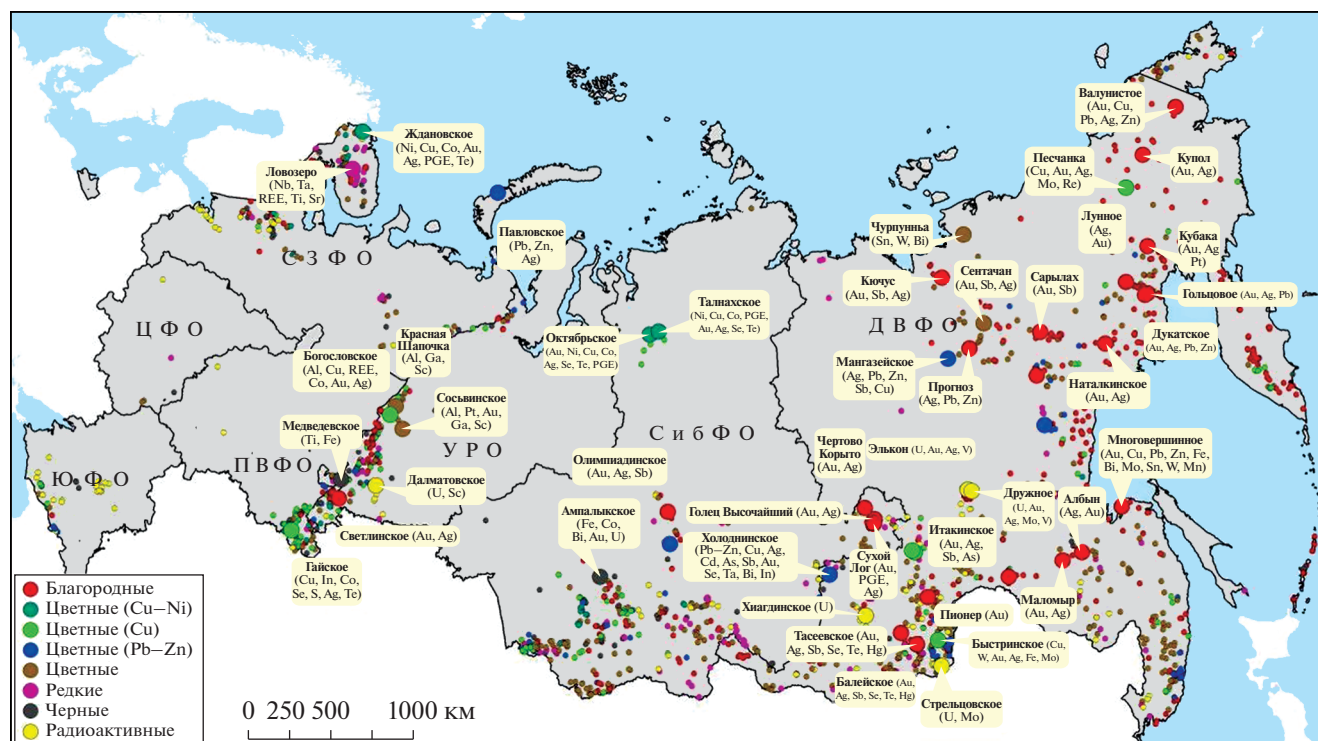
DOI: 10.31857/S0016777022060028

### ВВЕДЕНИЕ

Россия располагает минерально-сырьевым комплексом (МСК) мирового класса, представляющим собой фундамент экономики страны, а также является одним из ведущих экспортеров минерального сырья и его первичной продукции. Развитие экономики, национальная безопасность и уровень жизни населения Российской Федерации в значительной степени зависят от мощной горнодобывающей промышленности и надежной минерально-сырьевой базы (МСБ). Однако проблема обеспеченности высокотехнологичной промышленности России критическим минеральным сырьем с каждым годом становится все более острой в связи с неуклонным сокращением богатых и относительно доступных в техническом и экономическом отношении месторож-

дений и неустойчивостью его импорта из стран-производителей вследствие политической нестабильности в мире.

По прогнозу ОЭСР и Всемирного банка, переход на зеленые технологии потребует значительного увеличения добычи невозобновляемых видов минеральных ресурсов (в т.ч. нефти, газа, твердых полезных ископаемых) и особенно высокотехнологичных металлов и минералов. Недр России содержат значительные ресурсы стратегических и высокотехнологичных металлов (фиг. 1), в том числе и необходимых для зеленых технологий, позволяющие создать новые или значительно увеличить объемы производства на действующих предприятиях (Бортников и др., 2016). Препятствуют реализации этого потенциала: отсутствие достоверной информации о количестве в рудах и концентратах известных месторож-



Фиг. 1. Размещение крупных месторождений стратегических и высокотехнологичных металлов на территории России. Крупными значками показаны крупные месторождения, мелкими — мелкие и средние.

дений попутных критических металлов; технологические вопросы извлечения и низкая рентабельность производства.

Сегодня человечество находится в новой ресурсной эре ВТМ. Японский институт металлов полагает, что спрос на ВТМ увеличится в 5 раз к 2050 г. и превысит наши текущие запасы по многим из них. Грядущий кризис повышает вероятность того, что богатые минеральными ресурсами страны, к которым относится и Россия, будут использовать собственные МСБ для получения стратегических и экономических преимуществ. Этот кризис стимулирует поиск новых источников ВТМ, более эффективное их использование и развитие наших знаний в области геологии, металлургии и материаловедения, а также создание эффективных систем рециркуляции.

С 2014 года в России реализуется Государственная программа “Развитие промышленности и ее конкурентоспособности на период до 2030 г.”, подпрограмма 15: “Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов (РМ и РЗМ); конъюнктура российского рынка РЗМ-продукции и перспективы экспорта” (Государственная..., 2014). В подпрограмме 15 основное внимание уделено развитию промышленности РЗМ. Большинство недавних публикаций также посвящено минерально-сырьевой базе (МСБ) РЗМ России (Архипова и др., 2014; Кременецкий, Ка-

лиш, 2014). В то же время МСБ попутных ВТМ должным образом не изучена и не оценена (Бортников и др., 2016).

Настоящая статья подготовлена научным коллективом исследователей ИГЕМ РАН по Проекту Министерства науки и высшего образования РФ № 13.1902.21.0018: “Фундаментальные проблемы развития минерально-сырьевой базы высокотехнологичной промышленности и энергетики России”. Цель этого проекта состоит в следующем: проведение фундаментальных и прикладных исследований проблемы обеспечения высокотехнологичной индустрии Российской Федерации стратегическими металлами; понимание особенностей формирования крупных месторождений стратегических и высокотехнологичных металлов в земной коре на различных масштабных уровнях — от глобального до локального; оценка минерально-сырьевого потенциала высокотехнологичных металлов основных рудообразующих систем; изучение эталонных месторождений стратегических и высокотехнологичных металлов на основе современных методов и научных концепций, объясняющих геологические и генетические закономерности их формирования и размещения; исследование природы промышленно-значимых концентраций высокотехнологичных металлов, имеющих фундаментальное значение, крайне важное для геологической практики в раз-

личных аспектах ее реализации – в прогнозе, поисках, оценке и освоении месторождений. Развитие в России отрасли по добыче и переработке редких и редкоземельных металлов – важнейшая задача, без решения которой невозможна инновационная модернизация экономики.

При подготовке статьи были использованы опубликованные в научной литературе и сети Интернет данные, а также материалы федеральных органов исполнительной власти, профильных научно-исследовательских институтов, отраслевых экспертов и организаций, данные и отчеты экспертов информационно-аналитических агентств, информация о реализации государственных программ и стратегий.

### ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ МСК И МСБ РОССИИ И МИРА

Минерально-сырьевой комплекс (МСК) – часть природных ресурсов – основа самого существования человечества, его уровня жизни и развития цивилизации в будущем. Рост населения планеты и развитие технологий привели к безудержному росту потребления минерально-сырьевых ресурсов. Ежегодное производство с начала прошлого века характеризуется экспоненциальным ростом, в результате чего за последние 60 лет в мире было произведено и использовано больше минерального сырья, чем за всю предыдущую историю человечества. Каждые 20–25 лет оно увеличивается вдвое.

Суммарная доля развитых стран с численностью населения около 16% от населения планеты (“золотой миллиард”) в общемировом потреблении различных видов минерального сырья, по данным ООН, составляет от 50 до 80–90%. При этом особо следует отметить стремительное увеличение, в отличие от предшествующего периода XX века, масштабов потребления минерально-сырьевых ресурсов (МСР) и первичной продукции из них в группе развивающихся стран АТР, возглавляемых Китаем и Индией. Среди развивающихся стран огромная роль ускоренного наращивания собственного потребления МСР особенно наглядно проявляется в Китае, что привело к индустриализации его экономики наиболее высокими темпами в мире.

Как известно, к 2050 г. увеличение народонаселения прогнозируется ООН до 9.1 млрд человек, что неизбежно предопределяет дальнейший рост потребления минеральных ресурсов, несмотря на продолжающийся прогресс в снижении энерго- и металлоемкости в промышленном производстве. Большой или меньший рост численности населения приведет к увеличению или снижению мирового спроса на металлы, в основном, в развивающихся странах.

В зарубежных исследованиях все чаще стала рассматриваться проблема скорого исчерпания минеральных ресурсов. Введена концепция “пика производства металлов”. Считается, что в скором времени (в течение 40–50 лет) добыча целого ряда металлов достигнет максимума, после чего она начнет снижаться. В качестве примера можно привести прогноз и оценку добычи из руд месторождений меди: считается, что максимум ее производства ожидается в 50-е годы этого столетия, после чего этот объем начнет резко снижаться.

Таким образом, главнейшей тенденцией в мире остается продолжающийся рост производства, потребления и доказанных запасов практически всех важнейших полезных ископаемых развитыми странами, что характеризует, прежде всего, высокий уровень индустриализации экономики, научно-технического прогресса и развития высокотехнологичного производства.

В последние годы Всемирный банк и ОЭСР (Организация экономического сотрудничества и развития, объединяет 36 стран) озабочены несколькими вопросами: что делать с парниковым эффектом и потеплением климата и что будет, когда нефть закончится (The Growing..., 2017; Coulomb et al., 2015). В своих прогнозах, отвечая на эти вопросы, они рассматривают один безальтернативный вариант – переход на “зеленые технологии”. Однако этот переход, судя по тем же прогнозам, потребует значительного увеличения добычи невозобновляемых видов минеральных ресурсов (в т.ч. нефти, газа, твердых полезных ископаемых) и особенно критических металлов и минералов. Поэтому существующие в мире кладовые пока еще не востребованных минеральных ресурсов в ближайшей перспективе будут распечатаны и вовлечены в освоение. Кроме того, можно предположить, что грядет бум геологоразведочных работ в слабоизученных районах, направленный на открытие новых месторождений.

В настоящее время ожидается, что “зеленые технологии” принесут инновации в повседневную жизнь такого же масштаба, как и “компьютерные технологии” за последние два десятилетия. На ранней стадии невозможно предсказать, что в конечном итоге могут совершить “зеленые технологии”. Пожалуй, наиболее актуальная проблема для них – разработка альтернативных видов топлива и новых способов получения энергии. К 2060 г. в результате “зеленого перехода” мировой спрос на металлы, как ожидается, повысится быстрее, чем на любое другое сырье: с 8 до 20 гигатонн в год. Особенно быстро будет расти спрос на ВТМ (The Growing..., 2017; Coulomb et al., 2015).

Еще одной тенденцией в использовании минерально-сырьевых ресурсов стала монополизация их производства и рынка металлов: металлы платиновой группы производятся в Южной Аф-

**Таблица 1.** Области применения ВТМ

Направления	Технология/продукт	Высокотехнологичные металлы
Транспорт	Мощные магниты	REE (Nd, Dy, Pr)
	Аккумуляторы	Li, Cd, Co, REE (La, Ce, Nd, Pr),
	Суперсплавы	Re, Be, Co, Hf, Nb, Zr, Ta
	Катализаторы	PGE (Pt, Pd, Ro), Au
Производство энергии	Ветровые турбины	REE (Nd, Dy, Pr)
	Солнечная энергетика	Ge, Cd, In, Ga, Te, Se
	Ядерные реакторы	U, Th, Zr
	Топливные элементы	Y, Zr, Sc
Средства коммуникации	Смартфоны	Ga, In, Be, Ta
	Компьютеры	Ga, In, REE (Eu, Dy, Hd, Lu)
	Оптоэлектроника	Ga, Ge, In, Re, Se, Te
	Электроника	Co, Ga, Ge, Au, In, MPG, REE, Ag, Ta, Te
Оборона/Безопасность	Аэрокосмический комплекс	Be, Re, Nb, Sc, REE
	Опреснение воды	PGE (Pt, Pd, Ro)
	Светодиоды	Ga, In, Ge
Промышленность	Металлургия	Bi, Li, Se, Ro, Rt, Ag, Te
	Стекло, керамика, пигменты	Bi, Co, In, Pd, Pt,
	Припой	Bi, In, Rt
	Смазки	Ga, Li
	Медицина	Bi, Co, In, Ga, Ag, Li, Se, Au, Ge, MPG, Te

рике (60%), России (30%) и Зимбабве (15%), более 70% бериллия, кобальта и ниобия приходится соответственно на долю США, Конго и Бразилии. По данным Геологической службы США, более 20% мирового производства руд, содержащих более чем 40 видов полезных ископаемых, приходится на долю Китая. Эта страна производит 85% редкоземельных металлов, 82% вольфрама, 76% сурьмы, 73% германия, 68% ртути, 66% графита, 59% флюорита и 56% висмута.

Отличительной тенденцией современности стало широкое использование редких и рассеянных, так называемых попутных металлов, которые применяются в медицине, электронике, в качестве катализаторов (табл. 1). Для каждой отрасли имеется свой перечень ключевых элементов (Managing..., 208). Для автопрома это Ro, Pd, Pt, V, Nd и La. Для волоконной оптики и электроники – Ge, Ga, In и Eu. Для специальных сталей и сверхтвердых сплавов – Nb, Mo, W, Ta, Ti, Sc и Re. Изготовление высокоточной оптики невозможно без La и Ce. В солнечной энергетике незаменимы Te, In, Ga и Se. Без Ti, Sc и Re ни один реактивный самолет не поднимется в небо. С каждым годом этот перечень становится все длиннее.

К попутным ВТМ относятся многие химические элементы (табл. 1), которые производятся в качестве побочных продуктов из комплексных руд и извлекаются на поздних стадиях металлур-

гического процесса. Во многих случаях в комплексных рудах характер распределения, формы нахождения и извлечение этих металлов плохо или совсем не изучены. В результате этого они характеризуются весьма неопределенными оценками ресурсной базы как в России, так и за рубежом. Главными их источниками являются сульфидные руды меди, свинца и цинка, молибдена, а также некоторые типы вольфрамовых, оловянных, урановых месторождений, бокситы, коры выветривания и россыпные месторождения. Попутные ВТМ комплексных руд часто называют элементами-спутниками (металлами-спутниками).

В настоящее время ВТМ играют относительно небольшую роль в суммарной стоимости глобально производимого минерального сырья, но как элементы наиболее передовых технологий они по темпам роста производства и потребления в странах с развитой рыночной экономикой опережают многие традиционные виды сырья.

Инновационная деятельность, одна из основных глобальных тенденций в развитии МСБ, действует по трем направлениям: во-первых, позволяет уверенно открывать и разрабатывать новые месторождения; во-вторых, эффективно осваивать забалансовые, ранее нерентабельные месторождения; в-третьих, увеличивает потенциал разрабатываемых месторождений за счет переоценки величины их запасов. Ключевой элемент

**Таблица 2.** Соотношение добычи, спроса и потребления ВТМ в России

ВТМ	Добыча сырья	Выпуск продукции	Импорт	Экспорт
PЗМ	+	+	+	+
Be	–	+	+	–
Li	–	+	+	+
Ga	+	+	–	+
In	+	+	–	+
Ge	+	+	+	+
Se	+	+	–	+
Te	+	+	–	+
Sr	+	+	–	+
Cd	+	+	–	+
Tl	+	–	+	–
Bi	+	+	+	+
Re	+	+	+	–
Cs	–	+	+	+
Rb	–	+	+	+
Sc	+	+	–	+
Hf	+	+	–	–

“инновационной” модели – создание и применение современных прогрессивных технологий добычи, обогащения и передела руд, обеспечивающих эффективную эксплуатацию ныне нерентабельных месторождений, извлечение главных и основных сопутствующих полезных компонентов, замкнутый технологический цикл, минимизацию экологического ущерба и утилизацию отходов. Внедрение “прорывных” технологий позволит повысить глубину переработки отечественного минерального сырья.

Другая глобальная тенденция развития МСК и МСБ – увеличение добычи ВТМ из техногенного минерального сырья. Часть таких отходов находится в различных отвалах, которые в настоящее время могут считаться полноценными техногенными месторождениями, и, конечно, объемы таких отходов из года в год накапливаются значительными темпами. В Российской Федерации накоплены огромные объемы отходов горного и обогащательного производства в виде минерального сырья; по экспертным оценкам, более 100 млрд т (Захаров, 2015). Переработка техногенных месторождений обеспечивает: получение дополнительного минерального сырья, включая ВТМ, и снижение отрицательного воздействия на окружающую среду.

**ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МСБ ВТМ РОССИИ**

В последние годы приоритет государственной политики России – импортозамещение, а в отно-

шении ВТМ – создание производств полного цикла на основе отечественной МСБ. Утверждена и финансируется государственная программа по развитию промышленности ВТМ (Программа..., 2014). Однако эта программа не сможет кардинально изменить ситуацию с ВТМ. В ней основное внимание уделено геологоразведочным проектам и научно-исследовательским разработкам, хотя главная проблема страны – это крайне низкое потребление ВТМ (табл. 2). Вопросы расширения существующих и создание новых областей потребления в программе не рассматриваются. Вместе с тем, в стране отсутствует понимание реального уровня потребления ВТМ, многие данные существенно завышены, соответственно предлагаемые прогнозы, заложенные в стратегических и программных документах на такой базе, не корректны.

На данный момент высокотехнологичная промышленность Российской Федерации, существенно зависит от импортных поставок ВТМ (табл. 2). В то же время отечественная промышленность ВТМ характеризуется неоднородным развитием, особенно по отношению к отдельным металлам (табл. 2). В стране остаются нерешенными проблемы, препятствующие развитию добычи и производства ВТМ, а также росту их потребления.

Существующая зависимость российской экономики и промышленности от импорта ВТМ (табл. 2) – серьезная угроза национальной безопасности.

Наиболее важные критические виды минерального сырья для экономики России приведены в рейтинговом порядке: Re, Be, Nb, Ta, HREE<sup>1</sup>, Y, Sc, LREE<sup>2</sup>, Ge, Ga, In, Bi, Cd, Hf, Sr, Co, Tl, Te, Se (Бортников и др., 2016). Следует отметить, что среди РЗЭ существуют значительные различия в критичности с тяжелыми редкоземельными элементами на самом высоком уровне, тогда как легкие РЗЭ, Sc и Y менее критичны. Эксперты полагают, что большинство из перечисленных выше критических металлов могут испытывать очень большой рост спроса к 2050 г. Оценка степени критичности стратегических и высокотехнологичных видов минерального сырья для России (Бортников и др., 2016) свидетельствует, что растущий спрос на полезные ископаемые, которые обеспечивают высокие технологии, может усилить международную конкуренцию за ресурсы в XXI веке – особенно за ВТМ, которые не имеют замены и характеризуются высококонцентрированной добычей. В то же время новые технологии переработки вторичного сырья, переработки полезных ископаемых, материаловедения, а также эффективное замещение и внутреннее производство могут смягчить зависимость от импорта и конкуренцию за ресурсы в долгосрочной перспективе. Экономическое и геополитическое регулирование развития МСБ высокотехнологичных металлов потенциально могут увеличить глобальные их поставки, хотя такие проекты столкнутся с длительными сроками разработки.

Таким образом, приоритет государственной политики – обеспечение внутреннего спроса на продукцию ВТМ. Это связано с необходимостью интеграции страны в глобальный рынок: завоевание новых позиций в мировой экономике за счет инновационной модели развития экспорта высокотехнологичной продукции с высокой добавленной стоимостью.

Устойчивое обеспечение минеральным сырьем потребностей экономики Российской Федерации, включая ВТМ, определено Стратегией развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года, утвержденной Правительством Российской Федерации от 22 декабря 2018 г. № 2914-р. (Стратегия..., 2018). В Стратегии скандий, ниобий, тантал и германий отнесены в *группу недефицитных* полезных ископаемых, запасы которых при любых сценариях развития экономики удовлетворят необходимые потребности до 2035 года и в последующий период. Цирконий, бериллий, литий, рений, редкие земли иттриевой группы включены в *группу дефицитных* полезных ископаемых, внутреннее потребление которых в значительной степени обеспечивается вынужденным импортом и (или) складирован-

ными запасами. Месторождения этих металлов характеризуются преимущественно низким качеством. Однако некоторые месторождения из этой группы сопоставимы по качеству с разрабатываемыми месторождениями за рубежом, что делает особенно актуальными разработку и применение специальных механизмов стимулирования их освоения. Для возобновления добычи лития на Завиткинском месторождении и бериллия на Ермаковском месторождении необходимо внедрение эффективных технологий обогащения и переработки минерального сырья (Бортников и др., 2016).

В Стратегии подчеркивается, что российская МСБ практически каждого ВТМ весьма значительна, что позволяет стране занимать лидирующие позиции в мире: по танталу – первое, по ниобию, РЗМ, германию – второе, по литию, цирконию, бериллию – третье. По ряду ВТМ состояние МСБ в РФ, так же как и во всем мире, не определено (Стратегия..., 2018).

В настоящее время в России добываются ниобий, тантал, цирконий (в виде бадделеитового концентрата), германий, кадмий, индий, скандий, теллур, селен, кобальт и РЗМ (в небольших объемах), полностью отсутствует добыча лития и бериллия. По другим элементам нет достоверных статистических данных. Однако доля российского производства ВТМ в мировой структуре их выпуска незначительная (Mineral..., 2022). Только германий и скандий имеют в мировом производстве уровень выше 10%. Кроме этих элементов заметно на глобальном фоне производство Ta, Se, Te, Cd и Ga. Следует также отметить, что большая часть произведенной продукции экспортируется (табл. 2) в связи с низким внутренним потреблением.

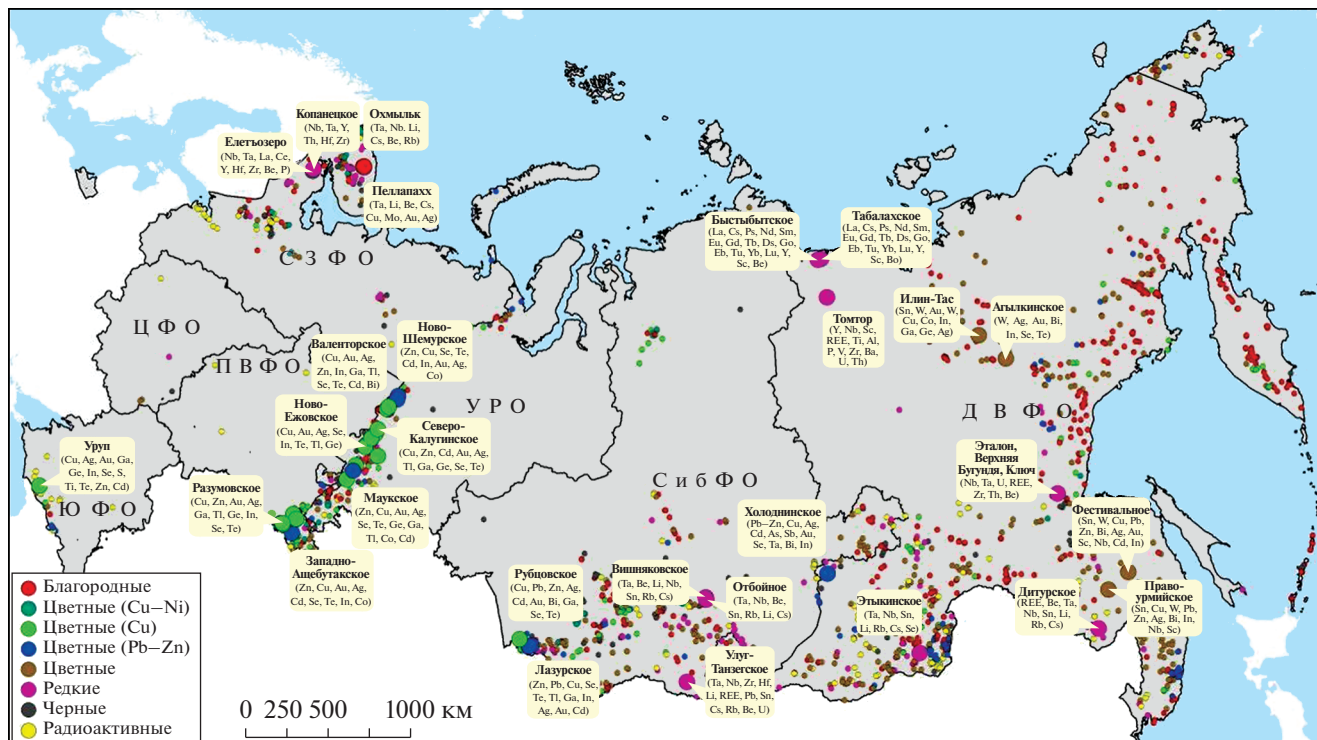
Самостоятельная товарная продукция производится только из двух собственных месторождений ВТМ: Ловозерское в Мурманской области – ниобий, тантал, РЗМ и Павловское в Приморском крае – германий. В качестве попутных компонентов ВТМ учтены и извлекаются частично из 24 комплексных месторождений. В целом эффективность использования добытых, учитываемых государственным балансом запасов полезных ископаемых ВТМ крайне низкая.

Минимизировать зависимость от импорта ВТМ (табл. 2) можно как за счет освоения месторождений руд невысокого качества или расположенных в удаленных районах страны с неразвитой инфраструктурой, так и путем применения существенно обновленных прогнозно-поисковых моделей, обеспечивающих выявление объектов ВТМ нетрадиционного типа с качественными и богатыми рудами. Для восполнения дефицита ВТМ актуально участие отечественных компаний в реализации проектов по освоению месторождений за рубежом.

<sup>1</sup> Тяжелые редкоземельные элементы

<sup>2</sup> Легкие редкоземельные элементы





Фиг. 2. Размещение комплексных месторождений ВТМ на территории России. Крупными значками показаны наиболее комплексные месторождения, мелкими – остальные.

В соответствии с мировыми тенденциями приоритет получило создание мощной МСБ, включая и ВТМ, на основе крупнотоннажных месторождений (Стратегия..., 2018), что позволит на долгосрочный период решить вопросы обеспечения отечественной промышленности минеральным сырьем. Размещение крупных комплексных месторождений, содержащих попутные ВТМ, на территории России, показано на фиг. 2.

Несмотря на имеющиеся качественные запасы, многие месторождения ВТМ не разрабатываются из-за отсутствия заинтересованных инвесторов. По этой причине большая часть необходимых для российской промышленности ВТМ (Ve, Nb, Ta, Li, Zr, Re, PЗМ) импортируется. По ниобию, танталу и PЗМ сложилась парадоксальная ситуация: Соликамский магниевый завод выпускает их в продуктах (оксид ниобия, оксид тантала, карбонаты PЗМ), которые в основном экспортируются. Вместе с тем импортируется другая продукция из этих металлов – феррониобий, металлический тантал, изделия из него, разделенные PЗМ.

В перспективе до 2035 года в мире прогнозируется кратное – в 2–6 раз – увеличение потребления для подавляющего числа видов ВТМ. Потребности Российской Федерации в ВТМ к 2035 году также должны резко возрасти: от 1.5 до 20 раз в зависимости от вида (Программа..., 2014).

Масштабные области применения ВТМ приведены в табл. 1.

По мере роста спроса на важнейшие полезные ископаемые перед Россией открываются значительные экономические возможности. В РФ разведаны крупные запасы ВТМ, которые за рубежом считают критически важными. Следовательно, Россия может извлечь выгоду из растущего мирового спроса.

Выделяются две основные группы ВТМ, востребованных в мире для “зеленых технологий” (Inclusive..., 2012), так называемые “батареиные” металлы (Ni, Co, Li, Pt, Pd, Ro, PЗЭ) и компоненты для “фотовольтаики” (Cd, Se, Te, Ge, Ga, In). Без батарейных металлов не поедут электромобили, а без фотовольтаиков не заработают панели солнечных электростанций (фиг. 3). Обе эти группы относятся к попутным химическим элементам, которые производятся в качестве побочных продуктов на поздних стадиях металлургического процесса. Во многих случаях в комплексных рудах характер распределения, формы нахождения и извлечение этих металлов плохо или совсем не изучены. В результате этого они характеризуются весьма неопределенными оценками ресурсной базы как в России, так и за рубежом.



**Фиг. 3.** Сфера применения компонентов для фотовольтаики (а) и “батарейных” металлов (б). а – солнечная электростанция в Верхоянске (Якутия), б – зарядка литий-ионных батарей электромашины “Тесла” на ул. Большие Каменщики (Москва).

### МСБ БАТАРЕЙНЫХ МЕТАЛЛОВ

Прогнозируемый Международным энергетическим агентством рост мирового спроса на электромобили заставляет автопром обратить пристальное внимание на запасы так называемых “батарейных” металлов для выпуска аккумуляторов (Global..., 2019). К ним относятся Li, Ni, Co, графит и редкоземельные металлы (РЗМ). В прошлом году в мире эксплуатировалось 2 млн электромобилей. К 2040 г. их число достигнет минимум 40 млн. К 2025 году электрокары будут по цене такими же, как машины с двигателями внутреннего сгорания. Поэтому Co – один из главных батарейных металлов, подорожал более чем на 190% за последние полтора года. Обеспечить поставки Co труднее всего, поскольку 65% его добычи приходится на Демократическую Республику Конго (ДРК), одну из беднейших и политически нестабильных стран мира.

В России основная добыча и производство батарейных металлов сосредоточено в Арктической зоне (фиг. 1, 2): в Норильском рудном районе (север Красноярского края) и Мурманской области (Бортников и др., 2015; Волков, Сидоров, 2020). Так, 6% поставок Co и 12–14% поставок Ni в мире контролирует Норникель. В этом же районе находится седьмая часть всех мировых запасов никелевых руд.

Наиболее острая ситуация в автомобильной промышленности складывается с платиноидами –

Pd, Ro и Pt. Каждый современный автомобиль оснащается катализатором, в котором содержатся эти платиноиды, которые в природе встречаются только вместе. Мировое производство Ro, стоимость которого равна фантастическим \$9000 за тройскую унцию, составляет примерно 50 т/год и практически достигло пика как в заполярном Норильске, так и в районе рифа Меренского в Южной Африке. Заменители для Pd, Ro и Pt не удастся найти (Global..., 2019). Однако предполагается, что рост числа электромобилей приведет к уменьшению количества автомобилей с катализаторами.

Кроме того, “зеленый автопром” нуждается в тех же РЗМ, что и обычный. А их производство сегодня обеспечивается в основном только одним, хотя и гигантским месторождением Байян-Обо в КНР (Петров, 2014). Альтернатива китайским поставкам РЗМ есть: богатейшее месторождение Маунтин-Пасс в горах пустыни Мохаве (США), австралийские Дуббо и Арафура и, конечно, месторождения в Арктической зоне России (Хибинская группа, Ковдор, Ловозерское, Томтор и др.). Но для увеличения добычи РЗМ за счет этих объектов потребуется не менее десяти лет. Запасы РЗМ России – 20% от мировых (Государственный..., 2020).

Все РЗМ в России извлекаются из лопаритовых руд Ловозерского месторождения. Полученный лопаритовый концентрат с содержанием

РЗО 28–30% направляется на металлургическую переработку на Соликамский металлургический завод (СМЗ), где из него производятся карбонаты и оксиды смешанных РЗО. Свыше 70% РЗЭ используется на предприятиях ОАО “Российская электроника” и холдинга “Швабе” (входят в ГК “Ростех”); 20–25% – в системе Росатома; 5% – в металлургическом секторе (как добавки к легированным сталям); остальное – нефтехимией и другими отраслями (Государственный..., 2020).

С месторождениями в Арктической зоне связаны практически все балансовые запасы РЗМ России (Бортников и др., 2015; Волков и др., 2019; Государственный..., 2020). Основная доля – более 40%, заключена в разрабатываемых Хибинских месторождениях апатит-нефелиновых руд. Остальные запасы приходятся на комплексные лопаритовые руды Ловозерского месторождения (более 25%) и на кору выветривания редкометальных карбонатитов месторождения Томтор, содержащие попутный Nb (около 10%). Следует отметить, что по ценности 1 т руды в долларах США среди новых осваиваемых объектов в мире Томторское месторождение в Арктической зоне России занимает третье место (Петров, 2014). При ежегодной переработке более 7 млн т апатита, извлекаемого попутно РЗМ, Россия смогла бы удовлетворить почти 50% мирового спроса.

По оценкам экспертов, Li станет катализатором грядущей “зеленой революции” (Global..., 2019). 2019 год стал знаковым для мировых инвесторов. Спрос на карбонат Li подскочил на 300%. Для производства 500 тысяч электромобилей в год придется скрутить весь Li в мире. Спрос на Li может вырасти в 4 раза к 2030 г. (Global..., 2019). В 2020 году уже 71% мирового потребления лития приходится на рынок литий-ионных аккумуляторов. По данным геологической службы США (Mineral..., 2022), объемы добычи лития в мире выросли в 2021 г. более чем до 100 тыс. т, увеличившись за год на 21%. В связи с ажиотажным спросом в ближайшие годы может возникнуть острая нехватка Li. Норникель начал модернизировать свое производство, чтобы увеличить поставку Ni и Co для Li-ионных и других современных аккумуляторов. В России применение Li и его соединений до сих пор ограничивалось в основном оборонной промышленностью. Развивая высокотехнологичную “зеленую индустрию”, Россия будет использовать Li в возрастающих количествах.

В связи с открытием, разведкой и подсчетами запасов Li в последние 50–60 лет в десятках крупнейших месторождений мира с запасами от 1 до 11 млн тонн Li<sub>2</sub>O в структуре его запасов произошли серьезные изменения: наряду с рудами редкометальных гранитных пегматитов со средними содержаниями 1.1–3.0% Li<sub>2</sub>O в настоящее время

до 60–70% Li производится за счет эксплуатации рассолов и рапы бессточных соляных озер с содержаниями 0.06–0.5% Li<sub>2</sub>O (Мелентьев, 2016).

По запасам лития Россия занимает одно из ведущих мест в мире (около 1 млн т) (Mineral..., 2022). Государственным балансом запасы лития учтены в 17 месторождениях. В распределенном фонде числится 4 месторождения, однако литиевые месторождения не разрабатываются и литиевое сырье на территории Российской Федерации в настоящее время не производится. В то время как более 70% мировой добычи лития приходится на долю саларов Чили, Аргентины, Боливии, Китая и США, основные запасы лития России сосредоточены в пегматитовых месторождениях – Колмозерском, Вороньтундровском, Тастыгском, Улуг-Танзекском, Гольцовом; в грейзенах – Вознесенском, Пограничном.

В СССР первый литиевый рудник был введен в эксплуатацию в 1941 г. в Восточном Забайкалье на Завитинском месторождении сподумена (5.9–7.9% Li<sub>2</sub>O). Это предприятие проработало 56 лет и было законсервировано в 1997 году в связи с экономической ситуацией в стране, истощением запасов для открытой добычи и падением содержания Li<sub>2</sub>O в рудах. В это же время Россия перешла к импорту химической литиевой продукции (карбоната и оксидов), что мотивировалось ее дешевизной на мировом рынке относительно традиционного для нашей страны сподуменового сырья. В последние годы практически все сырье для производства лития ввозилось в Россию из-за рубежа, в основном из Чили (50%), Аргентины (35%) и Китая (12%).

В 2021 году Россия импортировала около 8 тыс. тонн карбоната лития. В 2020 году, на фоне пандемии коронавируса, – 7.5 тыс. тонн. В январе 2022 г. карбонат лития стоил более 48 тысяч долларов за тонну. По сравнению с январем 2021 года он подорожал на 430 процентов<sup>3</sup>. Следует отметить, что в карбонате лития содержание самого лития составляет 19%. Соответственно, цифры по карбонату лития примерно в пять раз выше, чем оценки по чистому металлу.

Отечественная промышленность лития – это заводы по переработке карбоната лития (ПАО “Химико-металлургический завод” в Красноярске, ПАО “Новосибирский завод химических концентратов” (“Росатом”) и ООО “ТД Халмек” (Тульская обл.). Из общего объема выпуска лития из импортируемого сырья (примерно 2000 т) 400–700 т потребляется непосредственно в России, остальные 1300–1600 т экспортируются<sup>4</sup>.

В целом спрос на литий в РФ, по экспертным данным, в настоящее время минимален и связан

<sup>3</sup> <https://expert.ru/expert/2022/16/zhdem-rossiyskogo-litiya>

<sup>4</sup> <https://www.forbes.ru/biznes/464439>

с атомной отраслью и ВПК, и даже российские производители литиевых аккумуляторов пользуются зарубежной продукцией. Кроме того, из лития в России производят стекло и смазочные материалы.

Учитывая, что производство лития – процесс энергоемкий, а электроэнергия в России значительно дешевле, чем в Европе и США, себестоимость отечественного металла может оказаться очень привлекательной.

Сложившаяся негативная ситуация с критической зависимостью российских предприятий-производителей лития от импорта необходимого сырья требует освоения собственных литиевых месторождений.

Лучшими параметрами на территории России по запасам и содержанию  $\text{Li}_2\text{O}$  отличаются Колмозерское и Полмостундровское месторождения Мурманской области (34% запасов от России). Кроме того, эти же месторождения содержат 14% российских запасов  $\text{Be}$  и около 3%  $\text{Ta}$  (Волков и др., 2019). Холдинг “Атомредметзолото”, который входит в структуру Росатома, рассматривает варианты инвестирования в проекты добычи лития Мурманской области.

### МСБ ФОТОВОЛЬТАИКИ

Солнечные электростанции на основе фотоэлектрических элементов используют значительное количество минерального сырья для основы конструкций и передачи электроэнергии, включая алюминий, бетон, медь, стекло, никель, сталь и цинк (Bleiwass, 2010). Кремнезем, основное вещество, используемое для изготовления фотоэлементов, находится в изобилии и легкодоступен. Однако более совершенные тонкопленочные фотоэлектрические элементы включают шесть менее распространенных компонентов (кадмий, галлий, германий, индий, селен и теллур), которые высоко ценятся за особые свойства в сочетании с другими минеральными материалами. Эта шестерка обеспечивает фотоэлектрическим элементам долговечность, более высокие уровни поглощения света и преобразования в электричество (Mah, 1998). Хотя эти компоненты используются в относительно небольших количествах по сравнению с другими материалами, применяемыми при изготовлении фотоэлектрических элементов, они играют решающую роль в производстве именно тонкопленочных фотоэлектрических элементов.

Таким образом, кадмий, галлий, германий, индий, селен и теллур, которые извлекаются как побочные продукты при производстве других металлов, критически важны для внедрения крупномасштабных глобальных фотоэлектрических систем с использованием современных техноло-

гий. Значение для зеленых технологий этих шести компонентов вполне сопоставимо по важности с производством батарейных металлов. Поставки этих компонентов на рынок в значительной степени зависят от добычи руд и производства основных продуктов: алюминия, угля, меди, свинца и цинка. Поэтому производство основных продуктов должно значительно увеличиться, чтобы получить большее количество этих шести компонентов. Однако маловероятно, что будет добыто и сожжено больше угля для извлечения большего количества германия из золы, и также маловероятно, что будет добыто больше медной и цинковой руды для извлечения кадмия, индия, селена и теллура, а также вырастет добыча бокситов при производстве глинозема для извлечения большего количества галлия.

Типы комплексных месторождений, содержащих значительное количество  $\text{Ge}$  и  $\text{In}$ , а также  $\text{Ga}$ ,  $\text{Te}$  и  $\text{Se}$ , включают вулканогенные массивные сульфидные месторождения (VMS), осадочные эксгальционные месторождения (SEDEX), свинцово-цинковые месторождения типа долины Миссисипи (MVT) и месторождения замещения цинка, свинца и меди типа Кипуши в карбонатных породах (табл. 3). Наиболее обогащены  $\text{Ge}$  месторождения типа Кипуши (Paradis, 2015).

*Германий.* Мировое производство  $\text{Ge}$  в 2021 году составляло примерно 140 т в год (Mineral..., 2022). По данным USGS, Китай производит около 95 т, Россия – около 5 т, а другие страны производят в общей сложности дополнительно 40 т. Германий не принадлежит к дефицитной группе полезных ископаемых Российской МСБ (Стратегия..., 2018).

Цены на германий, особенно на диоксид германия, значительно увеличились на мировом рынке в последние годы. За первые 10 месяцев 2021 года цена на металлический германий (минимальная чистота 99.999%) выросла на 21%, до 1315 долларов за кг с 1090 долларов за кг, а цена на диоксид германия (минимальная чистота 99.999%) увеличилась на 15%, до 825 долларов за кг с 720 долларов за кг (Mineral..., 2022).

В России запасы  $\text{Ge}$  в качестве попутного компонента учтены в 20 месторождениях (в пяти бурогольных, двух каменноугольных, двенадцати медноколчеданных и одном магнетитовом). Основным источником германия в России – месторождения в бурых углях. В распределенном фонде числится 9 месторождений. К нераспределенному фонду отнесены 11 месторождений, в том числе 3 в бурых углях: Тарбагатайское в Забайкальском крае, Шкотовское в Приморском крае, Новиковское в Сахалинской области (фиг. 4). В случае возникновения потребности в  $\text{Ge}$  именно эти объекты будут первоочередными (Програм-

**Таблица 3.** Комплексные месторождения, содержащие ресурсы германия и индия

Тип	Кратко	Характеристика	Металлы
Вулканогенные массивные сульфидные месторождения	VMS	Cu–Pb–Zn стратиформные сульфидные месторождения в подводных мафических и фельзитовых вулканических террейнах, которые образуются на морском дне в результате выброса гидротермальных флюидов, в связи с магматизмом	Cu–Zn–Pb–Au–Ag с Be, Bi, Cd, Co, Cr, Ga, Ge, Hg, In, Mn, Mo, Ni, Se, Sn, Te и PGE
Осадочно-экспаляционные месторождения	SEDEX	Zn–Pb–Ag слоистые, часто мелко-слоистые, сульфидные залежи в углеродистых и пиритовых сланцах и алевролитах, которые образуются при экспалляции гидротермального флюида на морском дне без какой-либо прямой связи с магматизмом	Zn–Pb–Ag с As, Bi, Cd, Co, Cu, Ga, Ge, Hg, In, Mn, Ni, Sb, Se, Sn и Tl
Месторождения типа долины Миссисипи	MVT	Zn–Pb стратифицированные эпигенетические отложения сульфидов вдоль разломов и проницаемых зон, брекчии в доломитах и известняках. Не связаны с магматизмом.	Zn–Pb с Cu, Ag, Ge, In, Ni, и Co
Месторождения типа Кипуши. Карбонат-замещающие месторождения	CRD	Zn–Pb–Cu стратифицированные эпигенетические залежи сульфидных руд в трубообразных телах, связанных с брекчиями коллапса и разломами, а также субпараллельными линзовидными телами. Связь с магматизмом неясна.	Zn–Pb–Cu с Ag, As, Bi, Cd, Co, Ga, Ge, Mo, Re, Sb, Sn, and W
Полиметаллические жильные Zn–Sn месторождения	PVD	Полиметаллические сульфидные жилы в вулканических породах и терригенных толщах эродированных вулcano-интрузивных комплексах, порфировых штоках и связанных с ними брекчиях.	Zn–Cu–Pb–Sn–In с Ag, As, Bi, Co, Ga, Mn, Ni, Sb, Se и W
Месторождения каменного и бурого угля, лигнитов	CD	Ge концентрируется в органическом веществе угольных пластов, которые были затронуты гидротермальной активностью	Ge в угле с As, Ba, Sb, REE, U и W

ма..., 2014). Получение Ge при сжигании углей налажено в России и в Китае.

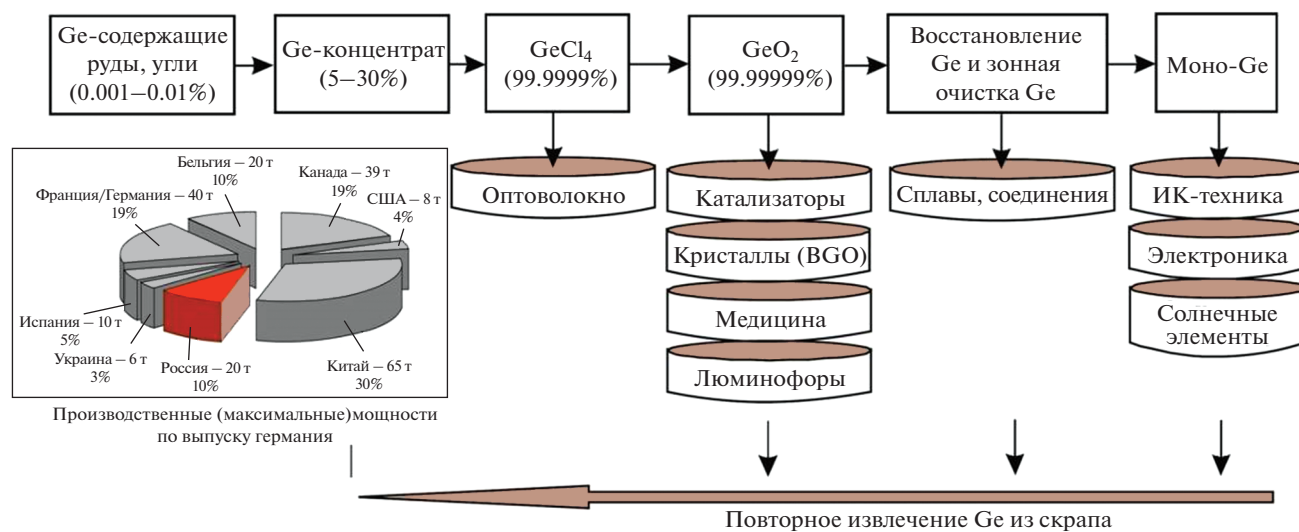
В России производят Ge два предприятия: ООО “Германий и приложения” и АО “Германий”. Добывает Ge только одна компания – ООО “Германий и приложения” из сырья Павловского буроугольного месторождения (Приморский край). Добыча с Павловского месторождения не обеспечивает внутренней потребности в сырье, дефицит составляет не менее 6 т (Наумов, 2007).

Еще 7 месторождений разрабатываются на другие компоненты (медь, железо, каменный уголь), при этом Ge не извлекается. Подготавливается к освоению Ново-Учалинское медноколчеданное месторождение в Республике Башкортостан. Дефицит Ge может быть снижен за счет разработки месторождений лигнитов, прежде всего Касской рудной зоны, а также за счет увеличения объемов переработки вторичного сырья.

Структура внутреннего потребления Ge представлена тремя группами (фиг. 5): инфракрасная



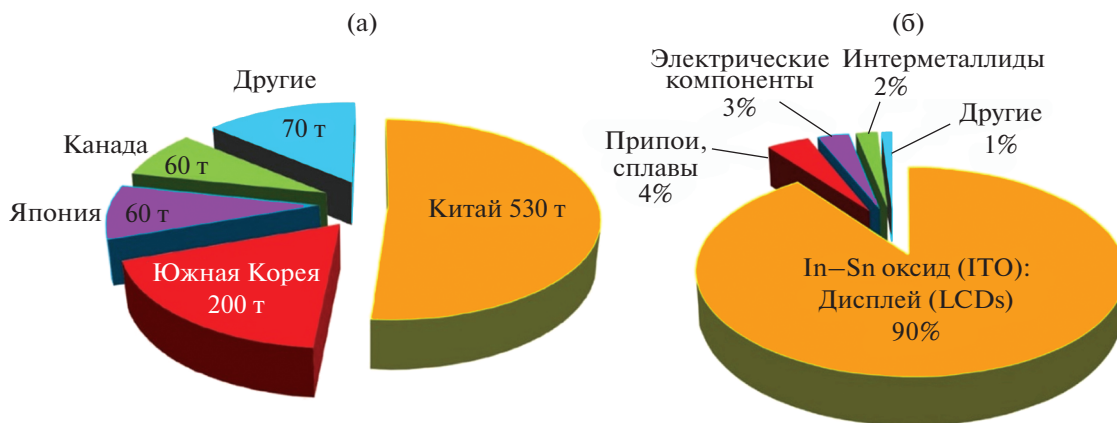
**Фиг. 4.** Размещение месторождений России с промышленными содержаниями ВТМ для фотовольтаики. 1 – колчеданные VMS (Cd, Ga, Se, Te, Ge); 2 – месторождения SEDEX и MVT (Cd, Ga, Ge); 3 – золото-сульфидно-кварцевая, золото-серебряная, порфировая, медно-никелевая (Se, Te, Ge); 4 – полиметаллические жильные, серебро-полиметаллические, скарновые полиметаллические (Cd, In); 5 – бокситовые (Ga); 6 – оловорудные (In); 7 – угольные и буроугольные с германием (Ge).



**Фиг. 5.** Основные этапы производства и применения Ge по (Наумов, 2007, модифицирован).

оптика – 20%, электроника и солнечные батареи – 15%, волоконная оптика – 5%, прочее – 60%. В то же время внутреннее потребление Ge остается невысоким из-за недостаточной развитости высокотехнологичной промышленности (Наумов,

2007). Российская Ge-продукция экспортируется в Европу, США, Японию и Южную Корею (более 70% ежегодно). До 2035 г. прогнозируется увеличение спроса на Ge в отечественной промышленности (Программа..., 2014).



Фиг. 6. Производство (а) и области применения (б) индия в мире в 2021 г., на основе данных (Mineral..., 2022).

Будущее германия выглядит оптимистичным, учитывая его очевидную лидирующую эффективность в солнечной технологии и тот факт, что металлические соединения, содержащие CIGS (Cd–In–Ga–Se), могут быть заменены германием<sup>5</sup>, поскольку он более надежен в высокочастотной электронике и более экономичен для некоторых светодиодов.

**Галлий.** В 2021 г. первичное производство Ga в мире составило 430 т, производство из вторичного сырья – 270 т (Mineral..., 2022). Китай – ведущий производитель первичного галлия (420 т), далее следуют Россия (5 т), Япония (3 т) и Южная Корея (2 т). Мировые ресурсы Ga в бокситах оценены в более чем 1 млн т. Среднее содержание галлия в бокситах составляет 50 г/т. Кроме того, существенное количество Ga заключено в мировых запасах цинковых руд. Однако только менее 10% Ga из этих ресурсов может быть извлечено. В 2021 г. GaAs и GaN в основном использовались в интегральных схемах (ИС) и оптоэлектронике, а металлический галлий – в производстве микросхем и светодиодах.

В России источниками Ga служат продукты глиноземного производства: бокситы (60–65%) и нефелины (35%); в ограниченном объеме используются отходы свинцово-цинкового производства. Себестоимость получения галлия из полиметаллических руд в 6–8 раз выше себестоимости металла из бокситов и нефелина. Возможности получения галлия из бокситового сырья ограничены мощностями основного глиноземного производства.

По количеству запасов Ga Россия занимает лидирующее положение в мире (Ларичкин и др., 2017). Однако большая их часть (64%) связана с нефелином Хибинских апатитовых месторождений. В объеме ежегодной добычи 25–28 млн т хи-

бинских руд из недр извлекается 350–400 т Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а в годовом выпуске нефелинового концентрата (1.5 млн т) содержится 50–55 т Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

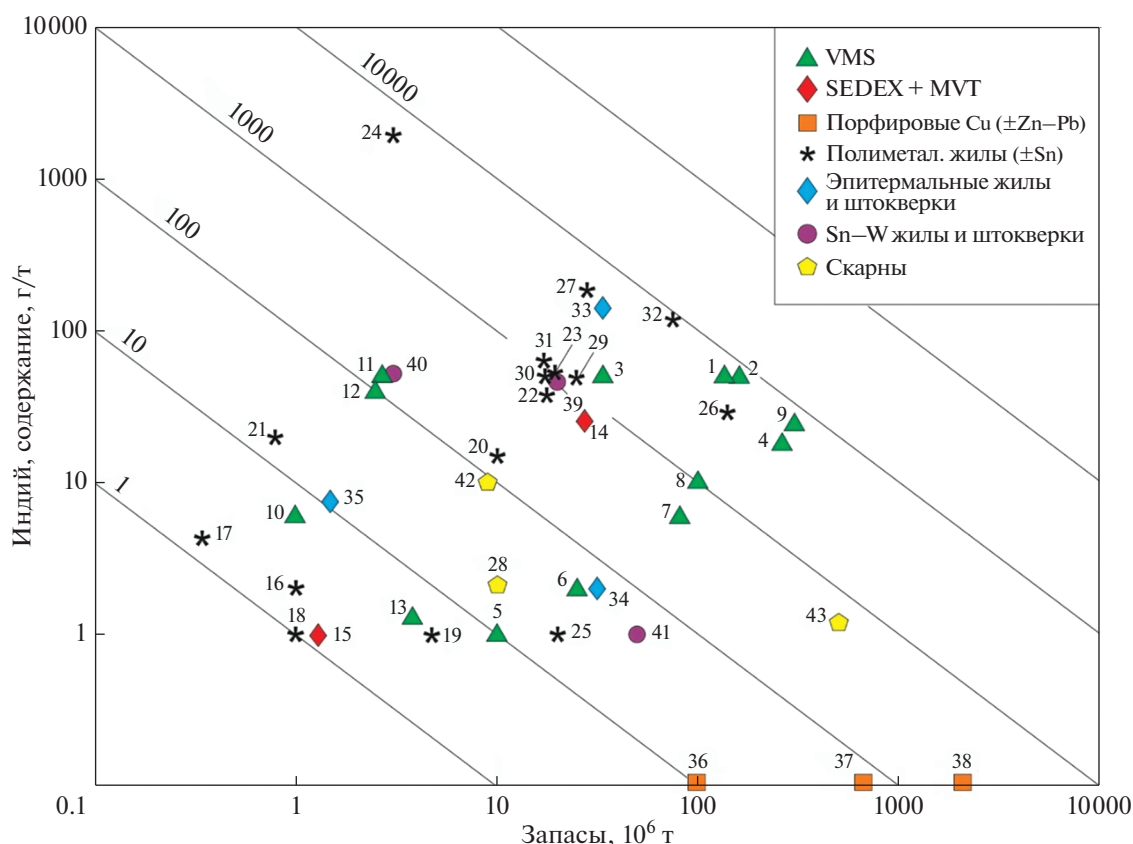
Холдинг “РУСАЛ” способен выпускать до 21.5 т галлия в год благодаря мощностям Николаевского (15 т), Ачинского (1.5 т) и Бокситогорского (5 т) глиноземных комбинатов. Компания “СУАЛ” может производить около 11 т/год металла, располагая мощностями Пикалевского глиноземного (9 т) и Уральского алюминиевого (2 т) заводов (Ларичкин и др., 2017).

В 2021 г. цены на низкорасфинированный Ga составляли 345 долл/кг, что в 2.4 раза выше, чем в начале 2020 г. (Mineral..., 2022). Экспорт Ga из России составляет по 5–8 т/год, внутренний рынок – до 1 т/год, в основном для выпуска электроники (Гасанов, Наумов, 2018). Из-за растущего спроса на галлий, вероятно, можно предположить увеличивающуюся мировую зависимость от китайского производства галлия и в следующие 5 лет.

**Индий.** В 2021 году мировые ресурсы Zn оценивались примерно в 1.9 миллиарда т (Mineral..., 2022). Считается, что среднее содержание индия в цинковой руде составляет 50 г/т. Таким образом, расчетные ресурсы In в месторождениях Zn составляют приблизительно 95000 т. Индий широко применяется в производстве жидкокристаллических экранов для нанесения прозрачных пленочных электродов из оксида индия–олова (фиг. 6б).

Общемировое производство первичного In оценивается в 2021 г. в 920 т, что на 40 т меньше, чем в 2020 г. Вторичного индия производится более 1000 т/год (Mineral..., 2022). Крупнейший производитель вторичного индия – Япония (~300 т/год) (Наумов, 2015). Доля Китая в настоящее время составляет до 60% мирового производства (фиг. 6а). Для получения 1 кг индия требуется 3600 кВт/ч электроэнергии, что в 50 раз больше, чем для 1 кг Al. В последние годы перерабатывают

<sup>5</sup> <https://mmta.co.uk/metals/Ge/>



**Фиг. 7.** Содержание индия (г/т) в сравнении с запасами (т) для основных типов индий-содержащих месторождений, составлено на основе (Paradis, 2015).

*Месторождения:* 1 – Кидд-Крик; 2 – Брансуик; 3 – Хит Стил; 4 – Невес-Корво; 5 – Летнее; 6 – Комсомольское; 7 – Подольское; 8 – Сибайское; 9 – Гайское; 10 – Бакр-Тау; 11 – Маранда-Джей; 12 – База Лау; 13 – ТАГ; 14 – Раммельсберг; 15 – Лонгбан; 16 – Тошам; 17 – Оmodани; 18 – В.Шропшир; 19 – Фрейберг; 20 – Каргуйколлу; 21 – Боливар; 22 – Колкири; 23 – Пятачок; 24 – Хуари-Хуари; 25 – Сан-Висенте; 26 – Потоси; 27 – Дюлонг; 28 – Морокоча; 29 – Ашио; 30 – Акенобе; 31 – Икуно; 32 – Дачанг; 33 – Тоеха; 34 – Эквити; 35 – Кирки; 36 – Элацит/Асарел; 37 – Санта-Рита; 38 – Бингхэм; 39 – Маунт-Плезант; 40 – Баал-Гаммон; 41 – Киновец; 42 – Ульсан; 43 – Серро-де-Браузер.

12.5 млн т цинковых концентратов в год, содержащих свыше 1500 т индия (Наумов, 2015).

На первом месте по потреблению In находится Япония, затем следуют США и Китай (Anderson, 2017). Увеличение доли более дешевого индия, получаемого рециклингом, – важный фактор ценообразования, сдерживающий рост цен. Используется в микроэлектронике как акцепторная примесь к германию и кремнию. Обладает высокой адгезией ко многим материалам, позволяя спаивать, например, металл со стеклом. Иногда применяется (чистый In или в сплаве с серебром) для покрытия зеркал, в частности автомобильных фар и астрономических зеркал. Используется как материал для фотоэлементов в машиностроении, в электронике, в измерительной технике и др.

В настоящее время основными поставщиками индия в мире являются полиметаллические (70–75%) и оловосульфидные (10–15%) месторождения. Наиболее высокое содержание индия уста-

новлено в рудах касситеритоносных скарнов и сульфидно-касситеритовых месторождений различных типов (фиг. 7). В мире In извлекается из полиметаллических руд с содержанием более 100 г/т. В России наиболее высокое содержание In установлено в рудах месторождений олова и полиметаллов различных типов (Гаськов и др., 2014). Хотя геохимические свойства In таковы, что он встречается в следовых количествах в других сульфидах основных металлов, в частности в халькопирите и станните, большинство месторождений этих минералов неэкономичны для извлечения индия.

В России запасы In подсчитаны в рудах 61 месторождения. Концентраты, содержащие In, направляются на переработку на ОАО “Челябинский цинковый завод” (ЧЦЗ) и ОАО “Электродцинк” (оба предприятия входят в “УГМК-Холдинг”). Основные поставщики сырья – Учалинский и Гайский горно-обогатительные комбинаты. Производство In – около 6–10 т/год. По-



сле проведенной реконструкции ЧЦЗ может выпускать до 15 т/год In (Гасанов, Наумов, 2018). Экспорт In из России составляет по 5–8 т/год, внутренний рынок потребляет до 1 т/год в составе сплавов для выпуска электроники.

Рост спроса на In в последние два десятилетия связан с увеличением производства экранов жидкокристаллических мониторов и телевизоров, которое потребляет примерно 56% от всего производимого металла. В настоящее время нет альтернативы In в этой области, а все заменители имеют гораздо худшие свойства. При таком сценарии объем потребления In в мире в ближайшей перспективе будет расти ежегодно на 7–10% (Schwarz-Schampera, 2014; Shanks et al., 2017).

В связи с увеличением спроса на In в настоящее время назрела необходимость по-новому оценить возможные источники его получения в открытых и разведанных месторождениях Сибири и Дальнего Востока России, включая хвостохранилища горно-обогатительных комбинатов и промышленных предприятий (Гаськов и др., 2017).

**Кадмий.** Запасы Cd оценивают, исходя из запасов цинка. Содержание кадмия в типичных цинковых рудах составляет в среднем около 0.03%. Кадмий сравнительно просто получить попутно при переработке цинковых руд – с каждой тонны Zn производится ~3 кг Cd. Мировое производство кадмия в 2021 г. составило 24 тыс. т, в России – 1000 т (Mineral..., 2022). Вторичное производство Cd в мире составляет около 20% полного металлургического производства. Большая часть вторичного металла производится при переработке Ni–Cd батарей в Азии, Европе и США. Одна тонна Cd в 2021 г. стоила 2120–2850 \$ США (Mineral..., 2022).

Металлический кадмий и его соединения в основном используются для производства Ni–Cd аккумуляторов, а также сплавов, антикоррозионных покрытий, пигментов, стабилизаторов из поливинилхлорида и полупроводников для солнечных элементов, оборудования для получения изображений с детекцией излучения.

В России существуют два производителя кадмия: Челябинский электролитно-цинковый завод – текущий выпуск которого 650–850 т/год, и “Электроцинк” во Владикавказе – 190–200 т/год (Кульчицкий, Наумов, 2010). В отличие от рудного сырья, в котором доля Cd обычно не превышает 0.03%, концентрация кадмия в отработанных источниках питания достигает 30%, что делает их ценнейшим промышленным сырьем. Это позволяет вернуть до 10 тыс. т всего добываемого в мире Cd в производственный цикл, с одновременным снижением такого же количества токсичных отходов.

Предложение Cd на рынке будет увеличиваться в связи с ростом сырьевой базы по цинку и

продолжающимся подъемом цен на Zn и Cd. Перспективы же спроса Cd целиком зависят от роста экономик Китая (который сам обладает крупнейшими запасами цинка и, потенциально, кадмия) и стран Юго-Восточной Азии, где сейчас сосредоточено основное производство Ni–Cd аккумуляторов. В ближайшей перспективе прогнозируется рост спроса на CdTe в связи с ускорением развития солнечной энергетики. Так, в марте 2021 года Управление технологий солнечной энергетики Министерства энергетики США инициировало производство CdTe для программы развития фотоэлектрической промышленности. Цели программы включают достижение КПД фотоэлементов для солнечной энергетики выше 26%, снижение стоимости панелей до уровня ниже 0.15 \$ за ватт к 2030 г. и увеличение производства фотоэлектрических материалов и панелей на внутреннем рынке (Mineral..., 2022).

**Теллур.** Мировое производство теллура в 2021 году оценивалось примерно в 580 т, в России – 70 т, а запасы – 31 тыс. т. Среднегодовая цена на Te в 2021 году составила 68 \$ за кг, что на 12% больше, чем в 2020 году, и в 2 раза выше, чем в 2017 г. (Mineral..., 2022). Более 90% теллура было получено из анодных шламов, собранных при электролитическом рафинировании меди, а остальная часть была получена на свинцовых заводах, а также из пыли и газов, образующихся при плавке висмутовых, медных и свинцово-цинковых руд (Mineral..., 2022). Потенциальные источники теллура включают также теллуриды висмута и золота. Медные шламы содержат 3–5% Te в виде соединений с благородными металлами (Кульчицкий, Наумов, 2010). В России всего два производителя теллура: “Норникель” (<3 т/год) и Уральская горно-металлургическая компания (УГМК) (>30 т/год).

Глобальное потребление теллура: солнечная энергия – 40%; термоэлектрическое производство – 30%; металлургия – 15%; резина – 5%, и прочее – 10%. Производители фотоэлектрических панелей на основе CdTe будут крайне нуждаться в Te уже после того, как объем этого рынка вырастет более чем до 3–4 ГВт/год, для чего потребуются 300–400 т/год, т.е. более половины всего добываемого сейчас теллура (Кульчицкий, Наумов, 2010).

Замедление темпов роста рудной базы для извлечения теллура, с одной стороны, и рост потребности в нем, с другой, могут вызвать всплеск цен на Te и в конечном счете отразиться на стоимости его соединений и приборов на их основе. Обострение проблемы дефицита теллура дает толчок развитию его добычи из источников, которые ранее не использовались. Примером является возобновление отработки шведского золото-теллурического месторождения Канкберг, в котором

теллур является вторым по значимости рудным объектом (Schulz et al., 2017).

**Селен.** Мировые запасы Se в месторождениях меди оцениваются в ~100 тыс. т. Общее производство Se в 2021 г. ~3000 т, на 120 т меньше, чем в 2020 г. (Mineral..., 2022). Мировое потребление селена представлено (в порядке убывания) металлургией (включая производство марганца), производством стекла, сельским хозяйством, химикатами и пигментами, электроникой, включая фотоэлектрические медно-индий-галлий-диселенидные солнечные элементы (CIGS).

Приблизительно 250–300 т Se получают из вторичных источников (Кульчицкий, Наумов, 2015). Россия располагает тремя производителями Se – это “Норникель” (около 80 т/год), УГМК (до 110 т/год) и Кыштымский медеплавильный завод (до 15–20 т/год). В последние годы производство рафинированной меди увеличивается. Следовательно, растет и сырьевая база Se.

Среднегодовая цена на селен в 2021 году составила 8.00 долларов за фунт, что на 21% больше, чем в 2020 году (Mineral..., 2022). Состояние цен на селен в среднесрочной перспективе прогнозируется более или менее стабильным, но, скорее, с умеренной тенденцией к снижению. В долгосрочной перспективе роль селена и его соединений будет возрастать в связи с развитием новых инновационных секторов применения. К 2030 г. мировая потребность в селене может вырасти до 8–9 тыс. т/год (Кульчицкий, Наумов, 2015).

## ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе дана оценка степени критичности стратегических и высокотехнологичных видов минерального сырья для России и подготовлены обзорные карты размещения основных месторождений и перспективных рудопоявлений ВТМ на территории России. Отмечено, что доля российского производства ВТМ в мировой структуре их выпуска крайне незначительная, несмотря на имеющиеся запасы. Многие отечественные комплексные месторождения, содержащие ВТМ, не разрабатываются. Большая часть необходимых для российской промышленности ВТМ импортируется.

Выполненный анализ показал, что в России возможно увеличение производства критически важных для зеленых технологий двух групп ВТМ – “батареи” металлов (Ni, Co, Li, Pt, Pd, Ro, P3Э) и компонентов для “фотовольтаики” (Cd, Se, Te, Ge, Ga, In). На современном этапе одна из ключевых задач, стоящих перед производителями, – это обеспечение достаточного предложения этих металлов по разумной цене, учитывая быстрый рост спроса на них. Недр российской Арктики содержат значительный ресурсный по-

тенциал ВТМ (включая “батареи”), позволяющий создать новые или значительно увеличить объемы производства на действующих предприятиях.

В настоящее время в России получила позитивное развитие МСБ высокотехнологичных металлов. Планируется освоение ряда новых месторождений редких и рассеянных металлов, к числу которых относятся: Томторское (Республика Саха – Якутия) – P3M, Sc, Nb; Зашихинское (Иркутская область) – Nb, Ta; Ермаковское (Республика Бурятия) – Be; Центральное (Тамбовская область) – Zr, Hf; Подольское (Республика Башкортостан) – Cd, Ga, Ge, In, Bi; Павловское (Архангельская область) – Cd, Ga, Ge, In, Bi; Далматовское (Курганская область) – Sc; Корбалахинское (Алтайский край) – Se, Te, Bi, Tl, Cd, In; Песчанка (Чукотский АО) и Малмыж (Хабаровский край) – Re, Te, Se; Колмозерское и Полмостундровское (Мурманская область) – Li, Be, P3M.

Поставки большинства попутных ВТМ, извлекаемых из комплексных руд, потенциально могут быть увеличены в результате специальных мероприятий, стимулирующих их производство, включая:

- рост цен на попутный металл, оправдывающий увеличение его производства на обогащательных фабриках за счет расширения существующих и строительства новых мощностей;
- производство попутных металлов на рудниках, где они в настоящее время не добываются, но потенциально могут быть извлечены;
- улучшение технологии металлургического восстановления попутных металлов;
- переоценка запасов комплексных месторождений, на которых в настоящее время не производятся рассматриваемые металлы;
- извлечение попутных металлов из остаточных отходов добычи и переработки комплексных руд;
- улучшение показателей переработки попутных металлов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 13.1902.21.008).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Архипова Н.А., Левченко Е.Н., Волкова Н.М., Усова Т.Ю. Модель развития промышленности и рынка P3M в России // Разведка и охрана недр. 2014. № 9. С. 13–18.
- Бортников Н.С., Лобанов К.В., Волков А.В., Галямов А.Л., Викентьев И.В., Тарасов Н.Н., Дистлер В.В., Лаломов А.В., Аристов В.В., Мурашов К.Ю., Чижова И.А., Чефранов Р.М.

Месторождения стратегических металлов Арктической зоны. Геология руд. месторождений. 2015. Т. 57. № 6. С. 479–500.

*Бортников Н.С., Волков А.В., Галямов А.Л., Викентьев И.В., Лаломов А.В., Аристов В.В., Мурашов К.Ю.* Минеральные ресурсы высокотехнологичных металлов России: состояние и перспективы развития // Геология руд. месторождений. 2016. Т. 58. №. 2. С. 97–119.

*Волков А.В., Галямов А.Л., Лобанов К.В.* Минеральное богатство Циркум-арктического пояса // Арктика: Экономика и Экология. 2019. Т. 33. № 1. С. 106–117.

*Волков А.В., Сидоров А.А.* Недр российской Арктики – кладовая металлов для “зеленых” технологий // Вестник РАН. 2020. Т. 90. №. 1. С. 56–62.

*Гасанов А.А., Наумов А.В.* Промышленное производство галлия и индия: современное состояние и прогнозы // Электроника: наука, технология, бизнес. 2018. № 4. С. 156–162.

*Гаськов И.В., Павлова Г.Г., Владимиров А.Г., Гвоздев В.И.* Индий и другие элементы-примеси в рудах колчеданно-полиметаллических и оловосульфидных месторождений Сибири и Дальнего Востока // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. 2014. № 3. Ч. 1. С. 67–71.

*Гаськов И.В., Владимиров А.Г., Ханчук А.И., Павлова Г.А., Гвоздев В.И.* Особенности распределения индия в рудах некоторых полиметаллических и оловосульфидных месторождений Сибири и дальнего востока России // Геология руд. месторождений. 2017. Т. 59. № 1. С. 62–74.

Государственная программа “Развитие промышленности и ее конкурентоспособности на период до 2020 г.” / Утв. распоряжением правительства РФ от от 15 апреля 2014 г. № 328. М.: Минпромторг РФ, 2014. 365 с.

Государственный доклад “О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2019 году”. М.: ФГБУ “ВИМС”, 2020. 494 с.

*Захаров В.Н.* Техногенные образования минерально-сырьевого комплекса России: требования к эффективному использованию и возможности снижения технологических рисков, 2015. 20 с. <http://rosgeom.com/files>

*Кременецкий А.А., Калиш Е.А.* Комплексные редкометалльные месторождения России и основные направления повышения их инвестиционной привлекательности // Разведка и охрана недр. 2014. № 9. С. 3–11.

*Кульчицкий Н.А., Наумов А.В.* Состояние рынков кадмия, теллура и соединений на их основе // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2010. № 6. С. 58–65.

*Кульчицкий Н.А., Наумов А.В.* Состояние рынков селена и соединений на его основе // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2015. № 3. С. 40–48.

*Ларичкин Ф.Д., А.Е., Новосельцева В.Д., Гончарова Л.И.* Состояние и перспективы российского и мирового рынка галлия // Изв. УрГГУ. 2017. Вып. 4(48). С. 108–114.

*Мелентьев Г.Б.* Литиевый потенциал России // Редкие земли. 2016. Интернет-ресурс <http://rareearth.ru/ru/pub/20160613/02898.html>

*Наумов А.В.* Мировой рынок германия // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2007 № 4. 32–40.

*Наумов А.В.* Индий – новые области применения (проблемы и перспективы) // Цветные металлы. 2013. № 1. С. 7–10.

*Петров И.М.* Обзор проектов по освоению месторождений редкоземельных металлов в мире // Разведка и охрана недр. 2014. № 9. С. 11–13.

*Петров И.М.* Российский рынок редких металлов: пути развития // Минеральные ресурсы России: Экономика и управление. 2015. № 1. С. 78–81.

Стратегия развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года, утверждена Правительством Российской Федерации от 22 декабря 2018 г. № 2914-п. 2018. 30 с. <http://static.government.ru/>

*Anderson C.S.* Indium // U.S. Geological Survey Mineral Yearbook. 2017. 10 p.

*Bleiwas D.I.* Byproduct mineral commodities used for the production of photovoltaic cells // U.S. Geological Survey Circular 1365, 2010. 10 p. <https://pubs.usgs.gov/circ/1365/>.

*Coulomb R., Dietz S., Godunova M., Nielsen Th. B.* Critical minerals today and in 2030: an analysis of OECD countries // OECD Environment working papers. 2015. № 91. P. 1–49. [www.oecd.org/environment/workingpapers.htm](http://www.oecd.org/environment/workingpapers.htm)

Global EV Outlook 2019 Paris: IEA, 2019. 160 p.

Growing Role of Minerals and Metals for a Low Carbon Future. Washington: The World Bank, 2017. 88 p.

*Inclusive Green Growth.* The Pathway to Sustainable Development. Washington: The World Bank, 2012. 172 p.

*Jaskula B.W.* Gallium // U.S. Geological Survey Mineral Yearbook. 2017. <https://www.usgs.gov/centers/nmic/minerals-yearbook-metals-and-minerals>.

Managing Materials for a Twenty-first Century Military. Washington, DC: The National Academies Press. 2008. 206 p.

Mineral Commodity Summaries 2021. Reston, Virginia: U.S. Geological Survey, 2022. 202 p.

*Mah O.* Fundamentals of photovoltaic materials: National Solar Power Research Institute, Inc., 1998. 10 p. <http://userwww.sfsu.edu/~ciotola/solar/pv.pdf>.

*Paradis S.* Indium, germanium and gallium in volcanic and sediment-hosted base-metal sulphide deposits. In: Simandl, G.J. and Neetz, M., (Eds.) // Symposium on Strategic and Critical Materials Proceedings, November 13–14, 2015, Victoria, British Columbia. British Columbia Geological Survey Paper 2015-3, 2015. pp. 23–29.

*Schulz K.J., DeYoung J.H., Jr., Seal R.R., Bradley D.C.* Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, 2017. 797 p. <https://doi.org/10.3133/pp1802>.

*Schwarz-Schampera U.* Indium // Critical Metals Handbook / Gus Gunn editor. London: Wiley & Sons, 2014. P. 204–229.

*Shanks W.C.P. III, Kimball B.E., Tolcin A.C., Guberman D.E.* Germanium and indium, chap. I of Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, and Bradley, D.C., eds., Critical mineral resources of the United States – Economic and environmental geology and prospects for future supply: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, 2017. P. 11–127. <https://doi.org/10.3133/pp18021>

УДК 553.441'44

## ЗОЛОТО В ПИРИТЕ: ПРИРОДНЫЕ РУДЫ И ЭКСПЕРИМЕНТ (НА ПРИМЕРЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ДАРАСУНСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ, ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ, РОССИЯ)<sup>1</sup>

© 2022 г. В. Ю. Прокофьев<sup>a,\*</sup>, Б. Р. Тагиров<sup>a</sup>, В. Д. Бровченко<sup>a</sup>, В. Л. Реуков<sup>a</sup>,  
О. Н. Филимонова<sup>a</sup>, Л. Д. Зорина<sup>b</sup>, В. Д. Абрамова<sup>a</sup>, Е. В. Ковальчук<sup>a</sup>, А. А. Межуева<sup>a</sup>,  
И. Ю. Николаева<sup>c</sup>, М. Е. Тарнопольская<sup>c</sup>, Н. Н. Акинфиев<sup>a</sup>, А. Н. Краснов<sup>d</sup>,  
В. Б. Комаров<sup>a</sup>, Н. С. Бортников<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,  
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

<sup>b</sup>Институт геохимии СО РАН, ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033 Россия

<sup>c</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Ленинские горы, д. 1, Москва, 119991 Россия

<sup>d</sup>Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов,  
Варшавское шоссе, д. 129, корп. 1, Москва, 117549 Россия

\* e-mail: vpr2004@rambler.ru

Поступила в редакцию 07.07.2022 г.

После доработки 22.07.2022 г.

Принята к публикации 30.07.2022 г.

Методом лазерной абляции в сочетании с масс-спектрометрией с ионизацией вещества индуктивно связанной плазмой изучены концентрации золота в природном пирите богатых золотом сульфидных руд месторождений Дарасунского рудного поля и в синтетическом пирите, выращенном из насыщенного по золоту раствора. Параметры и состав флюида в опытах по синтезу были выбраны согласно данным изучения условий формирования пирита. Опыты выполнены при 350°C/1000 бар и 490°C/1000 бар, прекурсором (исходной фазой) служили синтетический троилит FeS или гидротроилит FeOHNS. Концентрация NaCl составляла 0, 15 и 35 мас. %. В ряде опытов в систему вводился As. Установлено, что основными факторами, определяющими растворимость Au в пирите, являются температура, соленость флюида и концентрация As. Рост температуры приводит к снижению содержания Au, а рост концентрации хлоридов – к его увеличению. При невысоких концентрациях As в пирите ( $C(As) < \sim 200$  ppm) As не влияет на содержание Au: в среднем  $C(Au)$  растет от первых ppm до  $\sim 100$  ppm при снижении температуры от 490 до 350°C. Высокие концентрации As ( $C(As) > \sim 100$  ppm) вызывают рост растворимости Au в пирите. При  $C(As) \sim 0.6$  мас. % концентрация Au достигает 400 ppm. Гидротермальная перекристаллизация и укрупнение зерен пирита приводят к снижению содержания Au и As в новообразованном пирите по сравнению с пиритом, образовавшимся непосредственно по прекурзору. Золото обогащает пирротин по сравнению с сосуществующим пиритом, по мере роста температуры его содержание в пирротине достигает 10 ppm при 490°C, распределение близко к равномерному. Сравнение исследованных образцов природного и синтетического пирита позволяет в качестве основных факторов, обусловивших поведение Au в золотоносном пирите месторождений Дарасунского рудного поля, рассматривать: i) кристаллизацию из ненасыщенных по Au флюидов, ii) перекристаллизацию и укрупнение первичного пирита с высвобождением Au в виде металла и iii) разницу в температуре и содержании растворенных хлоридов.

**Ключевые слова:** гидротермальные месторождения золота, пирит, растворимость, гидротермальный эксперимент

DOI: 10.31857/S0016777022060053

### ВВЕДЕНИЕ

Золото является важным стратегическим металлом, и изучение условий накопления золота в гидротермальных системах многие годы не теряет своей актуальности. Во многих месторождениях с

высоким содержанием сульфидов не все золото присутствует в виде зерен самородного золота. Значительная его часть может находиться в сульфидных минералах, прежде всего в пирите и арсенипирите как химически связанный металл, в виде наночастиц или коллоидальных частиц самородного золота или других минералов золота (Cabri et al., 1989, 1991; Cathelineau et al., 1989;

<sup>1</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна по <http://doi.org/10.31857/S0016777022060053> для авторизованных пользователей.

Genkin et al., 1998; Large, Maslennikov, 2020). Для крупных месторождений с низким содержанием золота в рудах (<2 г/т: месторождения типа Карлин и орогенного типа) интенсивно ведется изучение распределения золота и сопутствующих ему элементов в сульфидах (Large, Maslennikov, 2020 и др.). При этом следует отметить, что и месторождения с высокими содержаниями золота, богатые сульфидами, тоже заслуживают таких исследований хотя бы для оценки величины возможных потерь золота при переработке таких руд. Именно с целью выявления возможных корреляций содержания золота в сульфидах с условиями их образования нами было предпринято изучение богатых золото-сульфидных руд месторождений Дарасунского рудного поля, которые относят к типу “intrusion related” (Prokofiev et al., 2010).

Одной из главных характерных черт поведения золота в гидротермальных рудах является его постоянная связь с сульфидами железа, прежде всего пиритом. Концентрация золота в пирите изменяется от следов до высоких концентраций, которые могут превышать 300 ppm (Deditius et al., 2014 и др.). Установлено также, что максимальная концентрация золота в пирите увеличивается с уменьшением температуры кристаллизации пирита. Такая картина наблюдается как для природного гидротермального пирита (Deditius et al., 2014, и др.), так и для синтетического, выращенного гидротермальным способом (Trigub et al., 2017a, и др.). Исходя из общих соображений, на содержание золота в пирите должны влиять физико-химические параметры и химический состав системы, в которой он образуется, т.е. в нашем случае в первую очередь температура, соленость, содержание As, а также концентрация золота и состав его доминирующих комплексов в водном растворе.

Наиболее высокий химический потенциал золота можно ожидать в насыщенном по золоту гидротермальном флюиде, из которого происходит кристаллизация самородного золота, образующего собственную фазу. Пирит, кристаллизующийся из насыщенного по золоту флюида, при прочих одинаковых параметрах должен содержать максимальные концентрации примесного золота. При концентрации золота во флюиде меньше величины насыщения золото не может кристаллизоваться в виде отдельной фазы, но может соосаждаться вместе с сульфидными минералами в виде так называемого “невидимого золота” (Simon et al., 1999; Бортников и др., 2003 и др.). Это рассеянное золото в дальнейшем может при благоприятных условиях образовать собственную фазу самородного золота в процессе перекристаллизации сульфидных руд (Reich et al. 2006; Trigub et al., 2017a и др.).

Поэтому важной задачей является изучение концентрации золота в пирите природных руд, для которых имеются данные о параметрах кристаллизации пирита и составе флюида, и сравнение результатов с составом пирита, синтезированного при тех же условиях. Если при гидротермальном синтезе пирита задавать максимальную химическую активность золота путем добавления металлического золота в автоклав, то можно изучать влияние других компонентов флюида на предельную концентрацию золота в пирите, кристаллизующемся из гидротермального флюида в ассоциации с самородным золотом. Сравнение содержаний золота в природном и синтетическом пирите позволит обоснованно предполагать, кристаллизовался ли пирит в природных рудах вместе с самородным золотом или золото обособилось в отдельную фазу при перекристаллизации пирита.

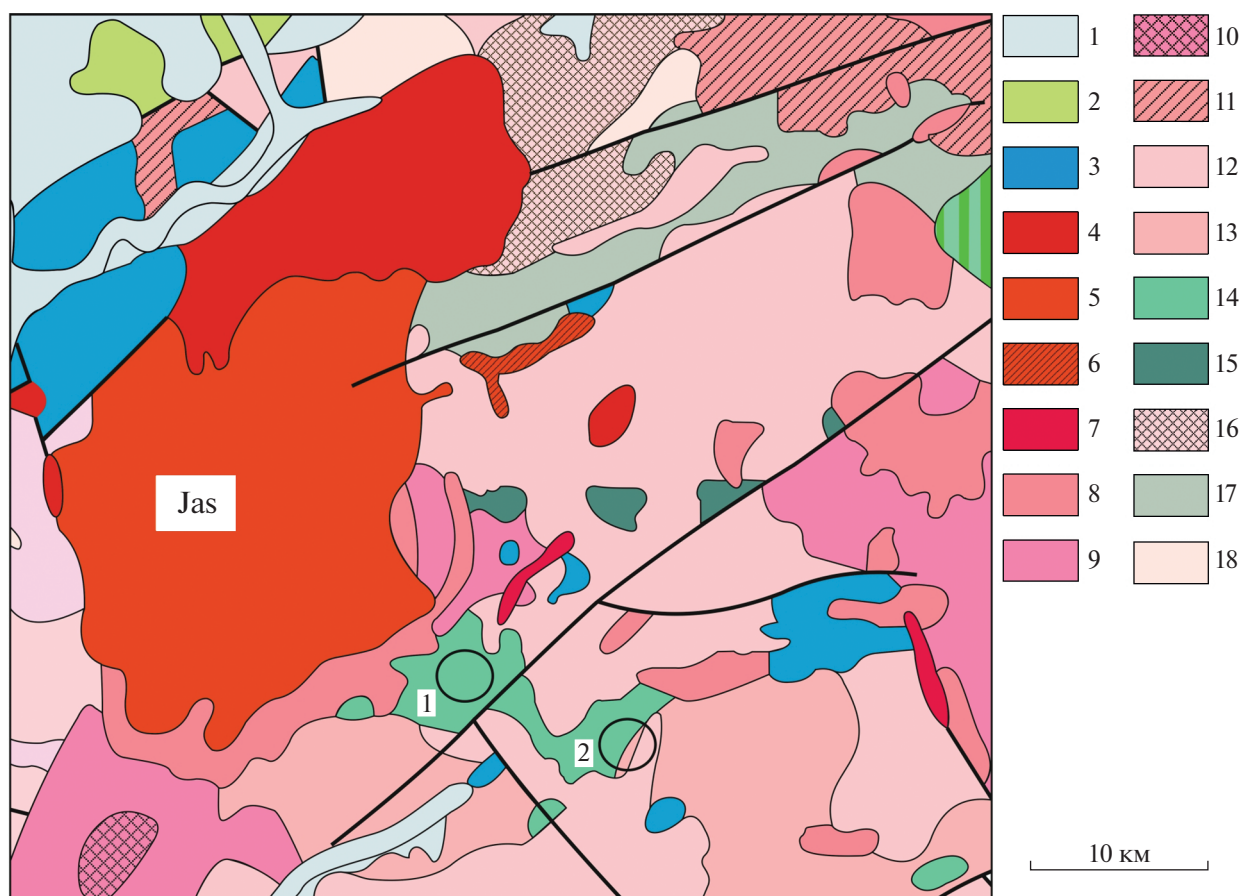
В качестве природных минералов для изучения нами были взяты высокотемпературный пирит из прожилково-вкрапленных сульфидных руд месторождения Талатуй и среднетемпературный пирит из жильных золотых руд месторождения Дарасун, находящиеся в сростании с самородным золотом. Условия проведения экспериментов были выбраны, исходя из средних параметров минералообразующего флюида, определенных для продуктивного кварца этих месторождений.

Данная работа является попыткой комплексного подхода к изучению процессов формирования природных месторождений золота, включающего изучение природных руд, гидротермальный эксперимент и термодинамическое моделирование.

## ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Дарасунское рудное поле включает в себя известное с конца 19 века крупное месторождение золота Дарасун и открытые в 70-е годы двадцатого века среднее по масштабу месторождение золота Талатуй, мелкое месторождение Теремки и несколько рудопроявлений. Месторождения золота Дарасунского рудного поля образовались в результате деятельности единой магматогенно-флюидной минеральной системы юрского возраста, связанной с внедрением гранодиорит-порфиров Амуджикано-Сретенского комплекса (Тимофеевский, 1972; Прокофьев и др., 2000). Месторождения золота расположены среди палеозойских магматических пород на разном расстоянии (фиг. 1) от интрузивного тела гранитоидов Амуджикано-Сретенского комплекса возраста  $160.5 \pm 0.4$  млн лет (Чернышов и др., 2014).

Месторождение прожилково-вкрапленных руд золота Талатуй локализовано среди габброидов Кручининского комплекса и расположено



**Фиг. 1.** Геологическая схема Дарасунского рудного поля и его окружения (Геологическое..., 1997).

1 – (Q) четвертичные отложения; 2 – (K<sub>1</sub>tr<sub>2</sub>) Тургинская подсерия: верхняя – песчаники, алевролиты, аргиллиты, конгломераты, андезитобазальты, трахибазальты, риолиты, туфы, туфогенно-осадочные породы, каменные угли; 3 – (J<sub>3</sub>nr) Нерчинская серия: нерасчлененная – латиты, кварцевые латиты, трахиандезитобазальты, трахибазальты, трахиандезиты, трахириодациты, риолиты, трахириолиты, туфы, конгломераты, песчаники, алевролиты, туфогенно-осадочные породы; 4 – (γJ<sub>3</sub>d) Дотулурский комплекс: лейкограниты, пегматоидные граниты, амазонитовые граниты; 5–7 (qξ<sub>2</sub>J<sub>3</sub>as) Амуджикано-Сретенский комплекс: 5 – II фаза – кварцевые сиениты; 6 – II фаза – гранодиорит-порфиры, 7 – II фаза – гранит-порфиры; 8–10 – (γ<sub>2</sub>J<sub>2-3a</sub>) Амананский комплекс: 8 – II фаза – граниты (γ), аплитовидные граниты; 9 – I фаза (γδ<sub>1</sub>J<sub>2-3a</sub>) – кварцевые сиениты (qξ<sub>2</sub>J<sub>2-3a</sub>); 10 – I фаза (γδ<sub>1</sub>J<sub>2-3a</sub>) – граниты; 11 – (γ<sub>3</sub>P<sub>2</sub>b) Бичурский комплекс III фаза – лейкограниты, граниты, гранит-порфиры, кварцевые сиениты; 12 – (γPZ<sub>1</sub>o) Олекминский комплекс – граниты; 13 – (γδPZ<sub>1</sub>kr) Крестовский комплекс – гранодиориты, кварцевые диориты, диориты, кварцевые сиениты, тоналиты, плагииграниты, граниты, гранодиориты, кварцевые сиениты, граниты; 14, 15 – (vδ<sub>1</sub>PZ<sub>1</sub>k) Кручининский комплекс: 14 – габбро; 15 – габбродиориты; 16 – (γδ<sub>2</sub>PR<sub>1</sub>ps) Позднестановой комплекс: гранодиориты; 17 – (δPR<sub>1</sub>o) Олошкинский комплекс: диориты; 18 – (qPR<sub>1</sub>t) Тунгирский комплекс: гнейсы, мигматиты. Кружки – месторождения золота: 1 – Талатуй, 2 – Дарасун.

ближе всего к интрузивному телу гранитоидов Амуджикано-Сретенского комплекса, а жильное месторождение золота Дарасун – в 12 км к юго-востоку, на контакте габброидов Кручининского комплекса и гранитоидов Крестовского комплекса. На карте хорошо видно разное удаление изученных месторождений от массива гранитоидов Амуджикано-Сретенского комплекса.

Руды месторождений золота Дарасунского рудного поля формировались в три стадии (раннюю, продуктивную и позднюю), причем основное количество золота связано со второй – продуктивной – стадией (Тимофеевский, 1972; Саха-

рова, 1972; Ляхов, 1975). Наблюдаются как сходство минерального состава руд месторождений Дарасунского рудного поля (основные минералы руд – кварц, пирит, пирротин, турмалин, минералы висмута, самородное золото и др.), так и различия в минеральном составе (наличие большого количества арсенопирита, сульфосолей сурьмы, висмута, теллуридов и различных редких минералов в рудах месторождения Дарасун). Отмечаются различия в морфологии рудных тел, текстурах руд, минеральном составе руд и метасоматитов, которые можно связать с изменением физико-химических условий рудоотложения

**Таблица 1.** Параметры минералообразующего флюида, формировавшего руды месторождений золота Талатуй и Дарасун (Прокофьев и др., 2000, 2007; Prokofiev et al., 2010)

Стадия	$n^*$	Температура, °C	$C$ , мас. %	$d$ , г/см <sup>3</sup>
Месторождение Талатуй				
Ранняя	64	402–611 (490)	0.7–56.3	0.02–1.25
Продуктивная	242	269–438 (350)	1.4–48.4	0.03–1.21
Поздняя	37	133–251 (200)	0.7–5.4	0.83–1.03
Месторождение Дарасун				
Ранняя	563	230–429 (350)	0.7–44.8	0.20–1.08
Продуктивная	342	160–383 (280)	0.7–22.0	0.66–0.98
Поздняя	57	124–223 (170)	2.2–17.0	0.90–1.04

(Прокофьев и др., 2007; Prokofiev et al., 2010 и др.). Пробность самородного золота месторождений также несколько отличается. Наиболее высокопробное самородное золото встречается в прожилково-вкрапленных рудах месторождения Талатуй (997–777‰), а самородное золото рудных жил месторождения Дарасун содержит относительно большее количество серебра (896–590‰). В продуктивной стадии нередко встречаются сростания самородного золота и пирита (фиг. 2), которые обычно интерпретируются как одновременное образование (Тимофеевский, 1972 и др.).

Изучение флюидных включений (Прокофьев и др., 2000, 2007; Prokofiev et al., 2010) показало (табл. 1), что жилы месторождения Дарасун начали отлагаться в среднетемпературных условиях (максимальные температуры формирования руд не превышали 430°C), а прожилково-вкрапленные руды месторождения Талатуй формировались при более высокой температуре (температуры начала кристаллизации минералов руд достигали 610°C). Исследование стабильных изотопов кислорода и углерода показало магматическую природу рудообразующих флюидов месторождения Дарасун (Прокофьев и др., 2010), что согласуется с представлениями о единой гидротермальной флюидно-магматической минералообразующей системе, объединяющей процесс формирования месторождений Дарасун и Талатуй (Prokofiev et al., 2009). Установлено расширение температурного интервала рудоотложения и увеличение температуры начала процесса с приближением к магматическому очагу, а также изменение состава рудообразующего флюида при переходе от высокотемпературных прожилково-вкрапленных руд месторождения Талатуй к среднетемпературным жильным рудам месторождения Дарасун. Также наблюдается обогащение минералообразующего флюида высокотемпературных прожилково-вкрапленных руд слабо летучими компонентами (Cl, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca, Br, Sr и др.), а флюида среднетемпературных жильных руд – более подвижными и ле-

тучими компонентами (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, As, Hg, Te, Se, Li и др.) (Prokofiev, Selector, 2014).

Изменение химического состава рудообразующих флюидов Дарасунского рудного поля тесно связано с изменением условий рудоотложения в зависимости от удаленности от интрузивного тела гранитоидов и с физическими свойствами флюида, прежде всего температурой. Флюид вблизи магматического очага вскипает, разделяется на “рассол” и менее плотную фазу, которая мигрирует на более далекие от источника флюида и рудных компонентов уровни. Поэтому в удаленных от центра системы областях флюид обогащается относительно летучими компонентами. Высокотемпературная область системы вблизи магматического очага обогащена менее подвижными летучими компонентами. Таким образом, изменение состава флюидов в процессе рудоотложения на месторождении Дарасун объясняется наличием единой гидротермальной системы, которая определяет геохимические особенности руд и минералов в разных частях этой системы. Можно было ожидать заметные различия концентраций золота в пирите этих двух месторождений.

#### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ В ОПЫТАХ ПО СИНТЕЗУ

Исходя из данных по минеральному и химическому составу руд месторождений Дарасунского рудного поля и условиям их образования, были поставлены следующие задачи экспериментальной работы: определить влияние температуры  $T$ , концентрации хлоридов  $C(\text{NaCl})$ , летучести серы  $f(\text{S}_2)$ , окислительного потенциала системы  $f(\text{O}_2)$  и содержания мышьяка в системе  $C(\text{As})$  на концентрацию Au в пирите и характер распределения примесей в синтезированных кристаллах. Кроме того, ставилась задача установить коэффициенты распределения Au между гидротермальным флюидом и пиритом ( $K_D(\text{Au}_{\text{Fl/Py}}) = C(\text{Au})_{\text{Fl}}/C(\text{Au})_{\text{Py}}$ ), пиритом и пирротинном

$(K_D(\text{Au}_{\text{py}/\text{Po}}) = C(\text{Au})_{\text{py}}/C(\text{Au})_{\text{Po}})$ . Опыты по синтезу золотосодержащих пиритов выполнялись гидротермальным методом при 350 и 490°C, 1 кбар. Содержание серы варьировало от равновесного с жидкой серой до равновесия пирит–пирротин. При этом окислительно-восстановительный потенциал менялся от окислительного, заданного реакциями растворения и диспропорционирования элементарной серы ( $\text{H}_2\text{S}_{(\text{p-p})}$  и  $\text{SO}_{2(\text{p-p})}$ ) присутствуют в сопоставимых количествах) до восстановительного ( $\text{H}_2\text{S}$  преобладает). Концентрация  $\text{NaCl}$  менялась от 0 до 9*m* [моль(кг  $\text{H}_2\text{O}$ )<sup>-1</sup>] (0, 15 и 35 мас. %  $\text{NaCl}$ ). В ряде опытов к исходной твердой фазе – прекурсор для образования пирита – добавлялся  $\text{As}$ . Активность золота определялась присутствием металлического  $\text{Au}$ , в одном опыте  $\text{Au}$  вводилось в систему в виде  $\text{HAuCl}_4$ .

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *Гидротермальный синтез золотоносного пирита*

Опыты проводились с использованием титановых автоклавов (сплав ВТ-8) объемом около 20 см<sup>3</sup>. На дно автоклавов загружался реактив элементарной серы, количество которой рассчитывалось с учетом реакции с прекурсором при образовании пирита. В случае, когда система содержала  $\text{NaCl}$ , в автоклав загружалась необходимая навеска соли (реактив квалификации “ос.ч.”), затем заливалась дистиллированная вода. Коэффициент заполнения автоклава (плотность флюида) рассчитывалась по *PVT*-данным воды или системы  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  (Driesner, 2007). В верхней части автоклавов в  $\text{Ti}$ -контейнер помещалась исходная фаза для получения пирита (прекурсор) – троилит  $\text{FeS}$ , полученный методом сухого синтеза в кварцевых ампулах из стехиометрической смеси карбонильного железа, прокаленного в вакууме, и реактива элементарной серы. Рядом с контейнером подвешивалась полоска золотой фольги. В опытах при 490°C золото находилось на  $\text{Ti}$ -перегородке непосредственно над контейнером с прекурсором, при 350°C – помещалось на  $\text{Ti}$ -проволочке под контейнером для того, чтобы прекурсор реагировал с раствором, в котором уже содержалось  $\text{Au}$ . Один опыт выполнен с использованием другого прекурсора – порошка синтетического гидротроилита  $\text{FeOHNS}$ , содержащего 80 ppm  $\text{Au}$ . Метод синтеза описан в работе (Filimonova et al., 2020). Перед загрузкой прекурсоры перетирались в агатовой ступке. Масса прекурсора составляла 0.35–0.5 г. В нескольких опытах к прекурсорам добавлялся либо  $\text{As}_2\text{O}_3$ , либо элементарный  $\text{As}$  в количестве от 3 до 10% от массы прекурсора, затем смесь перемешивалась и перетиралась. Один опыт выполнен в системе без металлического  $\text{Au}$ , золото вводилось в виде раствора  $\text{HAuCl}_4$ ,  $C(\text{Au}) = 100$  ppm. Закрытые автоклавы

ставились в безградиентные печи, заранее разогретые до необходимой температуры. Температура измерялась термопарами нихросил–нисил (производство ООО “Обнинская термоэлектрическая компания”), откалиброванными на предприятии относительно эталонной термопары. Точность измерения и поддержания температуры  $\pm 1.5^\circ\text{C}$ , погрешность определения давления по степени заполнения автоклава  $\pm 10\%$ . Длительность опытов при 490°C составила 3 и 21 сут, при 350°C – 17 сут.

По завершении опыта автоклавы закаливались в проточной холодной воде и из них извлекался конденсат. Пустые автоклавы заполнялись царской водкой и выдерживались при небольшом нагреве в течение часа, для растворения отложенного при закалке на стенках  $\text{Au}$ . Смывы объединялись с конденсатами, и в полученных пробах определялось содержание  $\text{Au}$  и  $\text{As}$ . Твердые фазы промывались водой, этиловым спиртом и высушивались в эксикаторе над силикагелем. Пирит отделялся от пирротина. Полученные пробы делились на несколько частей и подготавливались к анализу в соответствии с требованиями аналитических методов.

### *Аналитические методы*

Определение концентраций  $\text{Au}$  и  $\text{As}$  в пробах экспериментальных растворов выполнялось методом ИСП МС на кафедре геохимии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, прибор Element-2, Thermo Scientific. Непосредственно перед анализом пробы разбавлялись 2 М  $\text{HCl}$  в соответствии с ожидаемыми содержаниями анализируемых элементов. Воспроизводимость анализа  $\pm 10\%$  (включая погрешность, связанную с пробоподготовкой), измеренные концентрации превышали предел обнаружения по меньшей мере в 100 раз.

Морфология поверхности синтезированных фаз изучалась методом сканирующей электронной микроскопии с помощью прибора JEOL JSM-7000. Этим же методом, на качественном уровне, определяли состав поверхности. Рентгенофазовый анализ порошков синтезированных сульфидов выполнялся на настольном рентгеновском дифрактометре AXRD (Proto Manufacturing), оснащенном рентгеновской трубкой с  $\text{Co}$ -анодом, диапазон углов сканирования  $2\theta$   $5^\circ$ – $75^\circ$ , шаг сканирования  $0.05^\circ$ .

Химический состав сульфидов определялся в полированных шлифах методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8200 фирмы JEOL, методика анализов детально описана в (Ковальчук и др., 2019). Этот метод использовал-



ся для определения основных компонентов – Fe, S, As (при высоких содержаниях).

Содержание и характер распределения примесей (Au, As, Sb, Pt, Ag, Te, Bi) изучались методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерным пробоотбором (ЛА ИСП МС) с использованием квадрупольного масс-спектрометра Thermo XSeries2 и лазерной приставки New Wave 213. Параметры лазера: диаметр пучка 40–60 мкм, энергия 7–8 Дж/см<sup>2</sup>, частота 10 Гц. Пробоперенос осуществлялся потоком He (0.6 л/мин) с добавлением 6% H<sub>2</sub>. На входе МС He смешивался с Ar (0.8 л/мин). Абляция проводилась в течение 30–60 сек, которым предшествовало 20 сек измерения фона. Скорость сканирования при анализе вдоль линии составляла 5 мкм/с. В качестве внешнего стандарта использованы: Sulfide reference material MASS-1 (Wilson et al., 2002) и изготовленный в нашей лаборатории синтетический пирротин Fe<sub>0,9</sub>S, содержащий 18 ppm Au и 20 ppm Pt (метод синтеза описан в (Wohlge-muth et al., 2007)). Изотопы <sup>57</sup>Fe и <sup>33</sup>S использовались в качестве внутреннего стандарта. Усредненные пределы обнаружения (2σ) составили (ppm): Au – 0.06, As – 3, Sb – 0.4, Pt – 0.05, Ag – 0.1, Te – 2, Bi – 0.03.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

### *Золото в природном пирите*

Для изучения золотоносности природного пирита были взяты образцы богатых руд золота месторождений Талатуй и Дарасун, в которых под микроскопом было обнаружено самородное золото в пирите (фиг. 2). Изучено 7 образцов высокотемпературных прожилково-вкрапленных руд месторождения Талатуй (температура формирования 400–600°C) и 7 образцов жильных среднетемпературных руд месторождения Дарасун (температура формирования 200–430°C). Всего выполнено около 250 определений концентраций золота в природном пирите методом ЛА ИСП МС. Значения концентрации Au в высокотемпературном пирите месторождения Талатуй изменялись от 0.13 до 6.78 ppm, а в среднетемпературном пирите месторождения Дарасун – от 0.1 до 22 ppm (табл. 2). Максимальные и средние значения концентраций As, Ag, Te и Bi в пирите месторождения Дарасун также выше, чем в пирите месторождения Талатуй (табл. 2). На ЛА ИСП МС-спектрах пирита месторождения Талатуй отчетливо прослеживаются пики микровключений Au, тогда как пирит Дарасуна не содержит видимых микровключений (фиг. 3). Обогащенные Au части зерен пирита месторождения Дарасун, вероятно, представляют собой зоны размером до 150 мкм, которые также демонстрируют прямую

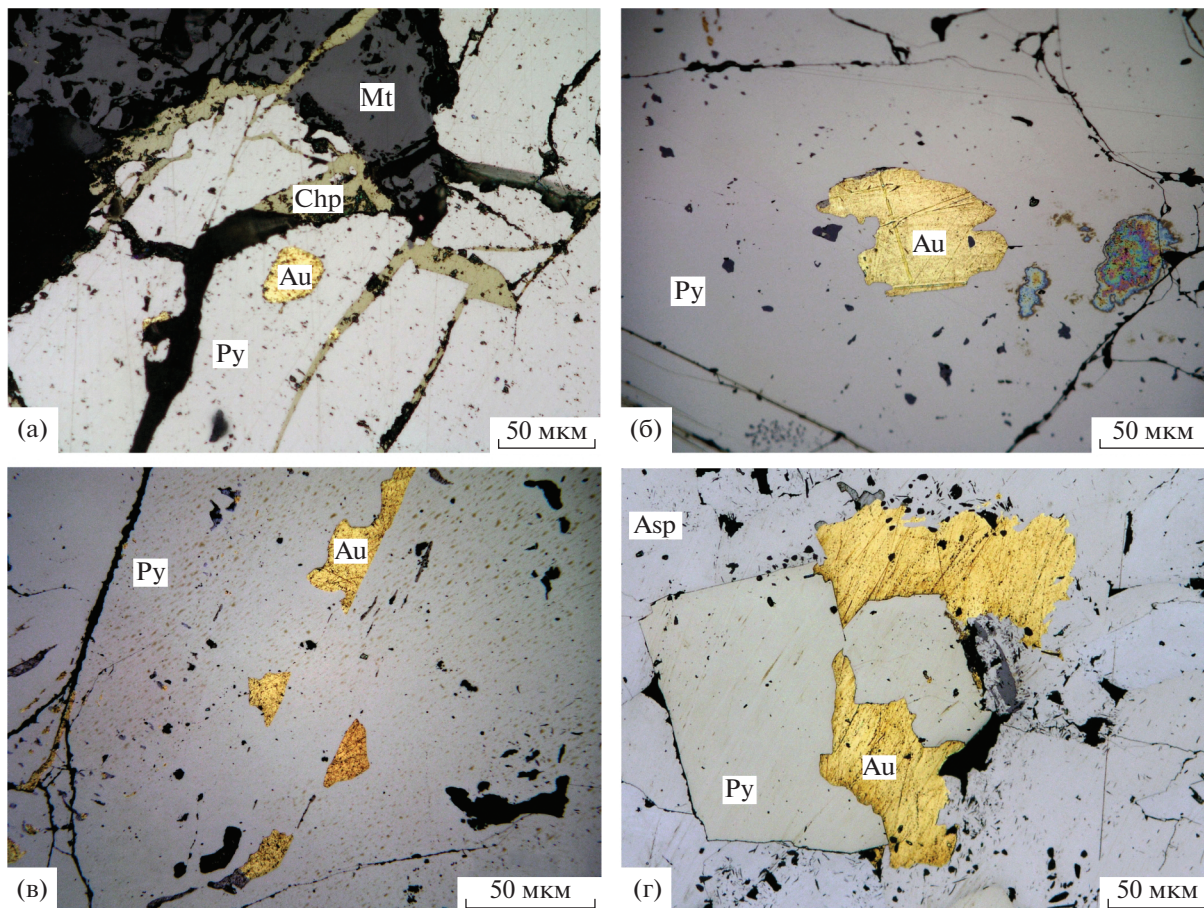
корреляцию с содержаниями As (а также Ag, Te и Bi, фиг. 4).

Представляется важным проследить связь содержания рассеянного Au с мышьяковистостью пирита. Как отмечено выше, в целом пирит месторождения Дарасун более мышьяковистый по сравнению с месторождением Талатуй (фиг. 4а). Концентрации As в пирите варьируют от ~10 ppm до 0.3 мас. % (Талатуй) и от ~200 ppm до 1 мас. % (Дарасун). Для пирита месторождения Дарасун во всей области концентрации As наблюдается отчетливая положительная корреляционная связь Au–As. При этом в координатах диаграммы lg C(Au)–lg C(As) (фиг. 4а) можно определить прямую линию, отвечающую максимальным концентрациям Au. Возможно, эта линия соответствует растворимости Au в мышьяковистом пирите при параметрах рудообразования (Reich et al., 2005). Для пирита месторождения Талатуй можно выделить две области. При высоких содержаниях As (C(As) > n100 ppm), подобно месторождению Дарасун, содержание Au прямо коррелирует с As. Положительная корреляционная связь Au–As в пирите обоих месторождений подтверждается профилями ЛА ИСП МС (фиг. 3). При низких концентрациях As (C(As) < n100 ppm) на месторождении Талатуй содержание Au перестает зависеть от мышьяковистости пирита и составляет немногим менее 1 ppm.

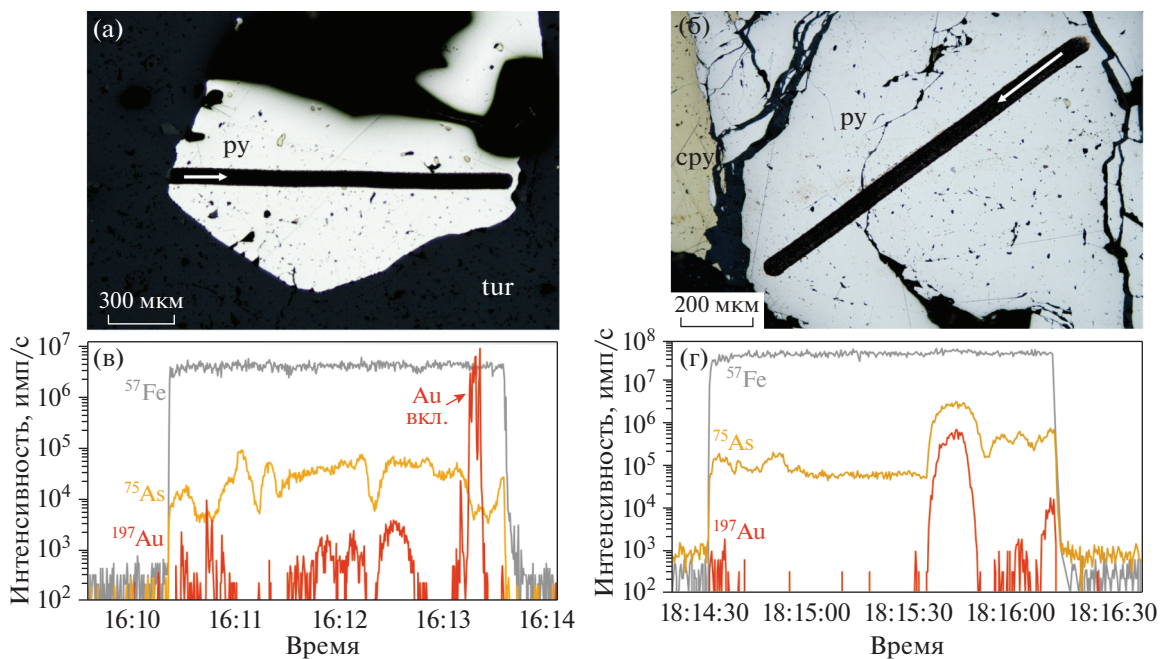
Для сравнения содержания Au при сильно варьирующих данных из выборки были исключены значения концентраций, которые были меньше удвоенного значения предела обнаружения Au, а для оставшихся значений были построены диаграммы размаха (boxplot diagrams), позволяющие разделить выбросы и основную массу данных о концентрациях Au в пирите. Как видно из фиг. 5, для обоих месторождений средние значения содержания Au близки к 0.9 ppm, причем диапазон содержания Au в пирите месторождения Дарасун шире.

### *Результаты опытов по синтезу*

**Флюидная фаза.** Отметим, что задачей опытов не являлось изучение состояния золота в гидротермальных флюидах. Простая химическая и экспериментальная система, использованная в опытах, позволяла только создать условия для гидротермального синтеза пирита, моделирующие его образование на природных месторождениях, и выявить характер влияния состава флюида и физико-химических параметров на коэффициенты распределения Au между флюидом и минералами. В настоящем разделе будет выполнено сравнение результатов опытов с литературными данными, чтобы установить формы нахождения золота в экспериментальных флюидах. В качестве базы термодинамических данных для комплексов



Фиг. 2. Срастания пирита и самородного золота в рудах месторождений Талатуй (а, б) и Дарасун (в, г). Au – самородное золото, Py – пирит, Asp – арсенипирит, Chp – халькопирит, Mt – магнетит.



Фиг. 3. Профили лазерной абляции в пирите месторождений Талатуй (а) и Дарасун (б) и типичные спектры лазерной абляции пирита месторождений Талатуй (в) и Дарасун (г).

**Таблица 2.** Концентрации примесей в пирите промышленных руд месторождений Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье)

Месторождение	Образец	n	Au, ppm	Ag	As, ppm	Sb	Te	Bi
			мин–макс n*	мин–макс n*	мин–макс n*	мин–макс n*	мин–макс n*	мин–макс n*
Талатуй	55/07	36	<0.06–0.67 1	<0.1–15.22 33	27.45–993.2 36	<0.4–36.85 2	–	<0.03–45.92 33
	« 143/05	4	–	<0.1–2.04 1	10.84–16.02 4	–	4.01–44.38 4	<0.03–1 3
	« 4208	37	<0.06–0.49 3	<0.1–6.68 31	8.28–1324 37	<0.4–34.71 17	–	<0.03–5.34 32
	« 54/07	8	–	–	147.4–607.7 8	–	–	–
	« 44/07	4	–	–	<1.5–16.82 3	–	–	<0.03–0.39 2
	« 4211Т	49	<0.06–6.78 11	<0.1–46.46 3	70.49–7636 49	<0.4–1.74 4	<2–15.17 10	<0.03–79.03 22
	« 50/01	14	<0.06–1.52 4	–	97.19–1324 14	<0.4–0.93 1	<2–16.34 3	<0.03–20.29 11
	<b>Итого</b>	<b>152</b>						
	<b>Медиана</b>		<b>0.87</b>	<b>3.76</b>	<b>204</b>	<b>0.95</b>	<b>8.86</b>	<b>1.85</b>
	Дарасун	20vd89	39	<0.06–0.27 4	<0.1–304.4 35	<3–8170 38	<0.4–9.56 26	<2–50.2 9
« sh71		21	–	<0.1–187.4 17	13.62–7636 21	<0.4–26.17 10	<2–6.41 6	<0.03–2350 16
« 92Dr85		9	<0.06–4.86 7	<0.1–25.37 6	224.8–5703 9	<0.4–2.78 5	–	<0.03–78.5 3
« 490Dr85		2	–	20.61–95.05 2	0.61–744.9 2	1.87–9.56 2	–	2.32–9.35 2
« 224Dr85		14	<0.06–21.95 10	<0.1–304.4 7	284.6–927 14	<0.4–9.88 5	<2–26.17 8	<0.03–849.1 8
« 6Vd89		10	<0.06–8.76 6	<0.1–154.3 9	194.4–10360 10	<0.4–12.23 8	<2–21.63 4	<0.03–448.6 8
« 90/05		10	<0.06–5.77 2	<0.1–48.06 3	303.8–2537 10	<0.4–15.38 2	<2–22.27 3	<0.03–107.3 3
<b>Итого</b>		<b>105</b>						
<b>Медиана</b>			<b>0.87</b>	<b>3.14</b>	<b>735.6</b>	<b>2.02</b>	<b>7.48</b>	<b>6.73</b>

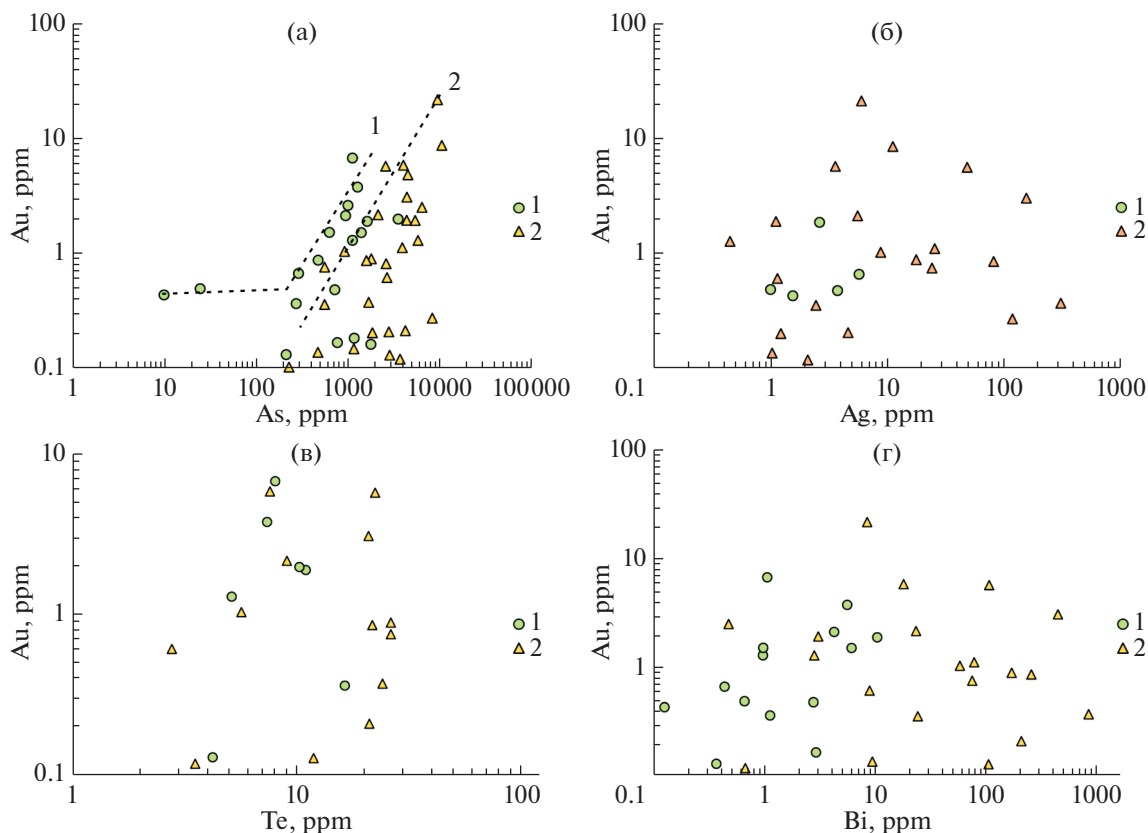
Примечание. n – количество анализов, n\* – количество значений по каждому элементу, включенное в выборку, “–” меньше ПО.

Au использован обзор (Акинфиев, Зотов, 2010), методика термодинамических расчетов приведена в дополнительных материалах (Приложение 1).

Результаты и условия опытов по синтезу пирита представлены в табл. 3. В нескольких опытах содержание Au определено двумя методами: путем анализа растворов с помощью ИСП МС и по потере веса. Исходя из данных двух опытов при

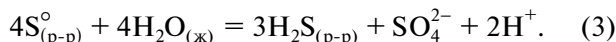
490°C с наименьшим загрязнением Au-фольги, результаты разных методов определения концентрации Au согласуются в пределах ±20%, что позволяет говорить о надежности определения содержания растворенного Au методом ИСП МС.

В каждой серии один опыт был поставлен без добавления NaCl. В опытах, где единственным продуктом синтеза является пирит, активность



Фиг. 4. Зависимость между содержаниями Au с As (а), Ag (б), Te (в) и Bi (г) для пирита месторождений Талатуй (1) и Дарасун (2). Линии на диаграмме (а) проведены условно и отвечают максимальным содержаниям Au на месторождениях.

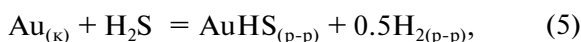
форм серы, pH и окислительный потенциал определяется реакциями растворения, гидролиза и диспропорционирования S:



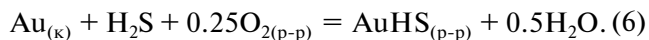
В простейшей системе, где NaCl и As отсутствуют, а благодаря кислоте  $pH_T = 2-3$  основными формами S являются нейтральные частицы  $H_2S_{(p-p)}$  и  $SO_{2(p-p)}$ , pH не влияет на растворимость Au. Кроме того, благодаря простой химии S в этой области (минимум частиц, преобладают нейтральные частицы), окислительный потенциал системы рассчитывается достаточно точно согласно уравнению реакции:



При этом растворение Au описывается реакцией (Trigub et al., 2017b)

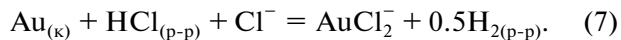


или, записывая реакцию с участием кислорода,

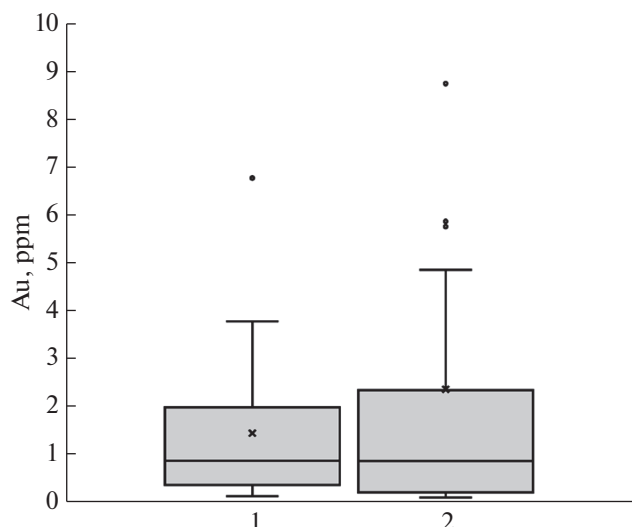


Для двух серий опытов – при 350 и 490°C – в кислой области наблюдается удовлетворительное согласие эксперимента с расчетом (табл. 3). По сравнению с рассчитанными значениями, измеренные концентрации Au занижены в 3 раза, что можно объяснить погрешностью в определении окислительно-восстановительного потенциала системы и соотношения концентраций разных форм S.

Введение в систему NaCl существенно увеличивает расхождение между экспериментом и расчетом. В хлоридных растворах при 490°C основной формой нахождения Au является  $AuCl_2^-$ , а растворение металла отвечает реакции:

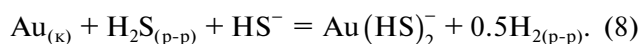


В данном случае растворимость зависит не только от окислительного потенциала ( $mH_2$ ), но и сильно возрастает при росте кислотности. Вероятно, погрешность рассчитанных значений концентрации кислоты  $HCl_{(p-p)}$  вызывает рост расхождения измеренных и рассчитанных концентраций Au в хлоридных растворах. Для пары



**Фиг. 5.** Диаграммы размаха для величин концентраций золота в пирите месторождений Талатуй (1) и Дарасун (2) (среднее 0.87 ppm для каждого). Построено по значениям концентраций Au, превышающим величину удвоенного предела обнаружения.

пирит–пирротин, помимо неопределенности в расчете физико-химических параметров и состава системы, к причинам расхождений добавляется кинетический фактор: время, необходимое для установления равновесия в системе, содержащей минеральный буфер, существенно возрастает по сравнению с системой без минерального буфера  $f(S_2)$ . Вместе с тем, на соотношение форм нахождения Au этот фактор не влияет. Поскольку pH флюида близок к нейтральному, в системе с буфером пирит–пирротин роль хлоридных комплексов снижается по сравнению с кислыми растворами, и растет вклад аниона  $Au(HS)_2^-$ , образующегося согласно реакции:



Основными комплексами Au, согласно расчету, при 490°C и близонейтральном pH (в присутствии пары пирит–пирротин) являются  $AuHS$  и  $Au(HS)_2^-$  (15 мас. % NaCl) и  $AuHS$  и  $AuCl_2^-$  (35 мас. % NaCl), концентрации сопряженных комплексов близки и различаются менее чем в 2 раза. При 350°C преобладают гидросульфидные комплексы  $AuHS$  и  $Au(HS)_2^-$  независимо от концентрации соли.

Кроме того, из полученных данных следует, что мышьяк не образует устойчивых комплексов с Au в кислой области pH ( $As(OH)_{3(p-p)}$  – основная форма нахождения As), поскольку содержания Au в системе без As близки к концентрациям, измененным при добавке As.

Таким образом, из данных по составу флюидной фазы (табл. 3) можно сделать следующие выводы.

1) В системе без NaCl  $AuHS_{(p-p)}$  является основной формой нахождения Au при 350/1000 бар и 490°C/1000 бар.

2) В хлоридных флюидах основной формой нахождения Au при 490°C/1000 бар является комплекс  $AuCl_2^-$ , который сосуществует с гидросульфидными комплексами в близонейтральной области pH. При этом в близонейтральных флюидах общая концентрация растворенного Au снижается по сравнению с кислыми флюидами.

3) Основной формой нахождения Au в хлоридных флюидах при 350°C/1000 бар является комплекс  $AuHS_{(p-p)}$ . В близонейтральной области pH он сосуществует с комплексом  $Au(HS)_2^-$ .

4) В окисленной сульфидной системе без добавок NaCl измеренные концентрации Au удовлетворительно согласуются с рассчитанными по надежным литературным данным. Добавление NaCl приводит к существенному отклонению измеренных значений относительно рассчитанных в сторону завышения концентраций Au, расхождение растет при снижении температуры.

5) В кислой области pH As не образует устойчивых комплексов с Au.

**Твердые фазы.** Данные по химическому составу синтезированных сульфидов сведены в табл. 4. На фиг. 6 показаны снимки синтезированных фаз, полученные методом СЭМ. Некоторые профили ЛА ИСП МС по зернам сульфидов и их агрегатам показаны на фиг. 7–10.

По результатам рентгенофазового анализа фазовый состав сульфидов железа отвечает равновесному. В автоклавах, в которые загружалась элементарная сера в избытке по отношению к прекурсор, образовался пирит. При недостатке серы вместе с новообразованным пиритом присутствует пирротин. В одном опыте (опыт Pt#3, 350°C, образец 7Py) наряду с пиритом обнаружен марказит (~ 15% от общего количества твердой фазы). Присутствие пирита и пирротина подтверждено данными СЭМ и РСМА.

В системах без NaCl (первый автоклав в каждой серии опытов) порошок пирита – тонкозернистый, размер зерен от десятых долей до нескольких мкм (фиг. 6). Среднее содержание Au в пирите близко к 10 ppm и не зависит от условий синтеза. Характер распределения Au равномерный (фиг. 7), хотя в пределах зерен встречаются зоны, обогащенные и обедненные Au. Пробы содержат следы As, однако при таких невысоких (до 10 ppm в среднем) содержаниях As не влияет на структурно-химическое состояние и содержание Au (Filimonova et al., 2020).

Таблица 3. Условия и результаты опытов по гидротермальному синтезу золотосодержащего пирита

Загруженные компоненты		Флюид										Пирит <sup>е</sup>				
		концентрации, моль кг H <sub>2</sub> O <sup>-1</sup>					основной комплекс Au							Au, эксп./расч.	K <sub>D</sub> (Au <sub>PI</sub> /Py) ppm <sup>ж</sup>	
		эксперимент		расчет <sup>д</sup>			основной комплекс Au									
m S <sup>б</sup>	As <sup>а</sup>	m NaCl <sup>в</sup>	lg m Au	lg m As <sup>г</sup>	pH <sub>T</sub>	S	lg m Au	основной комплекс Au								
Эксперимент Pt#1, 490°C, 1000 бар, длительность опыта 21 сут																
Au(к)	нет	As <sup>а</sup>	0.50	—	п.о.	3.4	0.50	-5.2	AuHS <sub>(p-p)</sub>					He опред.	10 ± 7	—
Au(к)	нет	As <sup>а</sup>	0.50	-3.39	п.о.	4.5	0.50	-4.5	AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>					12	20 ± 21	3.3
Au(к)	нет	As <sup>а</sup>	0.50	-2.96	п.о.	4.7	0.50	-4.1	AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>					15	5 ± 8	20
Au(к)	нет	As <sup>а</sup>	Py/Po	-4.39	п.о.	6.1	0.025	-6.0	AuHS <sub>(p-p)</sub> /Au(HS) <sub>2</sub> <sup>-</sup>					41	2 ± 1	3.4
Au(к)	нет	As <sup>а</sup>	Py/Po	-4.11	п.о.	6.2	0.031	-5.6	Au(HS) <sub>2</sub> <sup>-</sup> /AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>					31	10 ± 9	0.71
Раствор 100 ppm Au	нет	As <sup>а</sup>	0.50	-3.09	п.о.	4.0	0.50	—	AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>					—	п.о.	—
Эксперимент Pt#2, 490°C, 1000 бар, длительность опыта 3 сут																
Au(к)	нет	As <sup>а</sup>	0.52	-5.63	п.о.	3.4	0.52	-5.2	AuHS <sub>(p-p)</sub>					0.4	15 ± 10	0.03
Au(к)	нет	As <sup>а</sup>	0.51	-3.36	п.о.	4.5	0.51	-4.5	AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>					14	п.о.	—
Au(к)	нет	As <sup>а</sup>	0.50	-3.33	п.о.	4.7	0.50	-4.14	AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>					6	3.5 ± 3.3	—
Au(к)	нет	As <sup>а</sup>	Py/Po	-3.71	п.о.	6.1	0.025	-6.0	AuHS <sub>(p-p)</sub> /Au(HS) <sub>2</sub> <sup>-</sup>					200	0.1 ± 0.1	—
Au(к)	нет	As <sup>а</sup>	Py/Po	-3.95	п.о.	6.1	0.031	-5.6	Au(HS) <sub>2</sub> <sup>-</sup> /AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>					44	0.5 ± 0.4	—
Au(к)	нет	As <sup>а</sup>	0.50	-3.07	-1.84	4.7	0.50	-4.13	AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>					11	40 ± 6	—
Эксперимент Pt#3, 350°C, 1000 бар, длительность опыта 17 сут																
Au(к)	нет	As <sup>а</sup>	+S <sub>(ж)</sub>	-5.36	-4.72	2.1	0.16	-4.9	AuHS <sub>(p-p)</sub>					0.35	8 ± 3	0.11
Au(к)	нет	As <sup>а</sup>	+S <sub>(ж)</sub>	-3.75	-5.13	2.6	0.2	-4.7	AuHS <sub>(p-p)</sub>					9	3 ± 3	9.5
Au(к)	нет	As <sup>а</sup>	+S <sub>(ж)</sub>	-2.95	-5.51	2.8	0.22	-4.5	AuHS <sub>(p-p)</sub>					39	15 ± 15	6.6
Au(к)	нет	As <sup>а</sup>	Py/Po	-4.16	-5.98	6.0	8E-04	-7.3	AuHS/Au(HS) <sub>2</sub> <sup>-</sup>					1400	30 ± 60	0.37
Au(к)	нет	As <sup>а</sup>	Py/Po	-3.24	-5.91	6.1	1E-03	-7.2	AuHS/Au(HS) <sub>2</sub> <sup>-</sup>					9100	160 ± 45	0.33
Au(к)	нет	As <sup>а</sup>	+S <sub>(ж)</sub>	-2.89	-2.10	2.6	0.2	-4.7	AuHS					66	300 ± 100	0.70
Au(к)	нет	As <sup>а</sup>	As, 3 мас. %	-3.56	-2.34	2.6	0.2	-4.7	AuHS					14	320 ± 230	0.11
Au(к)	нет	As <sup>а</sup>	As, 10 мас. %	-3.07	-1.54	2.8	0.22	-4.5	AuHS					29	400 ± 60	0.19

Примечание. <sup>а</sup> содержание As приведено в % от массы прекурсора; <sup>б</sup> Py/Po – активность серы контролируется равновесием пирит–пирротин; <sup>в</sup> S<sub>(ж)</sub> – флюид находится в равновесии с жидкой серой; <sup>г</sup> 3.0 m NaCl отвечает 15 мас. %, 9.2 m NaCl – 35 мас. %; <sup>д</sup> п.о. – предел обнаружения; <sup>е</sup> рассчитано с использованием термодинамических свойств комплексов Au по (Акинфиев, Зотов, 2010); <sup>ж</sup> данные заимствованы из табл. 4; <sup>з</sup> коэффициент распределения Au между флюидом и пиритом, рассчитан как C(Au)<sub>PI</sub> / ppm / C(Au)<sub>Py</sub>, ppm.

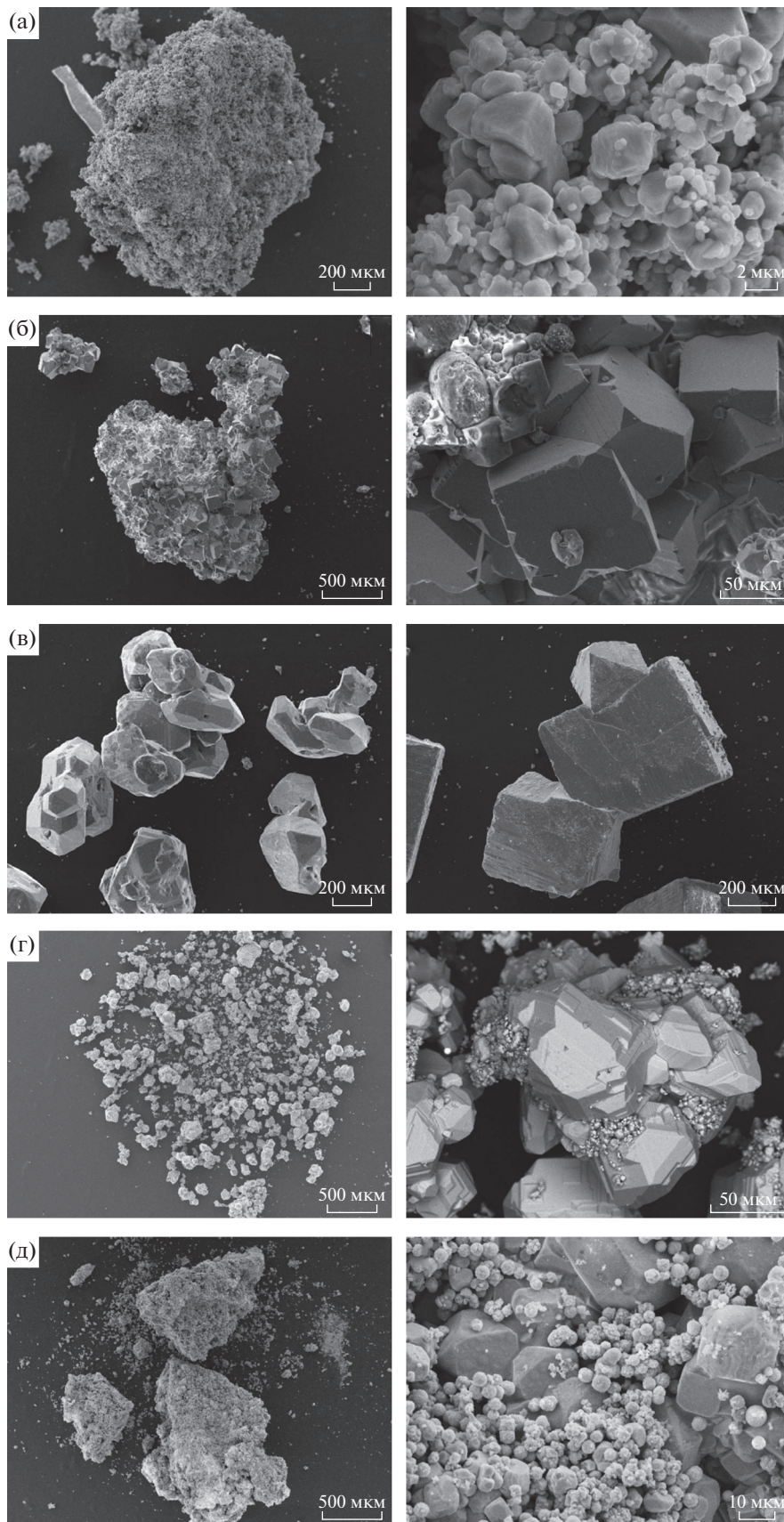
**Таблица 4.** Результаты анализа твердых фаз – продуктов опытов по гидротермальному синтезу золотоносного пирита (LA ICP MS – Au, As)

Состав раствора	Проба № <sup>a</sup>	Результаты анализа твердых фаз					
		Au (2 линии и точка), ppm <sup>b</sup>			As (2 линии и точка), ppm <sup>b</sup>		
		min ± 2SE	max ± 2SE	средн. ± SD	min ± 2SE	max ± 2SE	средн. ± SD
Эксперимент Pг#1, 490°C, 1000 бар, длительность опыта 21 сут							
0.5m S	2Py	4.9 ± 0.4	17 ± 1	10 ± 7	5 ± 1	17 ± 1	10 ± 6
0.5m S + 15 мас. % NaCl	3Py	0.7 ± 0.1	40 ± 8	20 ± 21	15 ± 1	120 ± 6	55 ± 60
0.5m S + 35 мас. % NaCl	4Py	0.1 ± 0.1	20 ± 2	5 ± 8	140 ± 7	190 ± 12	160 ± 17
	4н-Py	п.о.	0.1 ± 0.1	–	150 ± 4	170 ± 6	160 ± 11
Py/Po + 15 мас. % NaCl	5Py	0.8 ± 0.1	3.2 ± 0.3	2 ± 1	20 ± 1	30 ± 2	20 ± 6
	5Po	3.0 ± 0.3	15 ± 4	10 ± 5	5 ± 2	20 ± 2	15 ± 5
Py/Po + 35 мас. % NaCl	6Py	4.8 ± 0.3	20 ± 2	10 ± 9	25 ± 2	120 ± 15	70 ± 70
0.5m S + 35 мас. % NaCl	7Py	п.о.	0.4 ± 0.1	–	158 ± 6	160 ± 8	160 ± 2
Эксперимент Pг#2, 490°C, 1000 бар, длительность опыта 3 сут							
		Au (3 линии), ppm <sup>b</sup>			As (3 линии), ppm <sup>b</sup>		
		min ± 2SE	max ± 2SE	средн. ± SD	min ± 2SE	max ± 2SE	средн. ± SD
0.5m S	2Py	6 ± 1	30 ± 5	15 ± 10	3 ± 2	50 ± 6	12 ± 15
0.5m S + 15 мас. % NaCl	3Py	п.о.	0.1 ± 0.1	–	70 ± 3	75 ± 6	70 ± 5
	3н-Py	п.о.	3 ± 1	0.8 ± 1.3	65 ± 5	75 ± 3	70 ± 4
0.5m S + 35 мас. % NaCl	4Py	п.о.	8 ± 2	3.5 ± 3.3	60 ± 10	80 ± 15	70 ± 5
	4н-Py	п.о.	0.1 ± 0.1	–	65 ± 2	65 ± 2	65 ± 1
Py/Po + 15 мас. % NaCl	5Py	п.о.	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.1	60 ± 4	70 ± 3	65 ± 4
	5Po	4 ± 1	20 ± 2	10 ± 5	10 ± 5	50 ± 20	25 ± 10
Py/Po + 35 мас. % NaCl	6Py	п.о.	0.8 ± 0.3	0.5 ± 0.4	65 ± 10	70 ± 6	65 ± 1
	6Po	9 ± 1	25 ± 5	15 ± 5	<i>bdl</i>	40 ± 20	20 ± 10
Py/Po + 35 мас. % NaCl	7Py	35 ± 3	46 ± 2	40 ± 6	7900 ± 200	8800 ± 200	8000 ± 500
	7н-Py	п.о.	0.4 ± 0.1	0.2 ± 0.1	80 ± 5	1250 ± 70	320 ± 330
		Au (3 линии), ppm <sup>b</sup>			As (3 линии), ppm <sup>b</sup>		
		min ± 2SE	max ± 2SE	средн. ± SD	min ± 2SE	max ± 2SE	средн. ± SD
Эксперимент Pг#3, 350°C, 1000 бар, длительность опыта 17 сут							
+S <sub>(ж)</sub>	0Py	3.7 ± 0.4	12 ± 1	8 ± 3	6 ± 2	20 ± 3	15 ± 5
+S <sub>(ж)</sub> + 15 мас. % NaCl	1Py	0.5 ± 0.1	7 ± 2	3 ± 3	4 ± 2	10 ± 2	7 ± 2
+S <sub>(ж)</sub> + 35 мас. % NaCl	2Py	<i>bdl</i>	35 ± 10	15 ± 15	6 ± 3	15 ± 4	10 ± 3
	3Py	<i>bdl</i>	170 ± 90	30 ± 60	10 ± 3	25 ± 6	15 ± 4
Py/Po + 15 мас. % NaCl	3а-Py	1.2 ± 0.3	4.4 ± 1.2	2 ± 1	30 ± 3	70 ± 6	40 ± 20
	3Po	5 ± 1	110 ± 10	30 ± 30	30 ± 3	30 ± 4	30 ± 1
Py/Po + 35 мас. % NaCl	4Py	120 ± 5	210 ± 10	160 ± 45	5 ± 1	14 ± 2	10 ± 4
	4Po	1.9 ± 0.3	2.7 ± 0.3	2.2 ± 0.5	20 ± 3	90 ± 4	50 ± 40
+S <sub>(ж)</sub> + 15 мас. % NaCl	5Py	170 ± 5	400 ± 60	300 ± 100	160 ± 20	1100 ± 110	600 ± 300
+S <sub>(ж)</sub> + 15 мас. % NaCl	6Py	140 ± 5	800 ± 300	320 ± 230	700 ± 40	3800 ± 90	1300 ± 1200
+S <sub>(ж)</sub> + 35 мас. % NaCl	7Py	390 ± 10	470 ± 30	400 ± 60	4700 ± 150	6300 ± 250	5500 ± 1200

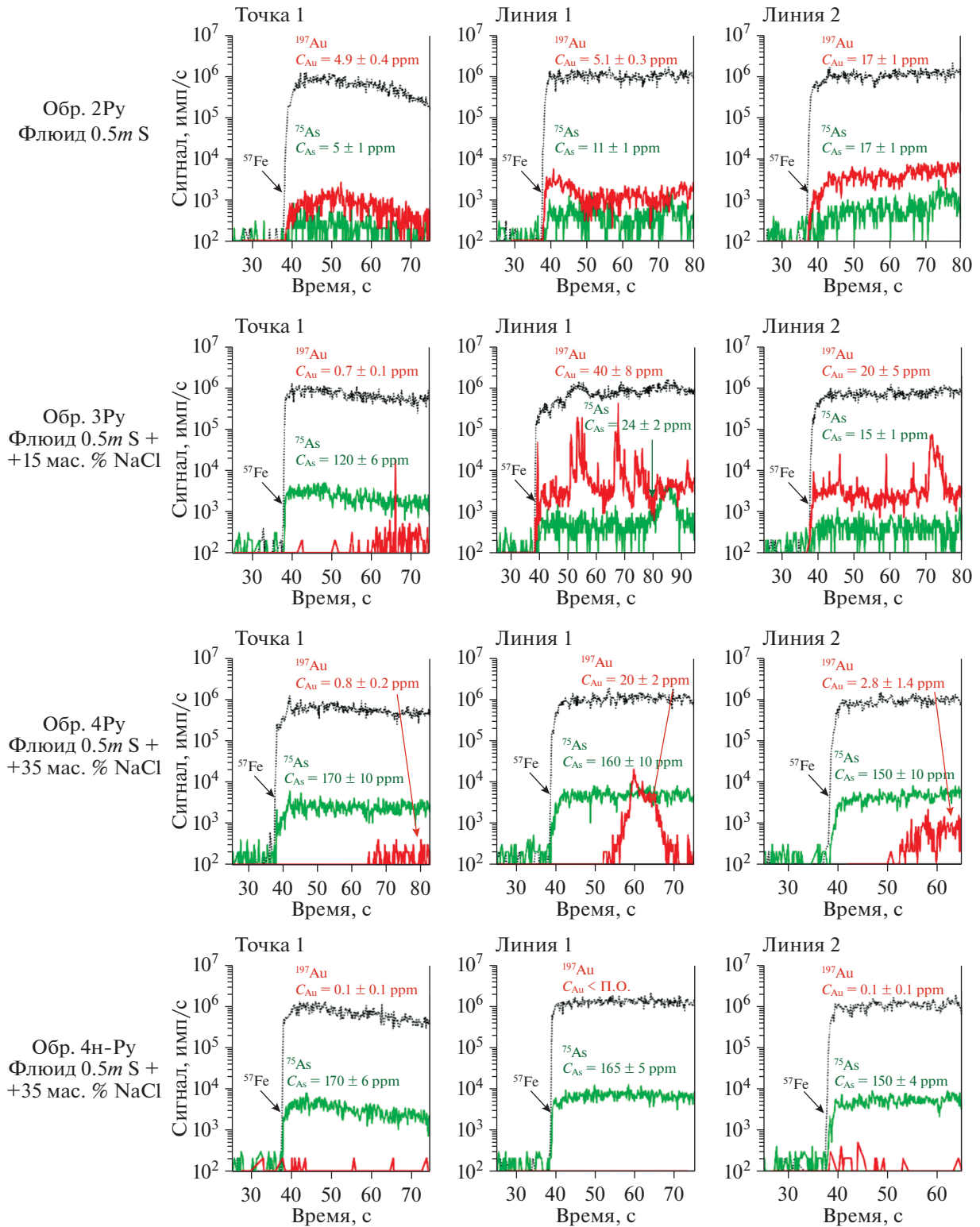
Примечание. <sup>a</sup> Py – пирит; н-Py – переотложенный пирит, кристаллизовавшийся на наружной стенке контейнера; а-Py – пирит со дна автоклава; Po – пирротин; <sup>b</sup> пределы обнаружения: Au LOD = 0.06 ppm, As LOD = 2.5 ppm; SE = среднее квадратичное отклонение отдельного измерения  $\sigma$ , SD = среднее квадратичное отклонение среднего  $\sigma \times n^{-0.5}$ ; <sup>в</sup> включение золота: max 800 ± 230 ppm.

**Фиг. 6.** СЭМ-изображения продуктов нескольких опытов по гидротермальному синтезу.

(а) Эксперимент Pг#1, обр. 2Py, 490°C/1000 бар, состав флюида 0.5m S; (б) Эксперимент Pг#1, обр. 3Py, 490°C/1000 бар, состав флюида 0.5m S + 15 мас. % NaCl; (в) Эксперимент Pг#1, обр. 4Py, 490°C/1000 бар, состав флюида 0.5m S + 35 мас. % NaCl. Слева – кристаллы из контейнера (обр. 4Py), справа – кристаллы, отложившиеся из раствора на внешней стенке контейнера (обр. 4н-Py); (г) Эксперимент Pг#1, смесь обр. 6Py и 6Po (смесь пирита и пирротина), 490°C/1000 бар, состав флюида 35 мас. % NaCl. Крупные кристаллы – пирит, мелкие – пирротин; (д) Эксперимент Pг#3, обр. 7Py, 350°C/1000 бар, состав флюида 0.2m S (+S<sub>(ж)</sub>) + 35 мас. % NaCl + As. Крупные кристаллы – пирит, мелкие – сера с примесью As.







Фиг. 7. Профили лазерной абляции для синтетического пирита и пирротина. Серия Pt#1, 490°C/1000 бар, длительность 21 сут. Синтез в окисленной системе ( $H_2S(p-p)$  и  $SO_2(p-p)$  присутствуют в сопоставимых количествах). Номер образца отвечает номеру в табл. 4 и Приложении 2 (см. Дополнительные материалы). Py – пирит, 4н-Py – зерна пирита образовались на внешней стенке контейнера.

Добавка NaCl принципиальным образом меняет характер распределения Au, которое становится неравномерным (ср. профили лазерной абляции, фиг. 7, обр. 3Py, 4Py). Как следует из данных табл. 4, неравномерность распределения сказывается на увеличении разброса измеренных содержаний Au: среднеквадратичное отклонение превышает измеренные значения, причем разброс содержаний Au увеличивается по мере роста концентрации соли. Появляются “спайки” – резкие пики на временных развертках сигнала ЛА ИСП МС, которые могут быть связаны с присутствием субмикронных включений металлического Au. Уменьшение длительности опыта (опыт Pr#2 по сравнению с опытом Pr#1, 490°C) в системах с NaCl приводит к снижению среднего содержания Au и увеличивает разброс концентраций. Можно полагать, что длительность серии Pr#2 (3 сут.) недостаточна для достижения стационарных содержаний Au в пирите в присутствии NaCl.

Интересное наблюдение можно сделать из данных для зерен пирита, переотложенных гидротермальным флюидом на внешних стенках контейнера. В табл. 4 и на фиг. 7 эти образцы маркированы буквой н – наружный по отношению к положению прекурсора в контейнере (обр. 3н-Py, 4н-Py, 7н-Py). Из раствора кристаллизуются крупные (~0.5 мм) хорошо ограниченные зерна пирита (СЭМ-изображение на фиг. 6в). Во всех переотложенных зернах обнаружены лишь следы Au. Таким образом, в результате перекристаллизации, которая приводит к росту структурного порядка и снижению количества дефектов, образуется свободный от примесного Au пирит даже в присутствии металла.

В окисленной сульфидной системе (пирротин отсутствует), в которой окислительный потенциал контролируется реакцией (4) диспропорционирования серы, среднее содержание Au практически не зависит от температуры и солености, и составляет от единиц до 20 ppm (при резко неравномерном распределении в присутствии NaCl) (фиг. 11а). В присутствии пирротина, когда рН растет до близнеутральных значений, а окислительный потенциал снижается и контролируется парой пирит-пирротин, распределение Au в пирите приближается к равномерному. Одновременно существенно растет концентрация Au в пирите, выращенном при средней температуре 350°C (30–160 ppm) по сравнению с концентрацией Au в пирите, выращенном при высокой температуре 490°C (2–10 ppm). При этом в обеих сериях опытов, при 350 и 490°C, содержание Au в пирите растет пропорционально содержанию NaCl в растворе (фиг. 11б).

Мышьяк влияет на содержание и распределение Au при его концентрации от нескольких сотен ppm и выше. При низких содержаниях As

(~150 ppm и ниже) присутствие этой примеси не влияет на поведение Au в пирите. В присутствии нескольких сотен ppm As распределение Au становится существенно более равномерным, а концентрации Au и As в большинстве случаев прямо коррелируют (см. профили ЛА ИСП МС на фиг. 10). При 350°C концентрация Au в пирите достигает 400 ppm для  $C(As) \sim 0.6$  мас. %. При добавлении нескольких мас. % As к прекурору в продуктах синтеза появляется As–S фаза. Следует отметить, что и в системе с As переотложенный флюидом пирит содержит существенно меньше примесей – As и Au – по сравнению с пиритом, образовавшимся непосредственно по пирротину. В опыте Pr#2 образцы 7Py и 7н-Py отвечают соответственно первичному и переотложенному пириту. Содержания As и Au (табл. 4) в первичном пирите составляют  $8000 \pm 500$  (As)/ $40 \pm 6$  ppm (Au), а в переотложенном на внешней стенке контейнера  $320 \pm 330$  (As)/ $0.2 \pm 0.1$  ppm (Au). Из этих данных видно, что перекристаллизация влияет и на характер распределения As и Au, которое становится неравномерным.

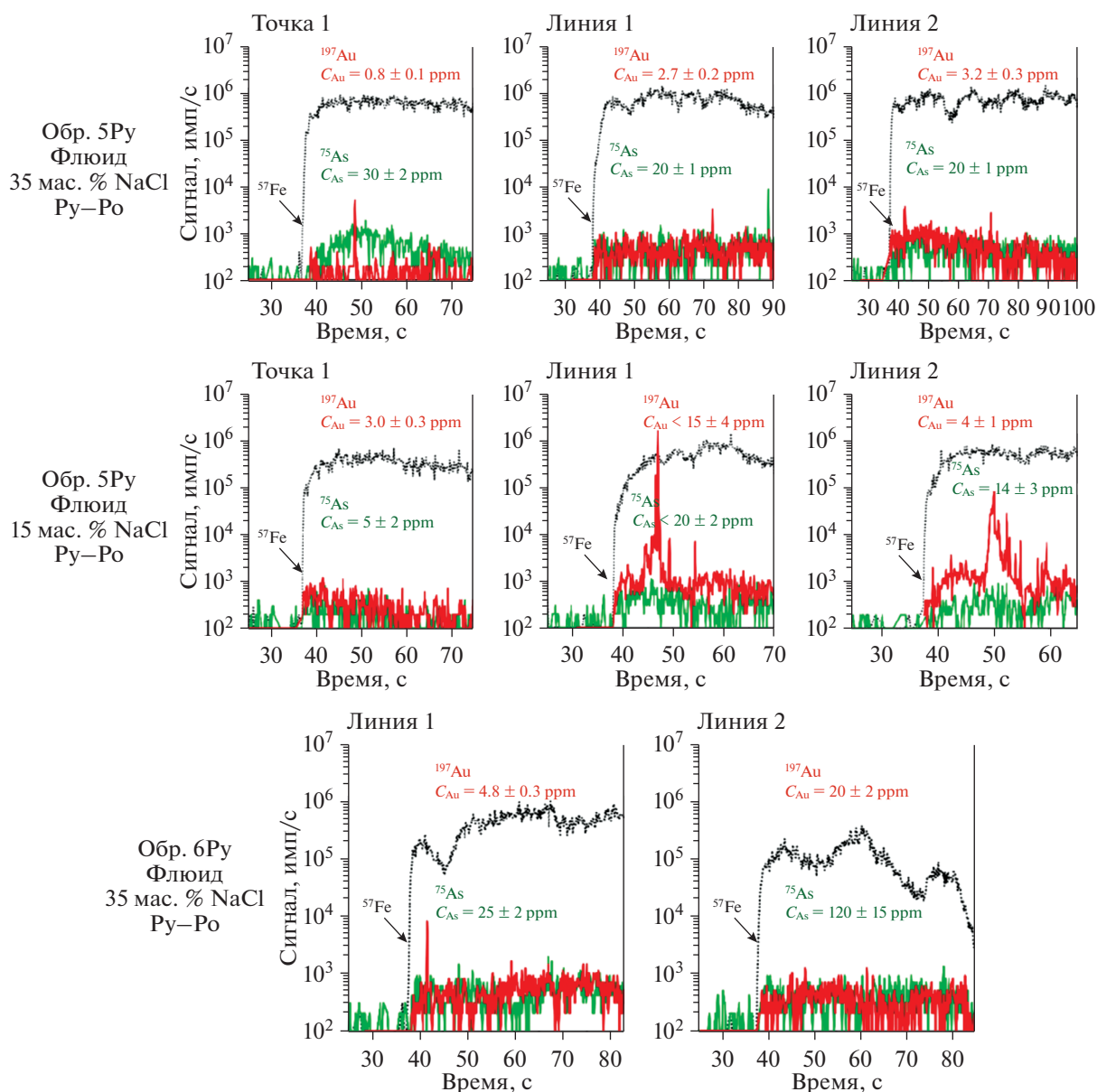
Ряд проб пирита, помимо Au и As, содержит Sb и Pt (дополнительные материалы, Приложение 2). Содержание Sb составляет первые ppm и может достигать 200 ppm в пробах с высоким содержанием As. Содержание Pt составляет от десятых ppm до 15 ppm. Эти элементы были внесены в систему из-за загрязнения контейнеров и автоклавов продуктами предыдущих серий опытов, или вместе с As. Отметим, что пирит месторождений золота Дарасунского рудного поля также содержит первые десятки ppm Sb. Равномерный в большинстве случаев характер распределения Sb и Pt по зернам пирита свидетельствует об образовании твердого раствора, что согласуется с полученными нами ранее данными о состоянии примесей этих элементов в пирите (Filimonova et al., 2020). Присутствие этих элементов не сказывается на поведении Au в пирите.

Поведение Au в пирротине имеет обратный характер по сравнению с поведением Au в пирите. Рост температуры приводит к увеличению содержания Au в пирротине (до 10 ppm при 490°C) и к более равномерному распределению Au по зернам пирротина и их агрегатам. Коэффициент распределения  $K_D(Au_{Py/Po})$  снижается с 70 при 350°C до 0.2 при 490°C, т.е. золото обогащает пирротин относительно пирита по мере роста температуры.

Таким образом, можно отметить следующие черты поведения Au и As в изученных системах:

1) При параметрах опытов (350–490°C/1000 бар) содержание Au в пирите в системе без NaCl составляет ~8–15 ppm при характере распределения, близком к равномерному.

2) В окисленной сульфидной системе (сульфидная H<sub>2</sub>S и сульфитная SO<sub>2</sub> формы серы при-



**Фиг. 8.** Профили лазерной абляции для синтетического пирита и пирротина. Серия Pr#1, 490°C/1000 бар, длительность 21 сут. Синтез в восстановительных условиях (сульфидная сера преобладает, буфер пирит–пирротин). Номер образца отвечает номеру в табл. 4 и в Приложении 2 (см. Дополнительные материалы). Py – пирит, Po – пирротин.

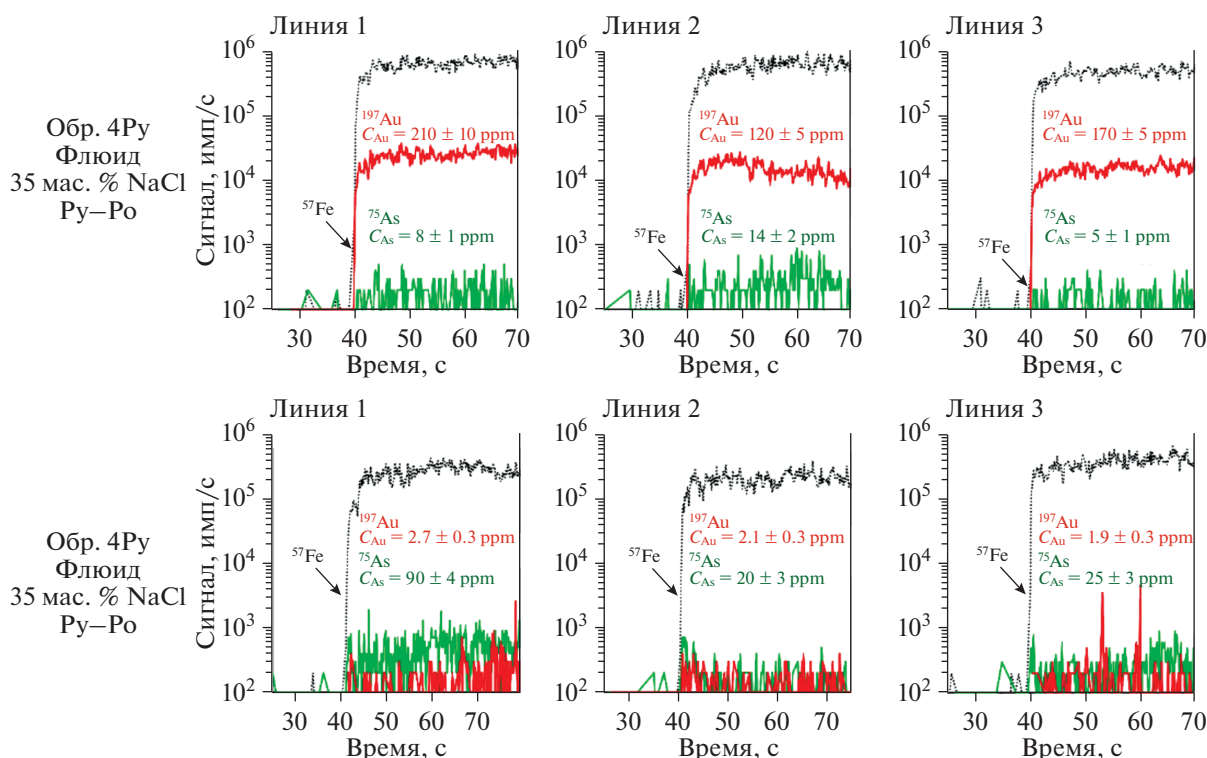
сутствуют в сопоставимых концентрациях) введение в систему NaCl приводит к неравномерному характеру распределения Au по зернам пирита, разброс содержаний Au увеличивается по мере роста концентрации соли. Средние содержания Au составляют от единиц до 20 ppm.

3) В присутствии буфера пирит–пирротин (сульфидная сера доминирует, pH близонейтральный) распределение Au по зернам пирита близко к равномерному, содержание Au возрастает от первых ppm до ~ 100 ppm при снижении температуры от 490 до 350°C. Содержание Au в пирите

возрастает пропорционально увеличению концентрации NaCl в растворе.

4) Присутствие высоких концентраций As в пирите ( $> n \times 100$  ppm) приводит к росту содержания Au при равномерном характере распределения обоих элементов, содержание Au составляет до 400 ppm при содержании As около 0.6 мас. %.

5) Гидротермальная перекристаллизация и укрупнение зерен пирита приводят к снижению содержаний Au и As в новообразованном пирите по сравнению с пиритом, образовавшимся непосредственно по прекурсоры – троилиту.



**Фиг. 9.** Выборочные профили лазерной абляции для синтетического пирита. Серия Pt#3, 350°C/1000 бар, длительность 17 сут. Синтез в восстановительных условиях (сульфидная сера преобладает, буфер пирит–пирротин). Номер образца отвечает номеру в табл. 4 и Приложении 2. Ру – пирит, Ро – пирротин.

б) Золото обогащает пирротин по сравнению с сосуществующим пиритом по мере роста температуры, его содержание в пирротине достигает 10 ppm при 490°C при распределении, близком к равномерному.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

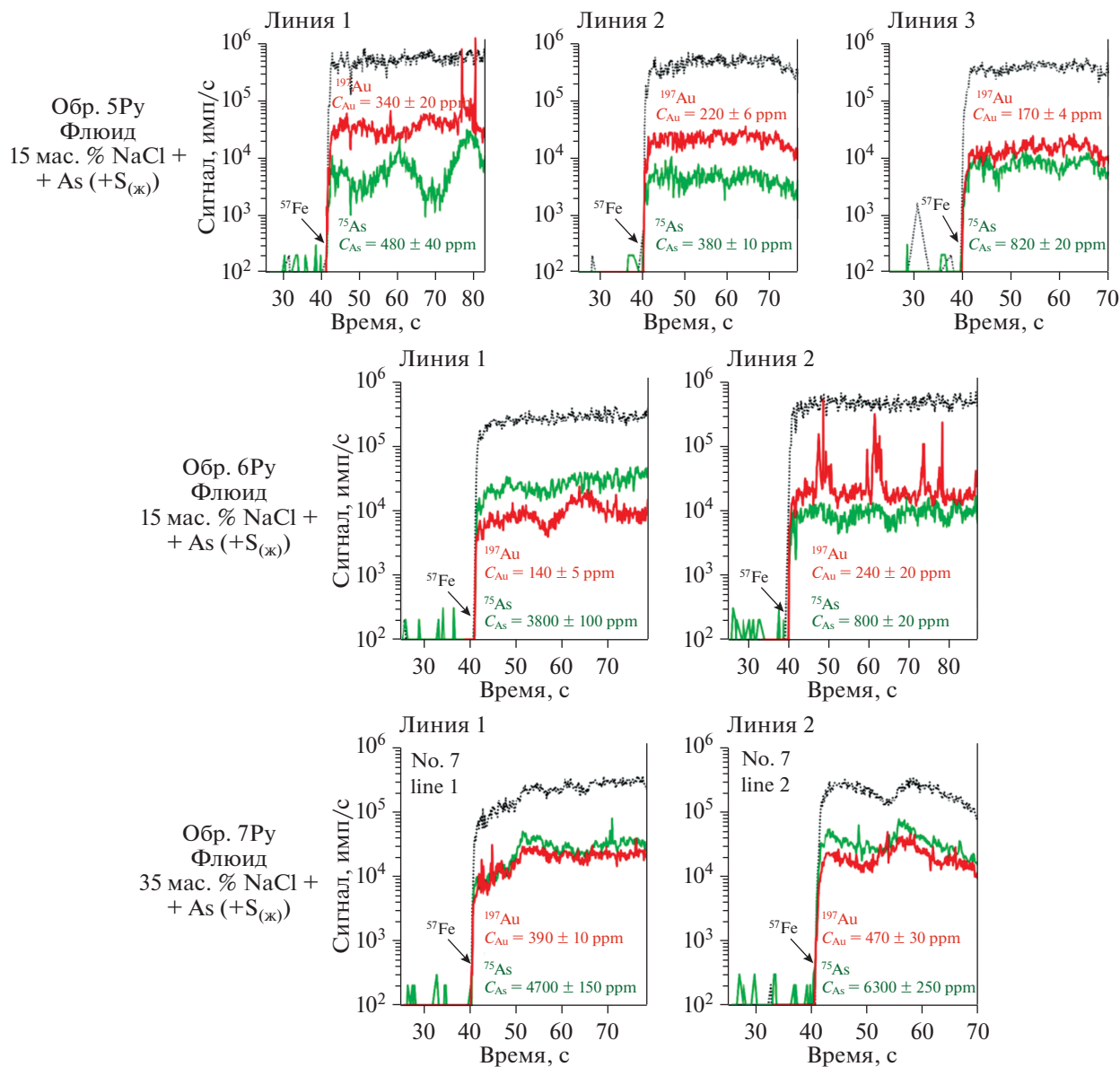
### Эксперименты по синтезу пирита и пирротина

Полученные данные и их сопоставление с результатами, опубликованными ранее, позволяют существенно продвинуться в понимании поведения Au в процессах пиритообразования. Ранее было показано, что Au в пирите способно образовывать твердый раствор с замещением атома железа (Trigub et al., 2017a; Filimonova et al., 2018, 2020; Merkulova et al., 2019). При этом Au находится в октаэдрическом окружении атомов S. Образование твердого раствора по этой схеме установлено в системе без As и при содержаниях As < 0.5–1 мас. %. Максимальное содержание Au в пирите, установленное в работах (Trigub et al., 2017a; Filimonova et al., 2020) для параметров наших опытов (350–490°C) составляет от десятков до ~100 ppm, зависимость содержания Au от температуры – ретроградная.

Порошки тонкозернистого пирита, синтезированные в настоящей работе в системе без NaCl, содержат около 10 ppm Au, что удовлетворительно согласуется с предсказанными содержаниями. Отсутствие зависимости растворимости Au в пирите от температуры может быть связано с разницей в содержании S: при 350°C флюид содержал в 2.5 раза меньше серы, чем при 490°C (0.2*m* и 0.5*m*, соответственно).

Настоящая работа дополняет полученные ранее данные для сульфидной системы, позволяя проследить влияние хлоридов на состояние Au в пирите. В окисленной системе, где растворенная S присутствует в виде H<sub>2</sub>S<sub>(р-р)</sub> и SO<sub>2(р-р)</sub> в сопоставимых концентрациях, характер распределения Au по зернам пирита меняется на сильно неравномерное при добавке NaCl. Это может быть связано с двумя факторами.

Первый определяется более совершенным характером зерен пирита по сравнению с системой без NaCl (ср. фиг. 6а, б). Из результатов анализа минералов природных руд и экспериментальных данных (например, Deditius et al., 2014; Trigub et al., 2017a) известно, что крупнокристаллический пирит содержит существенно меньше Au по сравнению с тонкозернистым пиритом, который не подвергался метаморфизму и перекристаллизации. В наших опытах в кислых растворах NaCl,



**Фиг. 10.** Выборочные профили лазерной абляции для синтетического пирита, к прекурсоры добавлен As. Серия Pг#3, 350°C/1000 бар, длительности 17 сут. Синтез в восстановительных условиях (сульфидная сера преобладает, буфер пирит–пирротин). Номер образца отвечает номеру в табл. 4 и Приложении 2. Ру – пирит.

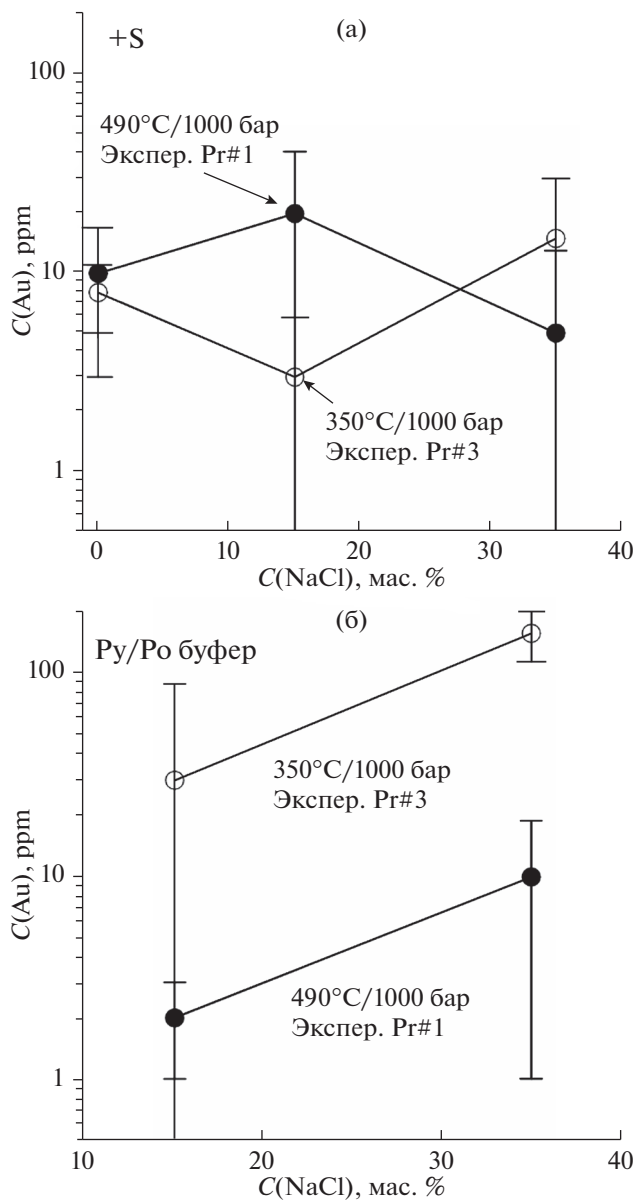
благодаря возросшей концентрации железа из-за образования хлоридных комплексов, существенно возрастает скорость гидротермальной перекристаллизации пирита. Образуются более крупные кристаллы по сравнению с опытами без NaCl. Самые крупные кристаллы с крайне неравномерным распределением Au при низких его содержаниях отлагаются из раствора на внешних стенках контейнеров с твердой фазой. Наиболее сильно влияние перекристаллизации выражено в образце 7н-Ру серии Pг#2, в котором перетолженный на внешней стенке контейнера пирит содержит в 200 раз меньше Au по сравнению с пиритом из контейнера 7Ру, образовавшимся непо-

средственно по троилиту ( $0.2 \pm 0.1$  ppm (7н-Ру) против  $40 \pm 6$  ppm (7Ру)). Отметим, что этот опыт был выполнен с введением в систему As, содержание которого при перекристаллизации также снизилось. Вполне вероятно, что при перекристаллизации снижается количество дефектов (например,  $\text{OH}^-$  и  $\text{HS}^-$  групп; Фадеев, Козеренко, 1999), необходимых для компенсации заряда при образовании золотоносного пирита, что обуславливает неравномерное распределение и низкие содержания Au. Таким образом, перекристаллизация с образованием зерен пирита с более совершенной структурой может объяснить наблюдае-

мое изменение состояния и снижение содержания Au в пирите.

Этими же факторами – кинетикой образования зерен “совершенного” пирита без примесей и изменением состава комплексов водного раствора – можно объяснить и состояние Au в пирите в *восстановительных* условиях, когда пирит сосуществует с пирротинном. Ранее было установлено, что скорость образования пирита максимальна в окислительных условиях и существенно снижается в восстановительной среде (Зотов, Русинов, 1969). С этим может быть связан более равномерный по сравнению с пиритом окисленной системы (пирротин отсутствует) характер распределения Au и его повышенные содержания – скорость образования “совершенного” пирита в равновесии с пирротинном ниже, чем в окисленной системе без пирротина. Следовательно, большее количество дефектов структуры пирита, сосуществующего с пирротинном, может приводить к его обогащению Au по сравнению с более “совершенным” пиритом окисленной системы. Отметим, что пирит в присутствии пирротина более тонкозернистый, что согласуется с нашим предположением. Температура тоже влияет на скорость химических реакций. В наших опытах в восстановительных условиях (пирит + пирротин) концентрация Au в пирите снижается при увеличении температуры (фиг. 11б). Поскольку скорости реакций, включая реакции пиритообразования, растут с увеличением температуры, пирит при 490°C более “совершенный” и содержит меньше Au по сравнению с 350°C. Другой фактор может быть связан с формами нахождения Au в растворе. При 350°C основная форма нахождения Au – нейтральный комплекс  $AuHS_{(p-p)}$ , а при 490°C – отрицательно заряженные комплексы (табл. 3). Известно, что в гидротермальных растворах поверхность пирита заряжена отрицательно (Widler, Seward, 2002). Следовательно, адсорбция нейтрального комплекса  $AuHS_{(p-p)}$  предпочтительна по сравнению с адсорбцией анионов  $AuCl_2^-$  и  $Au(HS)_2^-$ . Как показано в работе (Widler, Seward, 2002), 100% Au адсорбировалось на пирите в области преобладания  $AuHS_{(p-p)}$ , и только 30% – в области преобладания отрицательно заряженного  $Au(HS)_2^-$ . Преимущественной адсорбцией нейтральных частиц на отрицательно заряженной поверхности можно объяснить существенный рост содержания Au в среднетемпературном (350°C) пирите относительно высокотемпературного (490°C).

В наших опытах As начинает влиять на содержание и характер распределения Au в пирите при  $C(As) \sim 500$  ppm. Мы полагаем, что это связано с образованием доменов леллингито- или арсенопиритоподобных структур в матрице пирита при



**Фиг. 11.** Концентрации золота в пирите при разных температурах опыта в зависимости от концентрации NaCl. (а) – активность форм серы контролируется реакциями диспропорционирования элементарной серы; (б) – активность форм серы задает пара пирит-пирротин.

высоких  $C(As)$  (Filimonova et al., 2020). При более низких содержаниях As его примесь не влияет на состояние Au и положительной корреляции  $C(Au)–C(As)$  не наблюдается. Согласно литературным данным, рост концентрации Au в пирите месторождений типа Карлин и золото-сульфидного типа происходит при  $C(As) > \sim 1$  мас. % (напр., Ковальчук и др., 2020). Возможно, на начало появления корреляционной связи содержания As и Au влияет высокая концентрация хлоридов во флюидной фазе, и рост солёности смещает

начало появления связи Au–As в область пониженных концентраций As.

Высокое содержание Au в пирротине, сосуществующем с пиритом при 490°C, можно связать с образованием твердого раствора, в котором Au замещает Fe. Опубликованные данные по Pt предполагают, что в пирротине компенсация заряда может осуществляться путем образования вакансий в катионной подрешетке, количество которых растет при увеличении температуры и летучести серы (Filimonova et al., 2021). Такой механизм образования твердого раствора Au–Fe<sub>1-x</sub>S, в отличие от пирита, не требует замещений атомов серы на однозарядные анионы OH<sup>-</sup> и HS<sup>-</sup>. Соответственно, рост температуры приводит к расширению поля устойчивости твердого раствора и росту содержания Au в пирротине, сосуществующем с пиритом.

#### *Распределение Au между флюидом и пиритом*

Полученные данные позволяют сделать следующие выводы о зависимости коэффициента распределения Au между гидротермальным флюидом и пиритом ( $K_D(\text{Au}_{\text{Fl/Py}})$ , последняя колонка в табл. 3) от состава и PT-параметров системы.

1) В системе без добавки соли  $K_D(\text{Au}_{\text{Fl/Py}})$  составляет от 0.03 (490°C, эксперимент Pt#2) до 0.1 (350°C, эксперимент Pt#3), то есть Au обогащает пирит по сравнению с флюидом.

2) В системе с NaCl в окислительных условиях (S присутствует в виде H<sub>2</sub>S<sub>(p-p)</sub> и SO<sub>2(p-p)</sub>, пирротин отсутствует) пирит теряет Au и  $K_D(\text{Au}_{\text{Fl/Py}})$  растет, находясь в пределах от 3 до 20. Сильно неравномерное распределение Au по зернам пирита не позволяет оценить влияние температуры и солёности флюида. Можно говорить о том, что в среднем  $K_D(\text{Au}_{\text{Fl/Py}}) \sim 10$ , то есть в окисленной системе флюид на порядок обогащен Au по сравнению с пиритом.

3) В окислительных условиях при  $C(\text{As}) > n100$  ppm, за счет роста содержания Au в пирите при высоких содержаниях As,  $K_D(\text{Au}_{\text{Fl/Py}})$  снижается до 0.1–0.2. Таким образом, при содержании As в пирите 0.1–0.6 мас. % содержание Au в пирите на порядок выше его содержания в сосуществующем флюиде.

4) В восстановительных условиях (пара пирит–пирротин) значение  $K_D(\text{Au}_{\text{Fl/Py}})$  составляет от 0.3–0.4 (350°C) до 1–3 (490°C) и отвечает тенденции к снижению растворимости золота в пирите при росте температуры (фиг. 11б). Эти данные позволяют предположить, что в восстановительной обстановке Au обогащает пирит по отношению к флюиду по мере снижения температуры. Однако, из-за небольшого числа опытов и большого разброса данных по растворимости Au во

флюидной фазе, к этому предположению следует относиться осторожно. Поскольку в минеральных ассоциациях месторождений золота Дарасунского рудного поля присутствует ассоциация пирит–пирротин, в качестве грубой оценки можно считать, что в этих условиях  $K_D(\text{Au}_{\text{Fl/Py}})$  меняется от первых сотых (Дарасун) до единицы (Талатуй).

#### *Сравнение результатов эксперимента и природных данных*

**Низкие C(As).** При невысоких содержаниях As до ~200 ppm высокотемпературный природный пирит месторождения Талатуй содержит 0.1–1 ppm Au, причем Au и As ведут себя независимо. В пирите месторождения Дарасун (фиг. 4а) низким содержаниям As отвечает только одна точка при  $C(\text{As}) \sim 200$  ppm, в которой содержание Au значительно ниже общего тренда. В наших опытах при  $C(\text{As}) < \sim 200$  ppm концентрация Au в пирите, сосуществующем с пирротинном, также не зависит от  $C(\text{As})$  и при 490°C составляет 2–10 ppm. Таким образом, максимальные концентрации Au в природном пирите (~1 ppm) в 2–10 раз ниже определенных в синтетических пробах. Можно полагать, что эта относительно небольшая разница между природным и синтетическим пиритом – результат перекристаллизации природного пирита и/или его кристаллизации из ненасыщенного по Au флюида. Кроме того, согласно экспериментальным данным, содержание Au сильно зависит от солёности флюида (фиг. 11б). Разница концентраций NaCl в природном и экспериментальном флюидах также может быть причиной разной золотонности пирита. Отметим, что область концентраций As, для которой отсутствует корреляционная связь Au–As, по экспериментальным данным совпадает с данными для пирита месторождения Талатуй и не превышает первых сотен ppm As (фиг. 4а).

Отсутствие положительной корреляционной связи Au–As при низкой концентрации As, вероятно, определяется формами нахождения этих элементов в пирите. Согласно результатам изучения золотонного пирита методом рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS), при низкой концентрации As (<0.5–1 мас. %) при замещении Fe→Au состав первой координационной сферы катиона не меняется – это октаэдр из атомов S (Filimonova et al., 2020). Мышьяк при этом замещает S, но отсутствует в ближайших координационных сферах Au. Кроме изоморфного твердого раствора, другой формой нахождения Au в пирите могут быть кластеры состава, близкого к Au<sub>2</sub>S, образование которых также не связано с мышьяковистостью пирита. Поэтому при низких концентрациях мышьяка в пирите Au и As ведут себя независимо.

**Высокие C(As).** Относительно высокие содержания As в пирите, синтезированном как при 350°C (эксперимент Pг#3), так и при 490°C (эксперимент Pг#2), привели к росту содержания Au. Результаты опытов позволяют грубо оценить концентрацию As, при которой присутствие этого элемента начинает сказываться на поведении Au в пирите, в первые сотни ppm. Эта оценка совпадает с появлением положительной корреляционной связи Au–As в пирите месторождения Талатуй. Вместе с тем, содержания Au, определенные в синтетическом пирите, значительно превышают золотонность пирита природных руд. Например, в природном пирите обоих месторождений при C(As) ~ 1000 ppm максимальное содержание Au находится в пределах 1–10 ppm (фиг. 4а). В синтетическом пирите при такой концентрации As растворимость Au при 350°C составляет ~300 ppm (табл. 4). Можно предположить, что причины этих расхождений – перекристаллизация природного золотонного пирита с выделением Au в виде металла. Этому процессу отвечает мышьяковистый пирит образца 7н-Ру опыта Pг#2, кристаллизовавшийся из гидротермального флюида на внешней стенке контейнера с исходной фазой. Перекристаллизация из раствора привела к ~200-кратному снижению содержания Au по отношению к первичному пириту (обр. 7Ру).

При равных концентрациях As содержание Au в пирите месторождения Талатуй существенно выше, чем на месторождении Дарасун (фиг. 4а, табл. 2). По результатам изучения флюидных включений, температура рудообразования и соленость гидротермального флюида на месторождении Талатуй выше, чем на месторождении Дарасун. Таким образом, природный пирит, образовавшийся при более высокой температуре и солёности флюида (Талатуй), содержит больше Au по сравнению со среднетемпературным пиритом (Дарасун). Как следует из результатов опытов, рост температуры и солёности рудоносного флюида по-разному сказывается на золотонности пирита. Рост температуры приводит к снижению содержания Au, а рост концентрации хлоридов – к его увеличению (фиг. 11б). Можно предположить, что разнонаправленное действие этих двух факторов сказалось на поведении золота в пирите природных руд. Концентрация хлоридов во флюидах основной продуктивной стадии (стадия 2, табл. 1) месторождения Талатуй ( $T \sim 269\text{--}438^\circ\text{C}$ ) в среднем более чем в два раза выше, чем на месторождении Дарасун ( $T \sim 160\text{--}383^\circ\text{C}$ ). Поэтому снижение золотонности пирита при росте температуры может компенсироваться ростом концентрации Au за счет увеличения солёности флюида.

В качестве основных факторов, которые обуславливают поведение Au в золотонном пирите

месторождений Талатуй и Дарасун, могут рассматриваться i) кристаллизация из ненасыщенных по Au флюидов, ii) перекристаллизация и укрупнение первичного пирита с высвобождением Au в виде металла и iii) разница в содержании растворенных хлоридов.

## ВЫВОДЫ

В настоящем исследовании сделана попытка интерпретировать поведение Au при образовании золоторудных месторождений Талатуй и Дарасун (Восточное Забайкалье) путем сравнения результатов изучения месторождений с данными опытов по синтезу золотонного пирита. Опыты по гидротермальному синтезу выполнены при температуре 350 и 490°C и давлении 1000 бар. Концентрация NaCl составляла 0, 15 и 35 мас. %. В ряде опытов в систему вводился As. В результате получены образцы пирита, содержание Au в котором менялось от предела обнаружения методом ЛА ИСП МС (в среднем 0.06 ppm) до 400 ppm. Концентрация As в синтезированном пирите варьировала от 10 до 8000 ppm, что отвечает составу природного пирита. В восстановительных условиях, в присутствии буфера пирит–пирротин (сульфидная сера доминирует) распределение Au по зернам пирита близко к равномерному, а содержание Au возрастает в среднем от первых ppm до ~100 ppm при снижении температуры от 490 до 350°C. Рост концентрации хлоридов приводит к увеличению концентрации Au. Таким образом, падение содержания Au в пирите при росте температуры может компенсироваться увеличением золотонности пирита с ростом концентрации хлоридов. При высоких концентрациях As,  $C(\text{As}) > n \times 100$  ppm, происходит рост содержания Au при равномерном характере распределения обоих элементов, содержание Au составляет до 400 ppm при содержании As на уровне ~0.6 мас. %. Гидротермальная перекристаллизация и укрупнение зерен пирита приводят к снижению содержания Au и As в новообразованном пирите по сравнению с пиритом, образовавшимся непосредственно по прекурзору – троилиту.

В целом содержание Au в синтетическом пирите превышает концентрации металла в пирите природных руд. Это может быть обусловлено кристаллизацией из ненасыщенных по Au флюидов, а также перекристаллизацией и укрупнением природного пирита. Природный пирит, образовавшийся при более высокой температуре и солёности флюида (Талатуй), при одинаковой мышьяковистости, содержит больше Au по сравнению со среднетемпературным (Дарасун). Согласно результатам опытов, высокие содержания NaCl в высокотемпературных рудах месторождения Талатуй стабилизируют “невидимое” Au и могут привести к росту содержания Au по сравнению с пиритом



среднетемпературного месторождения Дарасун с пониженным содержанием хлоридов во флюиде. В области низких концентраций As, менее первых сотен ppm, в пирите месторождения Талатуй содержание Au не зависит от  $C(As)$  и составляет от десятых долей до 1 ppm, а при  $C(As) > n \times 100$  ppm содержания Au и As прямо коррелируют. В пирите месторождения Дарасун содержания Au и As коррелируют во всей области концентраций As, от первых сотен ppm до 1 мас. %. Такое поведение Au согласуется с результатами опытов: положительная корреляционная связь Au–As появляется, начиная с первых сотен ppm As.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Д.А. Чарееву за синтез троилита, А.В. Зотову за ценные замечания по рукописи статьи, А.А. Ширяеву за весьма полезное обсуждение результатов опытов. Химические анализы твердых фаз выполнены в ЦКП “ИГЕМ-Аналитика”, растворов — на кафедре геохимии Геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России № 075-15-2020-802.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Акинфиев Н.Н., Зотов А.В.* Термодинамическое описание водных компонентов системы Cu–Ag–Cu–S–O–H в диапазоне температур 0–600°C и 1–3000 бар // *Геохимия*. 2010. № 7. С. 761–767.

*Бортников Н.С., Кабри Л., Викентьев И.В., Тагиров Б.Р., Мак Мэйхон Г., Богданов Ю.А., Ставрова О.О.* Невидимое золото в сульфидах субмаринных колчеданных построек // *Геология руд. месторождений*. 2003. Т. 45. № 3. С. 228–240.

Геологическое строение Читинской области. Объяснительная записка к геологической карте масштаба 1 : 500 000. Ответственные редакторы И.Г. Рутштейн, Н.Н. Чабан. Комитет по геологии и использованию недр Читинской области. Чита, 1997. 239 с.

*Зотов А.В., Русинов В.Л.* Влияние кинетических факторов на условия образования пирита и марказита // *Очерки физико-химической петрологии*. Ред. В.А. Жариков, А.А. Маракушев, Л.Л. Перчук. Т. 1. М.: Наука, 1969. С. 54–61.

*Ковальчук Е.В., Тагиров Б.Р., Викентьев И.В., Чареев Д.А., Тюкова Е.Э., Никольский М.С., Борисовский С.Е., Бортников Н.С.* “Невидимое” золото в синтетических и природных кристаллах арсенопирита (Воронцовское месторождение, Северный Урал) // *Геология руд. месторождений*. 2019. Т. 61. № 5. С. 62–83.

*Ковальчук Е.В., Тюкова Е.Э., Борисовский С.Е., Викентьев И.В., Аристов В.В., Сидорова Н.В., Абрамова В.Д., Тагиров Б.Р.* “Невидимое” золото в пирите месторождений Воронцовское (Урал) и Павлик (Колыма) // В

сб. “Породо-, минерало- и рудообразование: достижения и перспективы исследований. Труды к 90-летию ИГЕМ РАН”. Электронный ресурс. М.: ИГЕМ РАН, 2020. С. 144–147.

*Ляхов Ю. В.* Температурная зональность Дарасунского месторождения // *Геология руд. месторождений*. 1975. № 2. С. 28–36.

*Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Зорина Л.Д., Куликова З.И., Матель Н.Л., Колпакова Н.Н., Ильина Г.Ф.* Генетические особенности золото-сульфидного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия) // *Геология руд. месторождений*. 2000. Т. 42. № 6. С. 526–548.

*Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Коваленкер В.А., Винокуров С.Ф., Зорина Л.Д., Чернова А.Д., Кряжев С.Г., Краснов А.Н., Горбачева С.А.* Золоторудное месторождение Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия): химический состав, распределение редких земель, изучение стабильных изотопов углерода и кислорода в карбонатах рудных жил // *Геология руд. месторождений*. 2010. № 2. С. 91–125.

*Прокофьев В. Ю., Зорина Л. Д., Коваленкер В. А., Акинфиев Н. Н., Бакшеев И. А., Краснов А. Н., Юргенсон Г. А., Трубкин Н. В.* Состав, условия формирования руд и генезис месторождения золота Талатуй (Восточное Забайкалье, Россия) // *Геология руд. месторождений*. 2007. Т. 49. № 1. С. 37–76.

*Сахарова М. С.* Стадийность процессов рудообразования и вопрос зональности на Дарасунском золоторудном месторождении // *Рудообразование и его связь с магматизмом*. Отв. ред. Ивенсен Ю. П. М.: Наука. 1972. С. 213–222.

*Тимофеевский Д. А.* Геология и минералогия Дарасунского золоторудного региона. Труды ЦНИГРИ, вып. 98. М. 1972. 260с.

*Фадеев В.В., Козеренко С.В.* Золото в процессах пиритообразования. Сообщение 1. Концентрирование золота в процессах пиритообразования // *Геохимия*. 1999. № 12. С. 1313–1322.

*Чернышев И. В., Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Чугаев А.В., Гольцман Ю.В., Лебедев В.А., Ларионова Ю.О., Зорина Л.Д.* Возраст гранодиорит-порфиоров и березитов Дарасунского золоторудного поля (Восточное Забайкалье, Россия) // *Геология руд. месторождений*. 2014. Т. 56. № 1. С. 3–18.

*Cabri L.J., Chryssoulis, S.L., De Villiers J.P.R., Laflamme J.H.G., Buseck P.R.* The 'nature of "invisible" gold in arsenopyrite // *Can. Mineral*. 1989. V. 27. P. 3–362.

*Cabri L.J., Chryssoulis S.L., Campbell J.L., and Teesdale W.J.* Comparison of in-situ gold analyses in arsenian pyrite // *J. Applied Geochemistry*. 1991. V. 6. P. 225–230.

*Cathelineau M., Boiron M.C., Holiger P., et al.* Gold arsenopyrite: crystal chemistry, location and state, physical and chemical conditions of deposition // *Econ. Geol. Mon.* 6. 1989. P. 328–341.

*Deditius A.P., Reich M., Kesler S.E., Utsunomiya S., Chryssoulis C.L., Walshe J., Ewing R.C.* The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2014. 140. P. 644–670.

*Driesner T.* The system H<sub>2</sub>O–NaCl. II. Correlations for molar volume, enthalpy, and isobaric heat capacity from 0

- to 1000°C, 1 to 5000 bar, and 0 to 1 XNaCl // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. 71. 4902–4919.
- Filimonova O., Trigub A., Nickolsky M., Kovalchuk E., Rovezzi M., Belogub E., Tagirov B.* X-ray absorption spectroscopy study of the chemistry of As and Au in arsenian pyrites // *Proc. of the 16<sup>th</sup> International Conference on “Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry” EMPG XVI.* June 17–21. 2018. Clermond-Ferrand, France. P. 63.
- Filimonova O.N., Tagirov B.R., Trigub A.L., Nickolsky M.S., Rovezzi M., Belogub E.V., Reukov V.L., Vikentyev I.V.* The state of Au and As in pyrite studied by X-ray absorption spectroscopy of natural minerals and synthetic phases // *Ore Geol. Rev.* 2020. 121. 103475. (doi:). <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103475>
- Filimonova O.N., Trigub A.L., Nickolsky M.S., Chareev D.A., Kvashnina K.O., Kovalchuk E.V., Vikentyev I.V., Reukov V.L., Tagirov B.R.* The state of platinum in pyrrhotite: X-ray absorption spectroscopy study and implications for the role of Fe sulphides as platinum carriers // *Mineral. Mag.* 2021. V. 85. P. 846–861.
- Genkin A.D., Bortnikov N.S., Cabri L. et al.* A multidisciplinary study of invisible gold in arsenopyrite from four mesothermal gold deposits in Siberia, Russian Federation // *Econ. Geol.* 1998. V. 93. P. 463–487.
- Large R.R., Maslennikov V.V.* Invisible Gold Paragenesis and Geochemistry in Pyrite from Orogenic and Sediment-Hosted Gold Deposits // *Minerals.* 2020. 10 (4). 339. <https://doi.org/10.3390/min10040339>
- Prokofiev V.Y., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Zorina L.D., Baksheev I.A., Grichuk D.V., Krasnov A.N., Selector S.L.* Vertical mineralogical-geochemical zoning of Mesozoic Transbaikalia fluid-magmatic gold systems // *Large igneous Provinces of Asia, Mantle Plumes and Metallogeny. Abstracts of the international symposium.* Novosibirsk, 2009. P. 251–254.
- Prokofiev V.Yu., Garofalo P.S., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Zorina L.D., Grichuk D.V., Selector S.L.* Fluid Inclusion Constraints on the Genesis of Gold in the Darasun District (Eastern Transbaikalia), Russia // *Econ. Geol.* 2010. V. 105. № 2. P. 395–416.
- Prokofiev V.Yu., Selector S.L.* Fluid inclusion evidence for barbotage and its role in gold deposition at the Darasun goldfield (eastern Transbaikalia, Russia) // *Cent. Eur. J. Geosci.* 2014. V. 6. № 2. P. 131–138.
- Reich M., Utsunomiya S., Kesler S., Wang L., Ewing R.C., and Becker U.* Thermal behavior of metal nanoparticles in geologic materials // *Geology.* 2006. 34. P. 1033–1036.
- Simon G., Kesler S.E., Chryssoulis S.* Geochemistry and textures of gold-bearing arsenian pyrite, Twin Creeks, Nevada: Implications for deposition of gold in Carlin-Type deposits // *Econ. Geol.* 1999. V. 94. P. 405–422.
- Trigub A.L., Tagirov B.R., Kvashnina K.O., Chareev D.A., Nickolsky M.S., Shiryayev A.A., Baranova N.N., Kovalchuk E.V. and Mokhov A.V.* X-ray spectroscopy study of the chemical state of “invisible” Au in synthetic minerals in the Fe–As–S system // *Am. Mineral.* 2017a. V. 102. P. 1057–1065.
- Trigub A.L., Tagirov B.R., Kvashnina K.O., Lafuerza S., Filimonova O.N., Nickolsky M.S.* Experimental determination of gold speciation in sulfide-rich hydrothermal fluids under a wide range of redox conditions // *Chemical Geology.* 2017b. 471. P. 52–64.
- Widler A.M., Seward T.M.* The adsorption of gold(I) hydro-sulphide complexes by iron sulphide surfaces // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2002. 66. P. 383–402.
- Wilson S.A., Ridley W.I., Koenig A.E.* Development of sulfide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2002. T. 17. № 4. C. 406–409.
- Wohlgenuth-Ueberwasser C.C., Ballhaus C., Berndt J., Stotter née Paliulionyte V., Meisel T.* Synthesis of PGE sulfide standards for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2007. 154. P. 607–617.

УДК 553.48:553.062;522.02

## ИСТОЧНИКИ И ЭВОЛЮЦИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СЕРЫ СУЛЬФИДОВ ХАРАЕЛАХСКОГО И ПЯСИНО-ВОЛОГОЧАНСКОГО ИНТРУЗИВОВ (НОРИЛЬСКИЙ РУДНЫЙ РАЙОН)

© 2022 г. А. А. Кетров<sup>a, \*</sup>, М. А. Юдовская<sup>b, c, \*\*</sup>, Ю. С. Шелухина<sup>d, e</sup>,  
Т. А. Веливецкая<sup>f</sup>, Р. С. Паламарчук<sup>g</sup>

<sup>a</sup>Норникель Технические Сервисы, Гражданский пр., 11, Санкт-Петербург, 195220 Россия

<sup>b</sup>Институт геологии рудных месторождений, минералогии, петрографии и геохимии РАН,  
Старомонетный пер., д. 35, Москва, 119017 Россия

<sup>c</sup>SIMERA, Университет Витватерсранд, г. Йоханнесбург, 2050 Южная Африка

<sup>d</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле,  
10-я линия Васильевского острова, 31-33, Санкт-Петербург, 199178 Россия

<sup>e</sup>Лаборатория изучения минерального сырья, 24-я линия Васильевского острова, 3-7,  
Санкт-Петербург, 199106 Россия

<sup>f</sup>Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, проспект 100-летия Владивостока, 159,  
Владивосток, 690022 Россия

<sup>g</sup>Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,  
Институт минералогии, Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия

\*e-mail: ketrova@nornik.ru

\*\*e-mail: myudov@gmail.com

Поступила в редакцию 08.09.2021 г.

После доработки 10.01.2022 г.

Принята к публикации 24.01.2022 г.

В статье обсуждается проблема источника серы сульфидов в промышленно-рудноносных интрузивах норильского типа и менее рудоносных (забалансовых) интрузивах зубовского типа норильского комплекса. Данные предыдущих исследований указывали на сравнительно гомогенный изотопный состав серы рудоносных интрузивов при общей ее обогащенности тяжелым изотопом <sup>34</sup>S, что рассматривалось как один из благоприятных поисковых критериев на богатое оруденение. На основе представительного объема новых данных по изотопному составу сульфидов Харалахского интрузива показано, что сульфидная жидкость вкрапленных и массивных руд испытала прогрессирующее обогащение изотопно-тяжелой серой в направлении от корневых-тыловых частей к фронту внедрения. Установленная тенденция не согласуется с моделями, предполагающими первичный изотопно-тяжелый состав серы в глубинном источнике. Рассматриваемая генетическая модель предполагает разложение сульфатов в ореоле интрузива и восстановление сульфатной серы углеводородами с последующей ассимиляцией магмами сероводородных газов. Данная модель служит как для выявления закономерностей распределения рудных тел в пределах месторождений, так и для разработки направлений дальнейших поисковых работ в регионе.

**Ключевые слова:** базит-ультрабазитовые интрузивы, PGE-Cu-Ni сульфидные руды, магматические сульфиды, Норильский рудный район, изотопный состав серы

DOI: 10.31857/S0016777022050057

### ВВЕДЕНИЕ

Изотопно-тяжелый состав серы сульфидов является одним из отличительных признаков, выделяющих промышленно-рудноносные интрузивы из ряда многочисленных слабооруденелых (забалансовых) и безрудных базит-гипербазитовых интрузивов Норильского региона. Проведенные ранее исследования (Годлевский, Гриненко, 1963; Виноградов, Гриненко, 1966; Горбачев, Гриненко, 1973;

Коваленкер и др., 1974; Grinenko, 1985; Naldrett et al., 1995; Li et al., 2003, 2009a, b; Ripley et al., 2003; 2010; Malitch et al., 2014; Изотопная геология ..., 2017; Рябов и др., 2018) показывают, что сера рудоносных интрузивов имеет изотопный состав, не характерный для сульфидов мантийного происхождения. Знание конкретных источников серы, места и времени ее вовлечения в рудный процесс имеет первостепенное значение для по-

нимания генезиса уникальных скоплений магматических сульфидов, что важно для прогнозной оценки слабоизученных объектов в Норильском районе.

Несмотря на то что гипотеза ассимиляции первичными магмами коровой (сульфатной, газовой или битумной) серы удовлетворительно согласуется с имеющимся фактическим материалом (Горбачев, Гриненко, 1973; Grinenko, 1985; Гриненко, 1987; Ripley et al., 2003; Iacono-Marziano et al., 2017; Barnes et al., 2020), в качестве альтернативных источников серы сульфидов рассматриваются породы ниже- и средне-корового резервуара (Криволицкая, 2014б; Yao, Mungall, 2021) или же поступление изначально изотопно-тяжелых сульфидов непосредственно из мантии (Likhachev, 1994; Лихачев, 2006, 2019; Криволицкая, 2014а).

Наши исследования были направлены на определение источников серы рудных сульфидов и изменчивости их вклада в ходе внедрения интрузивов. В данной работе мы объясняем полученные данные с помощью модели, которая предполагает восстановление сульфатной серы углеводородами с последующей ассимиляцией магмами сероводородных газов на примере промышленно-рудноносного Хараелахского интрузива и менее рудоносного Пясино-Вологодчанского интрузива, залегающих на одном стратиграфическом уровне. Мы показываем на большом числе данных (230 изотопных определений серы), что сульфидная жидкость промышленно-рудноносного интрузива испытала прогрессирующее обогащение изотопно-тяжелой серой в направлении от корневых-тыловых частей к фронту внедрения. Выявленные закономерности подтверждают правомерность нашей модели, которая служит как для выявления закономерностей распределения рудных тел в пределах месторождений, так и для разработки направлений дальнейших поисковых работ в регионе.

## ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РЕГИОНА И ИЗУЧЕННЫХ ИНТРУЗИВОВ

Норильский район расположен на северо-западе Сибирской платформы в центре одноименной трапповой провинции. Для района характерны наиболее мощные разрезы туфолавова толщи (до 3.5 км в центре Хараелахской мульды) и преимущественно лавовый тип разреза (Радько, 2016).

Траппы северо-запада Сибирской платформы согласно залегают на континентальных терригенных, угленосных отложениях тунгусской серии (C<sub>2</sub>–P<sub>3</sub>). На современном эрозионном срезе также обнажаются подстилающие осадочные отложения кембрия–девона, представленные терри-

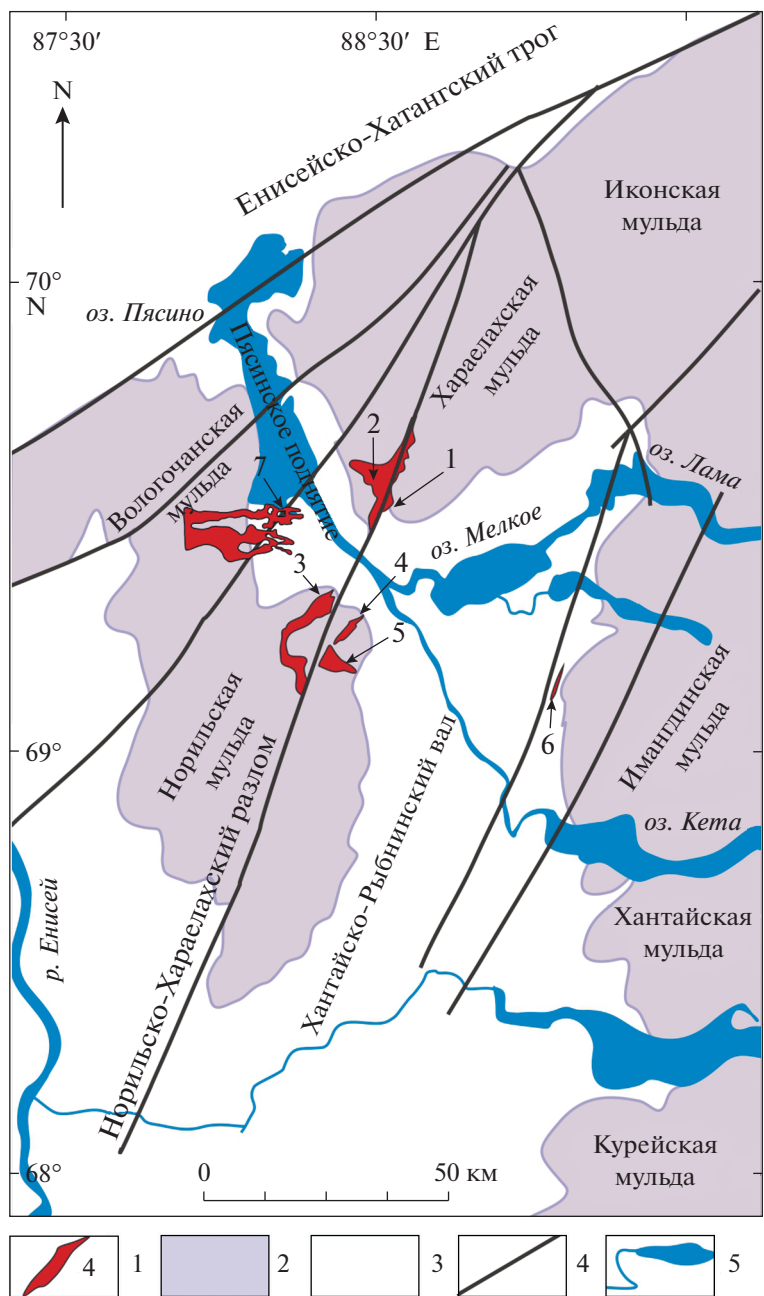
генными породами, известняками и эвапоритовыми толщами, богатыми прослоями ангидрита и солей (Радько, 2016). Интрузивные образования, представленные хонолитами, силлами, дайками и телами неправильной формы, имеют основной-ультраосновной состав, в различной степени дифференцированы и локализованы в разрезе от нижней части осадочного чехла до верхней части туфо-лавова толщи. Они подразделяются на комплексы соответственно их внутреннему строению, вещественному составу и горизонтам локализации: ергалахский, пясинский, гудчихинский, огонерский, фокинский, норильский, моронговский, далдыканский, и авамский (Рябов и др., 2000). В норильском комплексе выделяются собственно норильский тип, объединяющий интрузивы с промышленным оруденением, а также нижнеталнахский, зубовский и круглогорский типы с непромышленной минерализацией.

**Талнахский рудный узел** расположен на юго-западе Хараелахской мульды и приурочен к поперечному сочленению Норильско-Хараелахского разлома с Пясинским куполовидным поднятием (фиг. 1). К Пясинскому поднятию приурочены все промышленные месторождения и наиболее крупные рудопроявления Норильского района (Дюжиков и др., 1988; Рябов и др., 2000; Радько, 2016).

**Хараелахский интрузив**, локализован западнее Норильско-Хараелахского разлома в пределах Талнахского узла, в плане имеет форму треугольника с округленными вершинами-выступами, с одной относительно ровной (восточной) и двумя вогнутыми (северо-западной и юго-западной) сторонами (фиг. 2). Длина основания этого “треугольника” вдоль Норильско-Хараелахского разлома составляет 14 км при общей протяженности тела от восточной границы до окончания западного (Хараелахского) выступа около 8 км. Восточная граница интрузива контролируется Главным швом Норильско-Хараелахского разлома, хотя граница может удаляться от Главного шва, как в западном (до 800 м), так и в восточном направлении (до 300 м).

Хараелахский интрузив полого погружается в северо-восточном направлении к центру одноименной мульды. Наиболее глубинная (корневая) часть интрузива залегают в отложениях курейской свиты нижнего девона, а его фронтальные части воздымаются до мантуровской свиты среднего девона. Интрузив является “вставленным” по отношению к вмещающим породам, т.е. не раздвигает, а как бы замещает их, либо заполняет “пустоты” в них (Урванцев, 1972). Мощность интрузива в его центральной части обычно составляет 50–150 м.

Во внутреннем строении интрузива выделяют три серии пород (Дюжиков и др., 1988; Czamanske et

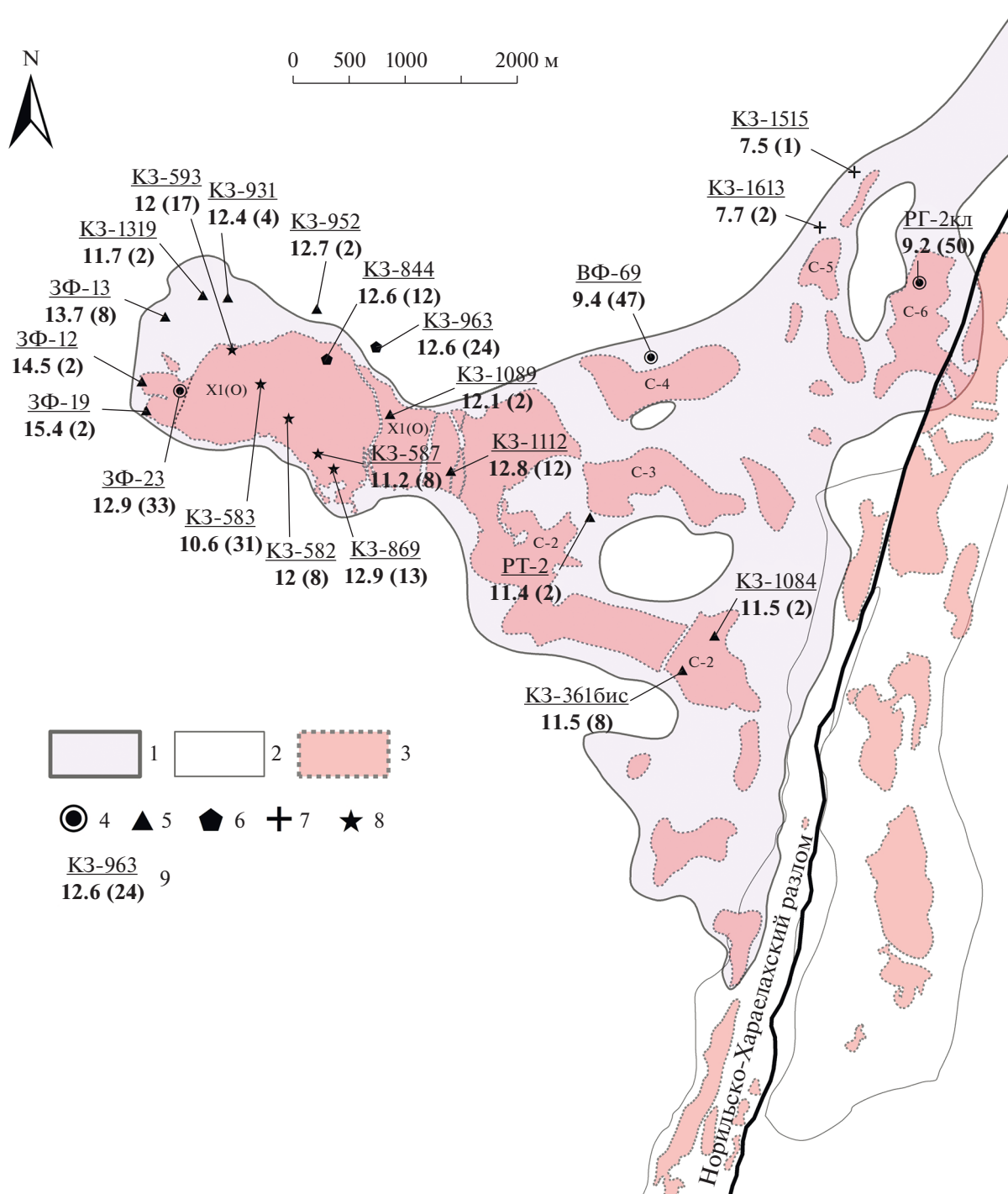


**Фиг. 1.** Схема размещения дифференцированных гипербазит-базитовых интрузивов в Норильском районе. 1 – дифференцированные гипербазит-базитовые интрузивы: Талнахский (1), Хараелахский (2), Норильск-1 (3), Норильск-2 (4), Черногорский (5), Имангдинский (6), Пясино-Вологодчанский (7); 2 – вулканические породы траппов; 3 – терригенные отложения; 4 – разломы; 5 – реки и озера.

al., 1995; Туровцев, 2002): 1) верхняя серия (контактовые габбро-долериты, эруптивные брекчии, такситовые оливиновые габбро-долериты и лейкогаббро); 2) основная дифференцированная серия (от пикритовых габбро-долеритов до габбродиоритов); 3) нижняя серия (такситовые оливиновые и контактовые габбро-долериты).

Принятая схема строения интрузива несколько условна, т.к. в полном составе перечисленные

дифференциаты встречаются редко, и последовательность их залегания в разрезе может быть нарушена, что отмечалось ранее (Туровцев, 2002; Рябов и др., 2000; Радько, 2016). Контактные габбро-долериты часто изменены метасоматическими процессами либо вообще отсутствуют. При отсутствии контактовых габбро-долеритов краевые части интрузива сложены лейкогаббро, такситовыми габбро-долеритами либо гибридно-ме-



**Фиг. 2.** Проекция Хараелахского и Талнахского интрузивов на горизонтальную плоскость. 1 – площадь распространения Хараелахского интрузива, 2 – площадь распространения Талнахского интрузива, 3 – площадь распространения богатых руд; 4–8 – скважины и их номера: 4 – изученные нами, 5 – Изотопная геология..., 2017, 6 – Malitch et al., 2014, 7 – Шадрин и др., 1986, 8 – Горбачев, Гриненко, 1973, 9 – в числителе номер скважины, в знаменателе среднее значение  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов вкрапленных и богатых руд, в скобках количество анализов.

тасоматическими породами, в последнем случае контакты интрузива с вмещающими породами установить сложно, так как метасоматиты развиваются по породам и экзо-, и эндоконтакта. Горизонты крупнозернистых лейкогаббро и такси-

товых габбро-долеритов распространены фрагментарно, их мощность изменяется от 0 до 35 метров. Горизонты оливин-содержащих и оливиновых габбро-долеритов основной серии слагают до 50% от общей мощности интрузива, но в некото-

рых случаях могут отсутствовать. Такситовые габбро-долериты, а также лейкогаббро верхней серии нередко включают в себя интервалы пикритовых габбро-долеритов и, наоборот, горизонты пикритовых габбро-долеритов содержат в себе автолиты лейкогаббро.

В настоящей работе используется номенклатура пород, принятая в литературе по норильским месторождениям (Дюжиков и др., 1988; Naldrett et al., 1992; Czamanske et al., 1995) и не вполне согласующаяся с международной классификацией (Малич и др., 2018). Интрузивные породы традиционно рассматриваются как габбро-долериты (40–70% плагиоклаза и 30–60% клинопироксена), а не габбро, чтобы подчеркнуть эвгедральность офитового плагиоклаза по отношению к клинопироксену и близость текстур (и соответственно порядка кристаллизации минералов) в субвулканических интрузивах и вмещающих базальтах. Такситовые габбро-долериты характеризуются крайне гетерогенной текстурой с участками, в различной степени обогащенными плагиоклазом (до 90 об. %) относительно темноцветных минералов и изменчивым размером их зерен от тонкозернистых до пегматоидных разновидностей. Пикритовые габбро-долериты отличаются высоким содержанием оливина (20–60 об. %), но вместе с тем содержат значительное количество кумулюсного плагиоклаза (до 50% в сегрегациях) наряду с интеркумулясным клинопироксеном (15–30%). Лейкогаббро (до 95% плагиоклаза) выделяется своей крупнозернистой структурой, сложенной идиоморфными таблицами плагиоклаза, тогда как габбродиорит сложен преимущественно крупнозернистым офитовым плагиоклазом (40–70%) в “призматически-зернистом” сростании с клинопироксеном и может быть обогащен кварцем (до 10%) и магнетитом (до 20%).

Фронтальная часть Хараелахского интрузива характеризуется сложным геологическим строением с расщеплением интрузива на несколько отдельных тел, большинство из которых слабо дифференцированы и могут быть целиком представлены как безоливиновыми габбро-долеритами, так и пикритовыми, такситовыми габбро-долеритами или лейкогаббро. Залежи массивных руд Хараелахского интрузива приурочены к его нижнему контакту, вписываясь в очертания интрузива и простираясь на несколько километров при мощности, достигающей 45 м. Вкрапленные руды сосредоточены в пикритовых и такситовых габбро-долеритах нижней серии. Кроме того, на западном фланге интрузива сплошные сульфидные руды интродуцированы в породы верхнего экзоконтакта, где они образуют тела сложной морфологии, сложенные сплошными, брекчиевидными и густовкрапленными так называемыми медистыми рудами. Подобные же медистые руды проявлены также в

нижнем экзоконтакте на восточном фланге и во фронтальных частях интрузива.

**Пясино-Вологочанский** интрузив выявлен в 1968–1970 гг., в нижнем течении рек Вологочан и Амбарная при проведении геологической съемки масштаба 1 : 50000 силами Амбарнинской партии Норильской комплексной геологоразведочной экспедиции (Лосев и др., 1970ф<sup>1</sup>). В 2000–2006 гг. в результате детальной разведки были подсчитаны запасы вкрапленных ЭПГ-Cu-Ni руд западной части интрузива. В 2014–2019 гг. проведены поисковые работы в восточной части интрузива, в результате которых уточнена морфология и геологическое строение массива, а также обнаружены залежи вкрапленных руд.

В структурном плане интрузив приурочен к восточному борту Вологочанской мульды (фиг. 1) и локализован в отложениях среднего–нижнего девона. Интрузив состоит из трех лентообразных ветвей — Южно-Пясинской, Вологочанской и Южно-Вологочанской. Максимальная мощность интрузива составляет 280 м в восточной части, где он выходит под четвертичные отложения. Интрузив был прослежен бурением в западном направлении на протяжении 19 км до глубины 1520 м с сохранением средне-нижнедевонского горизонта локализации и характера оруденения (Матвеев и др., 2006ф, Лапковский и др., 2019ф).

Во внутреннем строении интрузива выделяются три серии пород (Служеникин, Криволуцкая, 2015). Верхняя габбровая серия мощностью 20–30 м сложена контактными габбро-долеритами, гибридными норитами и габброноритами, габбродиоритами, гранодиоритами, сиенито-диоритами, безоливиновыми до оливинсодержащих габбро-долеритами с линзами такситовых. Основная дифференцированная серия мощностью 200–220 м объединяет безоливиновые, оливин-содержащие, оливиновые, пикритовые габбро-долериты, а также троктолиты. Нижняя габбровая серия мощностью 15–20 м содержит контактовые габбро-долериты, оливин-содержащие и оливиновые такситовидные габбро-долериты, а также габбронориты.

Как видно из описания внутреннего строения интрузива, в его разрезе отсутствует лейкогаббро, а вместо такситовых присутствуют “такситовидные” габбро-долериты, существенно отличающиеся от типичных такситовых пород рудоносных интрузивов. Для этих пород ведущей структурой является пойкилоофитовая, а их такситовидное строение определяет невыдержанная размерность ойокристов клинопироксена и хадакристов плагиоклаза. В типичных же такситовых габбро-долеритах преобладающими являются габб-

<sup>1</sup> Здесь и далее буквой “ф” помечены неопубликованные фондовые материалы и производственные отчеты. Список фондовой литературы прилагается.

ро-офитовая и габбровая структуры с резко выраженной изменчивостью не только размерности, но и минерального состава (Служеникин, Криволицкая, 2015).

В результате поисковых работ (Матвеев и др., 2006ф, Лапковский и др., 2019ф), проведенных в пределах Пясино-Вологочанского интрузива, выяснилось, что в нем, в отличие от интрузивов норильского типа с массивными рудами, отсутствует зональность в распределении оруденения, при которой наиболее рудоносной является прифронтальная часть массива. В наиболее изученной к настоящему времени Южно-Пясинской ветви рудная зона образует вытянутую согласно общему простиранию интрузива залежь вкрапленных руд, параметры которой достаточно выдержаны по удлинению интрузива. Сульфидное пентландит-халькопирит-пирротинное вкрапленное оруденение образует тело мощностью до 50 м, локализованное в троктолитах, пикритовых, оливиновых и такситовидных габбро-долеритах в нижних частях интрузива. На основании вышеперечисленных характеристик интрузив отнесен к зубовскому типу норильского комплекса.

## ИСТОРИЯ ИЗУЧЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СЕРЫ В ИНТРУЗИВАХ НОРИЛЬСКОГО И ЗУБОВСКОГО ТИПОВ

### *Интрузивы норильского типа*

Хараелахский интрузив содержит наибольшие запасы сульфидных руд в пределах Октябрьского месторождения, и эти сульфиды имеют наиболее тяжелый изотопный состав серы из всех норильских месторождений и рудопроявлений со средними значениями, оцененными как  $12.0 \pm 0.4\text{‰}$  ( $n = 40$ ) (Grinenko, 1985),  $12.66 \pm 0.49\text{‰}$  ( $n = 29$ ) (Malitch et al., 2014) и  $12.45\text{‰}$  ( $n = 59$ ) (Изотопная геология ..., 2017). Локализация интрузива в осадочных породах девона, насыщенных прослоями ангидрита/гипса, а также свидетельства реакционных соотношений с вмещающими породами используются в качестве аргумента в пользу ассимиляции первичными магмами коровой (сульфатной, газовой или битумной) серы. Два других рудоносных интрузива (Талнахский и Норильск-1) залегают последовательно стратиграфически выше по разрезу над эвапоритовой толщей и характеризуются прогрессирующим уменьшением запасов массивных руд и облегчением изотопного состава серы сульфидов. По данным (Grinenko, 1985), значение  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов Талнахского интрузива в среднем составляет  $10.8 \pm 1.2\text{‰}$  ( $n = 9$ ), а интрузива Норильск-1 –  $8.20 \pm 0.4\text{‰}$  ( $n = 33$ ). По данным (Malitch et al., 2014), значение  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов Талнахского интрузива в среднем составляет  $10.92 \pm 0.62\text{‰}$  ( $n = 80$ ), а интрузива Норильск-1 –  $9.20 \pm 1.82\text{‰}$  ( $n = 9$ ), что близко к зна-

чениям, приведенным в монографии ВСЕГЕИ (Изотопная геология ..., 2017). Все исследователи также отмечают, что для рудоносных интрузивов характерны однородность величин  $\delta^{34}\text{S}$  во вкрапленных и массивных сульфидных рудах и отсутствие корреляции между содержанием серы в породах и ее изотопным составом (Grinenko, 1985).

На ранних этапах исследования Хараелахского интрузива (Горбачев, Гриненко, 1973) были изучены образцы сульфидов из 5 скважин (фиг. 2), вскрывших интрузивные разрезы с вкрапленным и богатым оруденением в пределах Хараелахской основной залежи. Было установлено, что изотопный состав серы сульфидов вкрапленных и массивных руд гомогенен  $\delta^{34}\text{S} = 11.6 \pm 0.3\text{‰}$  ( $n = 162$ ) и максимально приближен к таковому осадочного ангидрита. Кроме того, было отмечено, что по площади месторождения отсутствуют закономерные вариации отношений изотопов серы в зависимости от глубины залегания интрузива. В работе И.А. Зотова (Зотов, 1979) на основе этих же данных предполагалось утяжеление изотопного состава серы сульфидов в направлении гипотетического погружения интрузива с запада на восток, объясняемое участием трансмагматических глубинных флюидов с преобладающими восстановленными формами серы, обогащенными изотопом  $^{32}\text{S}$ . Необходимо отметить, что вся изученная (Горбачев, Гриненко, 1973) часть Хараелахского интрузива является в целом близко залегающей к поверхности (фиг. 2) и выделение в ее пределах западной фронтальной и восточной тыловой зон неправомерно, так как в северо-восточном направлении тело интрузива с вкрапленными и богатыми рудами прослежено еще не менее чем на 7 км по погружению.

Позднее коллективом ВСЕГЕИ (Изотопная геология ..., 2017) были изучены образцы из 12 скважин, пробуренных в пределах Хараелахской основной залежи, и две скважины, вскрывшие Северную-2 залежь массивных руд по погружению (фиг. 2). В результате исследований четких закономерностей в распределении изотопного состава серы по разрезу интрузива не выявлено, хотя было предположено, что с северо-запада интрузива на юго-восток значение  $\delta^{34}\text{S}$  в сульфидах несколько убывает (от 12.8 до 11.5‰).

Охваченные этими исследованиями разрезы интрузива были локализованы в интервале глубин от 500 м (скважины ЗФ) до 1100 м (скважины КЗ-1112 и КЗ-361бис) и не включали его корневые части (фиг. 2). Глубокозалегающие части интрузива, в частности залежи массивных руд Северная-4, Северная-5 и Северная-6, локализованные на глубинах свыше 1700 м, не были изучены. Единичные анализы сульфидов из глубокозалегающих частей Хараелахского интрузива в скважинах КЗ-1515 и КЗ-1613 (фиг. 2) показали, что изотоп-



ный состав серы сульфидов вкрапленных руд, залегающих на глубинах свыше 1900 м, значительно отличается от таковых из фронтальной части Хараелахского интрузива и составляет 7.6‰  $\delta^{34}\text{S}$  ( $n = 3$ ) (Шадрин и др., 1986ф), что позволило авторам отчета предположить тренд облегчения изотопного состава серы по погружению интрузива к его корневой зоне (Шадрин и др., 1986ф).

Изотопное равновесие не достигается в сростаниях ангидрита и сульфидов в рудах Хараелахского интрузива (Li et al., 2009b; Ripley et al., 2010), при этом широкие вариации состава свойственны как ангидриту (18.8–22.8‰), так и сульфидам (9.3–13.2‰). Данные свидетельствуют о важной роли низкотемпературного изотопного переуравновешивания на постмагматическом гидротермальном этапе.

#### *Интрузивы зубовского типа*

Слаборудоносные интрузивы зубовского типа (Пясино-Вологочанский и Зуб-Маркшейдерский) локализованы на том же стратиграфическом уровне, что и Хараелахский интрузив, но не содержат залежей массивных руд и в целом минерализованы в гораздо меньшей степени по сравнению с интрузивами норильского типа. Вкрапленные сульфиды Зуб-Маркшейдерского интрузива характеризуются пониженными значениями  $\delta^{34}\text{S}$  в диапазоне от –2.4 до 5.7‰ при среднем значении 1.3‰ ( $n = 20$ ) и среднеквадратичном отклонении (СКВО) 2.3‰ (Служеникин и др., 2020), при этом повышенные значения  $\delta^{34}\text{S}$  характерны для вторичного пирита.

Сульфиды Пясино-Вологочанского интрузива характеризуются также широким диапазоном значений  $\delta^{34}\text{S}$ , варьирующих от 0 до 8.5‰ (Гриненко, 1987). Гриненко (1987) приводит данные по вариациям изотопного состава и содержанию серы в разрезе скважины АС-3 (Южно-Пяси́нская ветвь интрузива), согласно которым сульфиды центральных частей магматического тела имеют устойчиво пониженные значения  $\delta^{34}\text{S}$  от 0 до 5‰ (в среднем 2.6‰,  $n = 13$ ), а сульфиды эндоконтактных зон содержат более изотопно-тяжелую серу со средними значениями в верхней зоне – 8.5‰, а в нижней зоне – 8‰. Кроме того, в слаборудоносных интрузивах зубовского типа отмечена прямая корреляция между величиной  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов и содержанием серы в породе (Гриненко, Степанов, 1985; Гриненко, 1987). Данная зависимость указывает на то, что причиной увеличения содержаний серы являлась добавка коровой серы, обогащенной тяжелым изотопом (Гриненко, 1987).

Позднее изотопный состав серы сульфидов Пясино-Вологочанского интрузива был изучен по двум скважинам, одна из которых вскрыла Во-

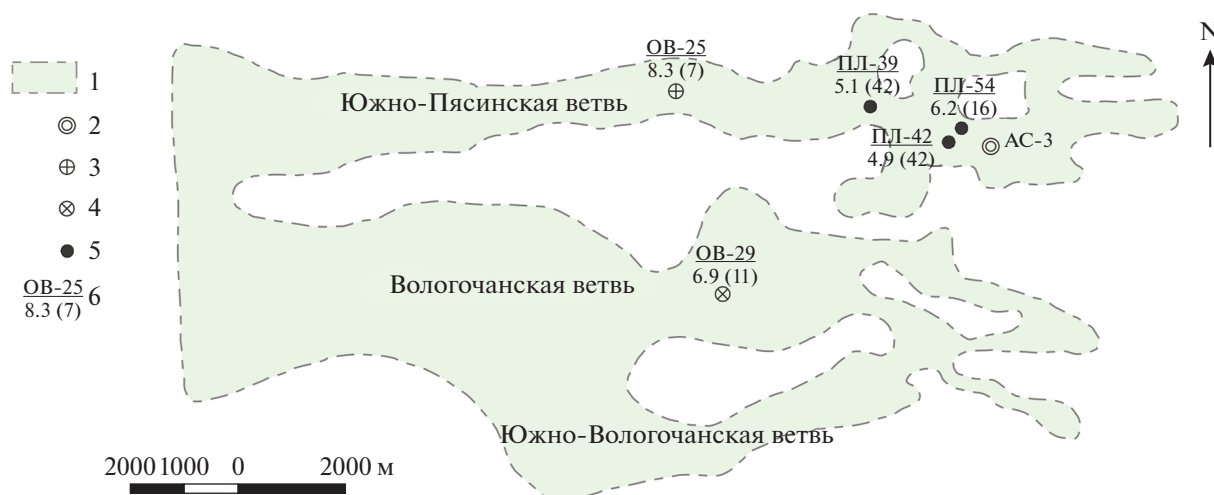
логочанскую (скважина ОВ-29) (Malitch et al., 2014), а другая Южно-Пяси́нскую (скважина ОВ-25) (Изотопная геология ..., 2017) ветви интрузива (фиг. 3). По разрезу ОВ-29 изотопный состав серы сульфидов варьирует от 5.1 до 8.5‰, в среднем составляя  $6.9 \pm 0.8\%$  ( $n = 11$ ). По разрезу скважины ОВ-25 изотопный состав серы сульфидов характеризуется значениями от 4.3 до 10.5‰, в среднем составляя 8.3‰ ( $n = 7$ ). Дополнительные исследования по скв. НВ-12 показали значения от 6.2 до 9.0‰ ( $n = 4$ ), укладывающиеся в тот же диапазон (Служеникин и др., 2020). Все эти данные позволили авторам сделать два важных вывода: (i) взаимодействие сульфидосодержащей магмы с вмещающими породами может происходить в долгоживущей промежуточной камере задолго до внедрения интрузива и (ii) вмещающие породы, непосредственно контактирующие с интрузивом, практически не влияют на сульфидную минерализацию. Таким образом, сульфидное оруденение интрузивов зубовского типа характеризуется гетерогенным изотопным составом серы и в целом меньшей долей “коровой” серы по сравнению с интрузивами норильского типа. Диапазон изотопного состава серы сульфидов слаборудоносных интрузивов весьма близок к таковому базальтов Норильского района, которые показывают значения от –4.5 до 8.7‰ (Ripley et al., 2003). При этом большинство значений для базальтов попадают в интервал от 0 до 4 (Ripley et al., 2003), а наблюдаемое обогащение тяжелым изотопом по сравнению с мантийными составами могло быть достигнуто путем ассимиляции не более чем 0.5% верхнекоровых сульфатов, обогащенных тяжелым изотопом до 33‰  $\delta^{34}\text{S}$  (Рябов и др., 2018).

Краткий обзор показывает, что высокая гомогенность значений  $\delta^{34}\text{S}$  в рудоносных интрузивах рассматривается как признанный факт и считается одним из благоприятных поисковых признаков крупномасштабного оруденения. В нашей статье, опираясь на новые данные по глубокозалегающим корневым частям Хараелахского интрузива, мы впервые показываем фациальную изменчивость изотопного состава серы по ходу внедрения интрузива и обсуждаем те ограничения, которые она накладывает на модели рудообразования.

#### ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объектов исследований выбраны: 1) скважины, вскрывшие глубокозалегающие части Хараелахского интрузива (фиг. 2); 2) скважины из восточной части Южно-Пяси́нской ветви Пясино-Вологочанского интрузива (фиг. 3).

Петрографические и минераграфические исследования (145 шлифов и 81 аншлиф) были вы-



**Фиг. 3.** Проекция Пясино-Вологочанского интрузива на горизонтальную плоскость. 1 – площадь распространения Пясино-Вологочанского интрузива; 2–5 – скважины и их номера: 2 – Гриненко, 1987, 3 – Изотопная геология ..., 2017, 4 – Malitch et al., 2014, 5 – изученные нами, 6 – в числителе номер скважины, в знаменателе среднее значение  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов вкрапленных руд, в скобках количество анализов.

полнены с применением поляризационных микроскопов Альтами ПОЛАР-3 и Olympus BX53 с системой захвата изображений. Электронно-микроскопические исследования были выполнены на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6510LA с энергодисперсионным спектрометром (Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, аналитик О.Л. Галанкина) при ускоряющем напряжении 10–15 кВ и токе 10–20 нА. Расчет содержаний элементов проводился методом ZAF коррекции, эталонами служили чистые металлы, сульфиды, оксиды элементов.

Определение изотопного состава серы в сульфиде осуществлялось путем лазерного пробоотбора из сростаний сульфидов в эпоксидных шашках, с последующим измерением изотопного отношения  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  с использованием мультиколлекторного масс-спектрометра ThermoFisherMAT-253 и программы IsodatAcquisition в лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН (Ignatiev et al., 2018; Velivetskaya et al., 2019). При воздействии фемтосекундным ультрафиолетовым лазерным излучением (NewWaveResearch) на образец формировалась аэрозоль, из которой сульфидная сера в потоке гелия переводилась в газ  $\text{SF}_6$  через реакцию сульфидов с  $\text{BrF}_5$  при проходе через нагреваемый реактор. Чашки Фарадея мультиколлектора позволяют синхронное измерение масс 127 ( $^{32}\text{SF}_5^+$ ), 128 ( $^{33}\text{SF}_5^+$ ) и 129 ( $^{34}\text{SF}_5^+$ ). Во время измерений (700 с) сигнал образца сравнивался со стандартным сигналом  $\text{SF}_6$  газа, который подавался в автоматическом режиме как 4 импульса перед и 3 импульса после анализа образца. Частота лазера составляла 100 Гц, диаметр пучка – 100 мкм, глубина кратера в среднем была около 40 мкм.

Результаты представлены как значения  $\delta^{34}\text{S}$  относительно стандарта V-CDT  $\delta\text{S}^{34}\text{S}_{\text{обр}} = \frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{обр}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{стд}}} - 1$ . Для лабораторного  $\text{SF}_6$  стандарта было принято значение  $+17.45\%$   $\delta^{34}\text{S}$ , заверенное относительно стандартов IAEA-S-1, IAEA-S-2, IAEA-S-3 и NBS-123. Точность анализов  $\delta^{34}\text{S}$  составляла  $\pm 0.20\%$  ( $2\sigma$ ). Всего было выполнено 230 локальных определений изотопных отношений серы сульфидов (табл. 1 и 2).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты исследований приведены в табл. 1 и 2 и показаны на фиг. 4–7. Как видно из данных фигур, изотопный состав серы Хараелахского и Пясино-Вологочанского интрузивов отличается как по величинам  $\delta^{34}\text{S}$ , так и по характеру их вариаций в разрезе и по простиранию.

### *Изотопный состав серы Хараелахского интрузива в его корневой и фронтальной частях*

Наиболее глубокий разрез Хараелахского интрузива изучен по скважине РГ-2кл. Интрузив подсечен бурением в интервале 1767.3–1888.9 м в отложениях разведочинской–курейской свит девона, а в интервале 1854.3–1881.1 м, непосредственно в теле интрузива, локализована залежь Северная 6 с массивными пентландит-халькопирит-пирротинными рудами.

В разрезе интрузива (фиг. 4а) установлены следующие типы пород, сверху вниз: лейкогаббро, габбро-долериты оливин-содержащие, оливиновые и пикритовые, троктолиты, такситовидные оливин-содержащие и оливиновые габбро-доле-

**Таблица 1.** Изотопный состав и содержание серы в породах Хараелахского интрузива. Номер образца включает номер скважины и глубину отбора в метрах

№	Образец и тип руды	Минерал	$\delta^{34}\text{S}$ , ‰	S, %
1	ЗФ-23/489 вкрапленная	Пирротин	14.8	2.12
2		Халькопирит	14.7	
3		Пентландит	19.6	
4	ЗФ-23/491.5 вкрапленная	Пирит	15.8	1.41
5		Пирит	16.3	
6		Халькопирит	14.6	
7		Пирротин	14.4	
8	ЗФ-23/497.3 вкрапленная	Пирротин	13.5	3.12
9		Халькопирит	13.6	
10	ЗФ-23/499.8 вкрапленная	Пирротин	14.3	2.45
11		Халькопирит	14.1	
12		Пентландит	12.7	
13	ЗФ-23/519.8 густовкрапленная	Пентландит	13.1	>10
14		Пирротин	14.4	
15		Халькопирит	14.4	
16	ЗФ-23/529.1 вкрапленная	Пирит	14.8	0.19
17		Пирит	14.9	
18	ЗФ-23/538.8 вкрапленная	Пирит	13.8	1.53
19		Пирротин	12.9	
20		Пирит	13.7	
21		Халькопирит	13	
22	ЗФ-23/553.6 вкрапленная	Халькопирит	13	0.55
23		Пирит	14.8	
24	ЗФ-23/558.7 густовкрапленная	Пентландит	11	8.5
25		Халькопирит	12.4	
26		Пирротин	12	
27	ЗФ-23/564.6 вкрапленная	Пирротин	3	0.67
28		Халькопирит	3	
29	ЗФ-23/566.2 вкрапленная	Халькопирит	7.1	2.41
30		Пирит	7.7	
31	ЗФ-23/571.4 вкрапленная	Пирит	13.6	0.96
32		Халькопирит	12.4	
33		Пирротин	12.1	
34	ВФ-69/1693.2 вкрапленная	Пирит	11.8	0.51
35	ВФ-69/1701.5 вкрапленная	Халькопирит	7.9	0.26
36		Пирит1	9.6	
37		Пирит2	9.5	
38	ВФ-69/1708.6 вкрапленная	Халькопирит	8.5	0.21
39		Пирит2	9.8	
40		Пирит1	10.4	
41	ВФ-69/1716.7 вкрапленная	Пирит	9	1.23
42		Миллерит	7	
43		Халькопирит	8	
44	ВФ-69/1735.6 вкрапленная	Пентландит	8.5	0.72
45		Троилит	9.8	
46		Халькопирит	10.1	

Таблица 1. Продолжение

№	Образец и тип руды	Минерал	$\delta^{34}\text{S}$ , ‰	S, %
47	ВФ-69/1737.6 вкрапленная	Мойхукит	8.6	0.45
48		Сугакиит	9.2	
49		Троилит	9.4	
50	ВФ-69/1742.4 вкрапленная	Пентландит	9	1.46
51		Мойхукит	10.2	
52		Троилит	10.7	
53	ВФ-69/1745.4 вкрапленная	Пентландит	9	4.65
54		Халькопирит	10.4	
55		Пирротин	10	
56	ВФ-69/1746.5 вкрапленная	Пентландит	9.2	0.9
57		Пирротин	10.1	
58		Халькопирит	9.9	
59	ВФ-69/1748.5 вкрапленная	Троилит	7	0.32
60		Халькопирит	6.9	
61	ВФ-69/1752.6 вкрапленная	Халькопирит	10.8	2.53
62		Пирротин	11	
63	ВФ-69/1757.5 вкрапленная	Пентландит	9.2	3.18
64		Пирротин	10.6	
65		Халькопирит	10.7	
66	ВФ-69/1762.3 вкрапленная	Пирротин	11	1.9
67		Халькопирит	11.2	
68		Пентландит	10.1	
69	ВФ-69/1770.4 вкрапленная	Халькопирит	7.4	0.66
70		Пирротин	6.8	
71		Пентландит	5.2	
72	ВФ-69/1779.9 вкрапленная	Халькозин	8.7	0.75
73		Борнит1	9.4	
74		Борнит2	9.4	
75	ВФ-69/1785.9 массивная	Пентландит	9.3	—
76		Мойхукит	10.7	
77	ВФ-69/1786.3 массивная	Пентландит	9.1	—
78		Мойхукит	10.7	
79	ВФ-69/1786.5 массивная	Пентландит	9.4	—
80		Халькопирит	10.7	
81	РГ-2кл/1770 вкрапленная	Халькопирит	4.2	0.48
82		Пирит	4.9	
83		Пирит	6.4	
84	РГ-2кл/1771 вкрапленная	Пирротин	10.5	0.3
85		Пентландит	9.4	
86		Кубанит	10.5	
87		Халькопирит	10.8	
88	РГ-2кл/1778.6 вкрапленная	Пентландит	7.2	0.92
89		Троилит	8.4	
90		Пентландит	7	
91		Халькопирит	8.6	
92	РГ-2кл/1781.8 вкрапленная	Пентландит	6.6	0.17

Таблица 1. Окончание

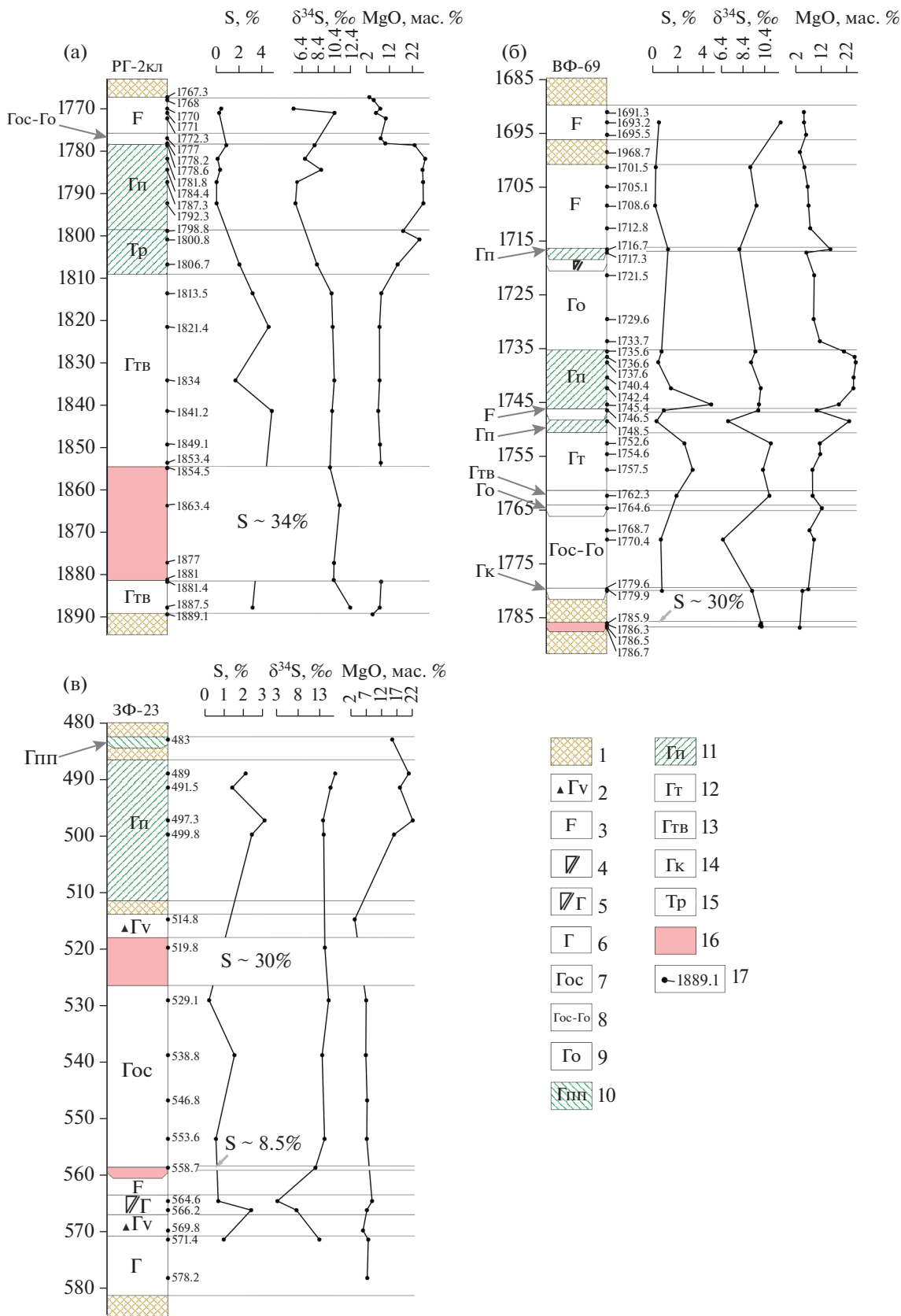
№	Образец и тип руды	Минерал	$\delta^{34}\text{S}$ , ‰	S, %
93	РГ-2кл/1784.4 вкрапленная	Троилит	8.9	0.38
94		Пентландит	8.1	
95		Кубанит	8.8	
96		Халькопирит	8.7	
97	РГ-2кл/1787.3 вкрапленная	Троилит	5.6	0.08
98	РГ-2кл/1792.3 вкрапленная	Кубанит	5.6	0.08
99		Борнит	5.2	
100	РГ-2кл/1806.7 вкрапленная	Троилит	8.1	2.04
101		Халькопирит	7.9	
102		Петнландит	8.3	
103	РГ-2кл/1813.5 вкрапленная	Троилит	10.2	3.17
104		Пентландит	9.2	
105		Кубанит	10.4	
106	РГ-2кл/1821.4 вкрапленная	Халькопирит	10.4	4.55
107		Пентландит	9.4	
108		Кубанит	10.4	
109	РГ-2кл/1834 вкрапленная	Троилит	10.7	1.7
110		Пентландит	9.3	
111		Кубанит	10.5	
112		Халькопирит	10.6	
113	РГ-2кл/1841.2 вкрапленная	Пентландит	9.2	4.82
114		Пирротин	10.4	
115		Халькопирит	10.4	
116	РГ-2кл/1854.5 массивная	Пирротин	10	—
117		Пентландит	8.9	
118		Халькопирит	10.3	
119	РГ-2кл/1863.4 массивная	Пентландит	10.2	—
120		Пирротин	10.9	
121		Халькопирит	11.7	
122	РГ-2кл/1877 массивная	Пентландит	9.4	—
123		Халькопирит	10.8	
124		Пирротин	10.5	
125	РГ-2кл/1881 массивная	Пентландит	9.6	—
126		Пирротин	10.5	
127		Халькопирит	10.5	
128	РГ-2кл/1887.5 вкрапленная	Халькопирит	13	3.17
129		Пирротин	12.7	
130		Пентландит	11.1	

**Таблица 2.** Изотопный состав и содержание серы в породах Пясино-Вологодчанского интрузива. Номер образца включает номер скважины и глубину отбора в метрах

№	Образец и тип руды	Минерал	$\delta^{34}\text{S}$ , ‰	S, %
1	ПЛ-39/464.8 вкрапленная	Халькопирит	4.7	0.58
2		Пирит	6.6	
3		Пирит	6.8	
4	ПЛ-39/517.6 вкрапленная	Пирротин	0	0.07
5		Халькопирит	0.6	
6	ПЛ-39/520.9 вкрапленная	Пирротин	1.6	0.09
7		Кубанит	2	
8		Халькопирит	2	
9		Пентландит	0.6	
10	ПЛ-39/528 вкрапленная	Пентландит	2.2	0.14
11		Пирротин	3.1	
12		Халькопирит	3.1	
13	ПЛ-39/534.5 вкрапленная	Пентландит	5.5	1.67
14		Халькопирит	6.9	
15		Пирротин	6.7	
16	ПЛ-39/535.4 вкрапленная	Пентландит	8.3	1.92
17		Халькопирит	9.8	
18		Пирротин	9.7	
19	ПЛ-39/536.3 вкрапленная	Халькопирит	9.2	2.05
20		Пентландит	7.5	
21		Пирротин	8.8	
22	ПЛ-39/537.9 вкрапленная	Пентландит	7.9	1.94
23		Пирротин	8.8	
24		Халькопирит	9.3	
25	ПЛ-39/539.1 вкрапленная	Халькопирит	3.5	0.35
26		Пентландит	2.1	
27		Пирротин	3.2	
28		Кубанит	3.2	
29	ПЛ-39/541.6 вкрапленная	Халькопирит	2.6	0.19
30		Пирротин	2.5	
31		Пентландит	1.2	
32	ПЛ-39/542.7 вкрапленная	Пирротин	7.1	2.26
33		Пентландит	5.3	
34		Халькопирит	6.6	
35	ПЛ-39/543.5 вкрапленная	Пирротин	5.8	1.84
36		Пентландит	4.6	
37		Халькопирит	5.8	
38	ПЛ-39/545.5 вкрапленная	Пирротин	8.3	2.27
39		Пентландит	7	
40		Халькопирит	8.6	
41	ПЛ-39/548.5 вкрапленная	Халькопирит	4.6	0.28
42		Пирротин	4.2	
43	ПЛ-42/306.3 вкрапленная	Пентландит	-0.1	0.14
44		Халькопирит	1.5	
45		Троилит	1.1	
46	ПЛ-42/309.3 вкрапленная	Троилит	1.8	0.12
47		Пентландит	0.8	
48		Халькопирит	1.9	
49		Кубанит	1.9	

Таблица 2. Окончание

№	Образец и тип руды	Минерал	$\delta^{34}\text{S}$ , ‰	S, %
50	ПЛ-42/315 вкрапленная	Троилит	2.8	0.22
51		Пентландит	1.9	
52		Халькопирит	2.8	
53	ПЛ-42/316 вкрапленная	Троилит	3.3	0.32
54		Халькопирит	3.5	
55		Пентландит	2.4	
56	ПЛ-42/318 вкрапленная	Троилит	4.8	0.38
57		Пентландит	3.9	
58		Халькопирит	5.2	
59	ПЛ-42/321.2 вкрапленная	Троилит	6.1	1.15
60		Пентландит	5	
61		Халькопирит	6.1	
62	ПЛ-42/323.1 вкрапленная	Троилит	4.3	0.6
63		Пентландит	3.2	
64		Халькопирит	4.3	
65	ПЛ-42/326 вкрапленная	Пентландит	7.5	1.65
66		Троилит	8.7	
67		Халькопирит	8.9	
68		Кубанит	9	
69	ПЛ-42/330.3 вкрапленная	Пентландит	9.3	1.56
70		Троилит	10.6	
71		Халькопирит	10.9	
72	ПЛ-42/331 вкрапленная	Халькопирит	10.6	2.03
73		Троилит	10.3	
74		Пентландит	9.3	
75	ПЛ-42/335.8 вкрапленная	Пирротин	4.7	1.9
76		Халькопирит	4.9	
77		Пентландит	3.3	
78	ПЛ-42/338.3 вкрапленная	Пирротин	6.2	1.47
79		Пирротин	6	
80		Халькопирит	6.1	
81		Пентландит	4.4	
82	ПЛ-42/341.2 вкрапленная	Пирротин	3.3	0.76
83		Пентландит	1.8	
84		Халькопирит	3.5	
85	ПЛ-54/263.3 вкрапленная	Халькопирит	3.5	0.82
86		Пирротин	3.2	
87		Пентландит	1.9	
88	ПЛ-54/267.2 вкрапленная	Халькопирит	8.3	1.82
89		Кубанит	8.2	
90		Пирротин	8.3	
91	ПЛ-54/275.6 вкрапленная	Халькопирит	4.9	0.14
92		Пентландит	3.6	
93		Пирротин	4.5	
94	ПЛ-54/281.7 вкрапленная	Халькопирит	7.9	1.84
95		Пирротин	7.9	
96		Пентландит	6.6	
97	ПЛ-54/298 вкрапленная	Халькопирит	6.4	4.04
98		Пирит	8.5	
99		Пирит	8	
100		Миллерит	8	





риты, массивные пентландит-халькопирит-пирротиновые руды. Особенностью данного разреза является малая мощность (2.5 метра) оливин-содержащих и оливиновых габбро-долеритов, но при этом большая мощность пикритовых габбро-долеритов (20.2 м) и троктолитов (10.5 м). Переход из оливиновых в нижележащие пикритовые габбро-долериты резкий, что является характерным для данного интрузива. Пойкилоофитовые габбро-долериты такситовидной текстуры отличаются от “классических” такситовых габбро-долеритов отсутствием в них обломков пегматоидного лейкогаббро, пикритовых габбро-долеритов и фрагментов роговиков, а также повсеместным проявлением второстепенного ортопироксена (до 10 мод. %). Такситовидность породы обусловлена присутствием крупных (более 5–6 мм) ойокристов пироксена и различных по морфологии скоплений сульфидов, которые в верхней части горизонта представлены в основном тонкой сидеронитовой вкрапленностью (около 10 мод. %), с глубиной переходящей в гнездовую и прожилковую, составляющих в нижней части интервала до 20–30 мод. %.

Для большей части разреза характерна первично-магматическая сульфидная минерализация, представленная в основном пирротинном, троилитом, пентландитом, халькопиритом и кубанитом. Лишь в лейкогаббро верхней серии на глубине 1770 м обнаружена ксеноморфная вкрапленность халькопирита (около 50 мод. % всех сульфидов) и прожилковидные цепочки метакристаллов пирита (около 40 мод. % сульфидов), образование которых, скорее всего, происходило на постмагматической стадии. Сульфиды пирит-халькопиритовой ассоциации имеют наиболее легкий изотопный состав серы сульфидов, варьирующий по значениям  $\delta^{34}\text{S}$  от 4.2 до 6.4‰ со средним значением 5.2‰ ( $n = 3$ ) (фиг. 4а). Ниже по разрезу троилит-пентландит-кубанит-халькопиритовая ассоциация в лейкогаббро характеризуется значениями от 9.4 до 10.8‰, в среднем составляющими 10.3‰ ( $n = 4$ ).

В пикритовых габбро-долеритах сульфиды представлены троилитом, пентландитом, халькопиритом и сугакиитом, а в интервале троктолитов – троилитом, пентландитом, халькопиритом и кубанитом. Изотопный состав серы варьирует от 5.2 до 8.9‰ (в среднем  $-7.4 \pm 1.38\%$ ,  $n = 12$ ) в пикритовых габбро-долеритах и в пределах 7.9–8.3‰ ( $n = 3$ ) в троктолитах.

Пентландит-троилит-кубанит-халькопиритовая ассоциация в такситовидных габбро-долеритах имеет изотопный состав серы в пределах от 9.2 до 10.7‰  $\delta^{34}\text{S}$ , в среднем составляющий  $10 \pm 0.57\%$  ( $n = 13$ ). В залежи массивных руд мощностью ~27 м (интервал 1854.3–1881.1) сульфиды представлены пентландитом, халькопиритом и пирротинном, изотопный состав серы которых изменяется от 8.9 до 11.7‰, в среднем составляя  $10.2 \pm 0.74\%$  ( $n = 12$ ).

Распределение значений  $\delta^{34}\text{S}$  в первично-магматических сульфидах скважины РГ-2кл показывает следующие закономерности:

- в пределах разреза интрузива различные типы пород и руд (или силикатно-рудных ассоциаций) характеризуются различающимся изотопным составом серы сульфидов: 1) в пикритовых габбро-долеритах и троктолитах центральной серии среднее  $\delta^{34}\text{S} = 7.5 \pm 1.26\%$  ( $n = 15$ ); 2) в лейкогаббро, такситовидных габбро-долеритах и массивных рудах краевых серий среднее  $\delta^{34}\text{S} = 10.2 \pm 0.64\%$  ( $n = 29$ );

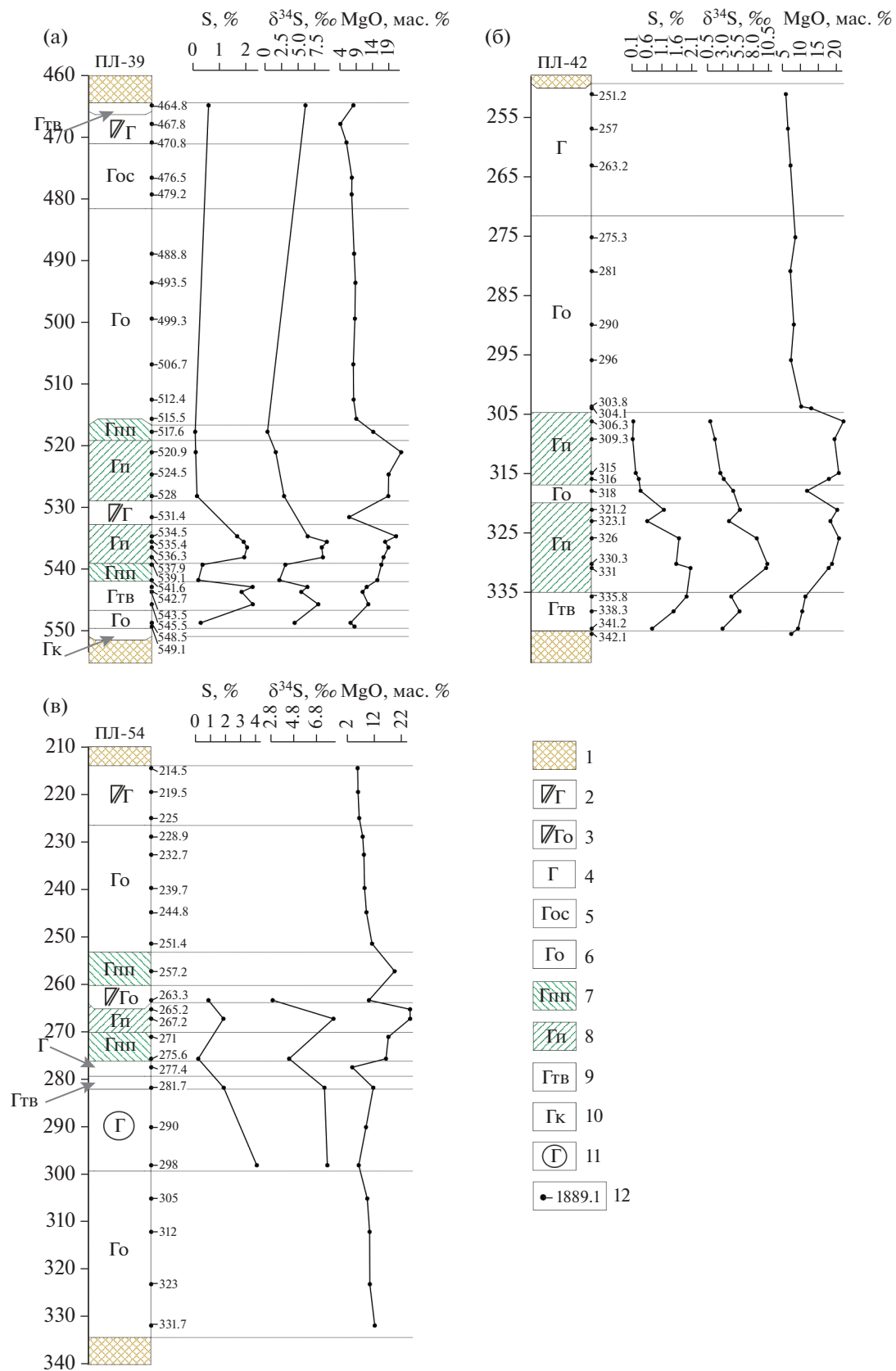
- в среднем по разрезу значение  $\delta^{34}\text{S}$  первично-магматической сульфидной ассоциации троилит-пентландит-халькопирит составляет  $9.4 \pm 1.68\%$  ( $n = 47$ ), что существенно ниже ранее установленных в рудах из фронтальной части интрузива (Гриненко, 1987; Malitch et al., 2014; Изотопная геология ..., 2017);

- в разрезе отсутствует корреляция изотопного состава серы сульфидов и содержания серы в породах;

- в сульфидах первично-магматической ассоциации минимальные значения  $\delta^{34}\text{S}$  характерны для пентландита, а максимальные – для халькопирита/кубанита/пирротина/троилита. Значение  $\delta^{34}\text{S}$  в пентландите в среднем на  $1.3 \pm 0.34\%$ , ( $n = 12$ ) меньше, чем в халькопирите/кубаните, и на  $1.1 \pm 0.26\%$ , ( $n = 11$ ) меньше чем в пирротине/троилите. При этом между халькопиритом, кубанитом, пирротинном, троилитом значимой разницы ( $\Delta = \delta^{34}\text{S}_{\text{Sfd1}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{Sfd2}}$ ) не установлено.

**В скважине ВФ-69** интрузив залегает в интервале глубин 1690.03–1779.9 м (фиг. 4б), а в интервале 1785.74–1786.6 м в экзоконтакте интрузива вскрыты массивные пентландит-халькопиритовые/мойхукитовые руды краевой части залежи Северная-4. В отличие от скважины РГ-2кл, интрузив в разрезе скважины ВФ-69 характеризует-

**Фиг. 4.** Вариации содержаний серы в породах, значения  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов (среднее по пробе) и содержаний MgO (мас. %) в разрезах Харахлахского интрузива по скважинам РГ-2кл (а), ВФ-69 (б) и ЗФ-23 (в). Условные обозначения: 1 – роговики по осадочным породам девона; 2 – гибридно-метасоматические породы; 3 – лейкогаббро; 4 – габбро-диориты; 5–14 – габбро-долериты: 5 – призматически-зернистые безоливиновые, 6 – безоливиновые, 7 – оливин-содержащие, 8 – оливин-содержащие и оливиновые, 9 – оливиновые, 10 – пикритоподобные, 11 – пикритовые, 12 – такситовые, 13 – такситовидные, 14 – контактовые; 15 – троктолиты; 16 – массивные и густовкрапленные сульфидные руды; 17 – глина отбора образцов (м).



**Фиг. 5.** Вариации содержаний серы, значения  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов (среднее по пробе) и содержаний MgO в разрезах Пясино-Вологочанского интрузива по скважинам ПЛ-39 (а), ПЛ-42 (б) и ПЛ-54 (в). Условные обозначения: 1 – роговики по осадочным породам девона; 2–11 – габбро-долериты: 2 – призматически-зернистые безоливиновые, 3 – призматически-зернистые оливиновые, 4 – безоливиновые, 5 – оливин-содержащие, 6 – оливиновые, 7 – пикритоподобные, 8 – пикритовые, 9 – такситовидные, 10 – контактовые; 11 – метасоматически измененные брекчиевидные; 12 – глубина отбора образцов в метрах.

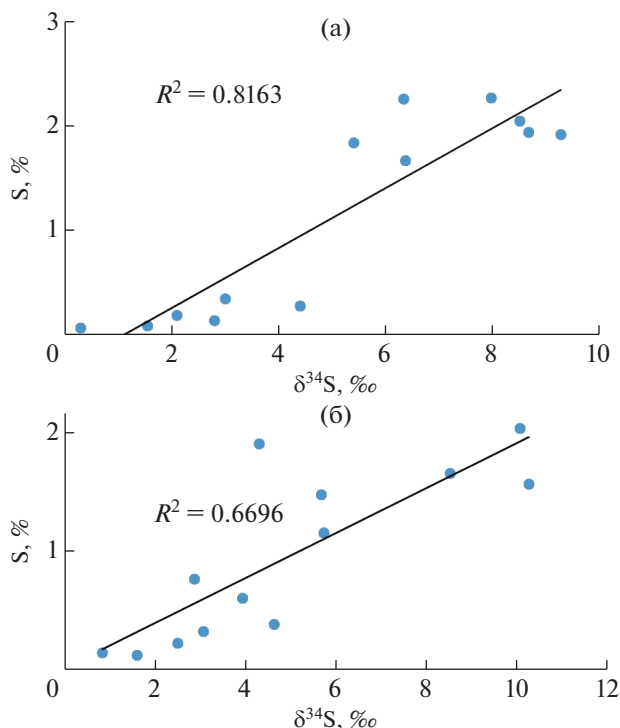
ся большим разнообразием типов пород. В разрезе интрузива сверху вниз установлены: такситовидное пегматоидное лейкогаббро с прослоем роговиков; метасоматически преобразованный габбро-долерит; габбро-диориты; оливиновые и пикритовые габбро-долериты, разделенные фрагментом лейкогаббро; такситовые и такситовидные габбро-долериты; оливиновые и оливин-содержащие габбро-долериты; контактовые габбро-долериты; роговики; и массивные пентландит-халькопиритовые/мойхукитовые руды.

В крупнозернистом лейкогаббро развита наложенная сульфидная ассоциация, сложенная халькопиритом 2, пиритом ранней и поздней генерации (пирит 1 и пирит 2 соответственно) и миллеритом. Основаниями для отнесения выделений халькопирита 2 к вторичной ассоциации были (1) тесная ассоциация с пиритом-2 в образце и (2) отсутствие пентландита, пирротина и других характерных минералов первично-магматической ассоциации, с которыми халькопирит первичной ассоциации практически всегда образует тесные сростания. Вторичное происхождение миллерит-пиритовой ассоциации в породах верхней серии единодушно принимается и другими исследователями (Sluzhenikin et al., 2020). Халькопирит показал значения  $\delta^{34}\text{S} = 7.9$  и  $8.5\text{‰}$  ( $n = 2$ ), пирит – от  $9.5$  до  $11.8\text{‰}$  ( $n = 5$ ), и в среднем значение  $\delta^{34}\text{S}$  вторичных сульфидов из лейкогаббро составило  $9.6\text{‰}$  ( $n = 7$ ).

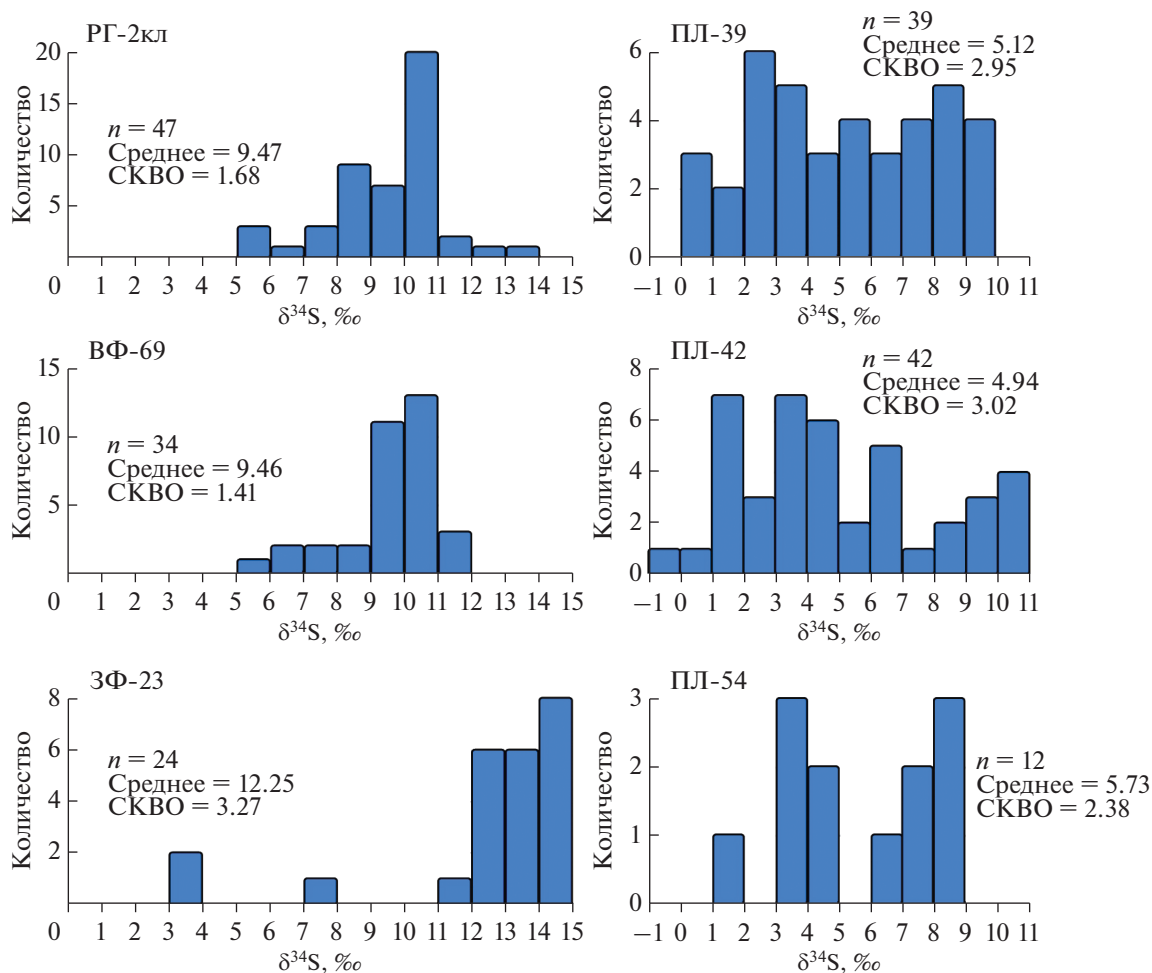
Ниже горизонта лейкогаббро, в метасоматизированном такситовом габбро-долерите, большая часть (около 80 мод. %) рудных минералов представлена хромитом, а бедная вкрапленность сульфидов – халькопиритом, пиритом и миллеритом, что характерно для малосульфидных платиновых руд в верхних частях интрузива. В минерализованном интервале установлены высокие содержания Pt – 8.9 г/т и Pd – 19.9 г/т при содержании серы до 1.23 мас. %. Значения  $\delta^{34}\text{S}$  составили в халькопирите – 8, в пирите – 9, в миллерите –  $7\text{‰}$ .

Габбро-диориты и оливиновые габбро-долериты видимых сульфидов не содержат. Оливиновые габбро-долериты в данном разрезе имеют постепенный переход в нижележащие пикритовые габбро-долериты, которые разделяются на верхнюю и нижнюю часть фрагментом крупнозернистого лейкогаббро (1746.2–1746.9 м). В верхней части горизонта пикритовых габбро-долеритов отмечается тонкая сидеронитовая вкрапленность, переходящая с глубиной в глобулярную,

что отражается и на содержаниях серы (фиг. 4б), которые возрастают сверху вниз от 0.72 до 4.65 мас. % S. Сульфидная минерализация представлена троилитом, мойхукитом, халькопиритом, пентландитом, сугакиитом, в нижней части интервала появляется пирротин. Значения  $\delta^{34}\text{S}$  в сульфидах варьируют от 8.5 до  $10.7\text{‰}$ , составляя в среднем  $9.5 \pm 0.72\text{‰}$  ( $n = 12$ ). Сидеронитовая пентландит-халькопирит-пирротиновая минерализация в лейкогаббро имеет значения  $\delta^{34}\text{S}$  от 9.2 до  $10.1\text{‰}$  со средним  $9.7\text{‰}$  ( $n = 3$ ), тогда как сульфиды в пикритовом габбро-долерите ниже фрагмента лейкогаббро сравнительно обеднены тяжелым изотопом до 6.9 и  $7\text{‰}$  по данным двух измерений. Ниже горизонта пикритовых габбро-долеритов залегают такситовые габбро-долериты, для которых характерна пентландит-халькопирит-пирротиновая гнездовая вкрапленность с изотопным составом серы сульфидов в интервале от 9.2 до  $11.2\text{‰}$ , в среднем –  $10\text{‰}$  ( $n = 8$ ). С глубиной такситовые габбро-долериты переходят в



**Фиг. 6.** Корреляция средних значений  $\delta^{34}\text{S}$  и содержаний серы в породах Пясино-Вологочанского интрузива в разрезах скважин ПЛ-39 (а), ПЛ-42 (б).



Фиг. 7. Вариации изотопного состава серы сульфидов Хараелахского (скважины РГ-2кл, ВФ-69, ЗФ-23) и Пясино-Вологодчанского интрузивов (скважины ПЛ-39, ПЛ-42, ПЛ-54).

такситовидные и далее в неравномерно минерализованные мелко-пойкилоофитовые оливин-содержащие до оливиновых габбро-долериты. Коррозионный характер границ халькопирита и пирротина в пентландит-пирротин-халькопиритовой ассоциации свидетельствует об их одновременной кристаллизации. Значения  $\delta^{34}\text{S}$  составили в пирротине – 6.8‰, в пентландите – 5.2‰, в халькопирите – 7.4‰.

В подстилающих интрузив кварц-полевошпатовых роговиках развита неравномерная вкрапленность борнита и халькозина с  $\delta^{34}\text{S} = 9.4‰$  ( $n = 2$ ) и 8.7‰ соответственно. В интервале 1785.7–1786.6 м в кварц-полевошпатовых роговиках подсечено маломощное тело (жила) пентландит-мойхукитовых/халькопиритовых руд. В верхней части и в центре жилы мойхукит слагает около 70–80% от общего объема сульфидов, а к низу его количество резко сокращается и основной объем минерализации (около 90%) представлен халькопиритом. Значения  $\delta^{34}\text{S}$  в трех определениях мойхукита и

халькопирита составляют 10.7‰, тогда как в ассоциирующем пентландите – от 9.1 до 9.4‰ ( $n = 3$ ).

Распределение значений  $\delta^{34}\text{S}$  в первично-магматических сульфидов скважины ВФ-69 позволяет сделать следующие выводы:

- в изученном разрезе Хараелахского интрузива установлены три рудно-силикатные ассоциации первично-магматических сульфидов, отличающихся по изотопному составу серы. Сульфиды с наиболее легким изотопным составом серы со средним значением  $\delta^{34}\text{S} = 6.5‰$  ( $n = 3$ ) установлены в оливиновом габбро-долерите из нижней части разреза. Наиболее тяжелый изотопный состав серы сульфидов со средним  $\delta^{34}\text{S} = 10.6 \pm 0.64‰$  ( $n = 8$ ) установлен в такситовых габбро-долеритах нижней серии. Сульфиды из пикритовых габбро-долеритов и массивных руд имеют промежуточные значения среди указанных типов пород: в них значение  $\delta^{34}\text{S}$  в среднем составляет  $9.2 \pm 1.16‰$  ( $n = 14$ ) и 10‰ ( $n = 6$ ) соответственно;

- в сульфидных первично-магматической ассоциации минимальные значения  $\delta^{34}\text{S}$  характерны для серы пентландита, а максимальные для халькопирита, мойхукита, троилита и пирротина. Величины  $\delta^{34}\text{S}$  в пентландите в среднем на  $1.4 \pm 0.39\text{‰}$  ( $n = 10$ ) ниже, чем в халькопирите/мойхуките, и на  $1.3 \pm 0.33\text{‰}$  ( $n = 7$ ) ниже, чем в троилите/пирротине. При этом между халькопиритом, мойхукитом, троилитом и пирротинотом значимых различий не установлено;

- в целом по разрезу среднее значение  $\delta^{34}\text{S}$  первично-магматической сульфидной ассоциации составляет  $9.4 \pm 1.41\text{‰}$  ( $n = 34$ ), что аналогично сульфидам скважины РГ-2кл и существенно ниже  $12\text{‰}$  в рудах из фронтальной части интрузива (Гриненко, 1987; Malitch et al., 2014; Изотопная геология ..., 2017).

Для вторичной сульфидной ассоциации, сложенной пиритом, халькопиритом 2, миллеритом, борнитом и халькозином, получено среднее значение  $\delta^{34}\text{S} = 9.1 \pm 1.2\text{‰}$  ( $n = 13$ ). Максимальные значения (от  $9\text{‰}$  до  $11.8\text{‰}$ ) установлены в пирите, а минимальное – в миллерите ( $7\text{‰}$ ). В сульфидных меди значение изменяется от  $7.9$  до  $9.4\text{‰}$ .

**Скважина ЗФ-23** (фиг. 4в) вскрыла несколько апофиз интрузива в интервале  $482.5\text{--}581.3$  м, а в интервалах  $519.0\text{--}526.5$  и  $557.6\text{--}559.6$  м вскрыла краевые части Хараелаской основной залежи пентландит-халькопирит-пирротиновых руд. Расщепление на отдельные маломощные тела (апофизы), имеющие разное строение и разный состав дифференциатов, характерно для фронта внедрения интрузива (Туровцев, 2002).

Разрез интрузива в апофизах характеризуется сильной петрографической изменчивостью. В верхней части разреза пикритовые габбро-долериты образуют две апофизы в ороговикованных вмещающих породах. В нижней части разреза широко распространены безоливиновые габбро-долериты, переслаивающиеся с оливин-содержащими габбро-диоритами, оливиновыми габбро-долеритами и лейкогаббро. Четыре интрузивных тела разделены интервалами, сложенными роговиками, с которыми соседствуют гибридный биотитовый гранодиорит и полевошпатовый метасоматит по неясному протолиту с высоким содержанием магнетита.

Для большей части горизонта пикритовых габбро-долеритов (интервал  $486.6\text{--}511.5$  м) характерна сидеронитовая вкрапленность первично-магматических сульфидов, представленных пирротинотом, халькопиритом и пентландитом. Значения  $\delta^{34}\text{S}$  в сульфидных из пикритовых габбро-долеритов варьируют от  $12.7$  до  $19.6\text{‰}$ , в среднем составляя  $14.9 \pm 1.77\text{‰}$  ( $n = 12$ ). Максимальное значение  $19.6\text{‰}$  установлено в пентландите, а два анализа редкого наложенного пирита показали  $15.8$  и  $16.3\text{‰}$ . При исключении этих трех аномальных значений,

скорее всего отражающих наложенный процесс, среднее значение  $\delta^{34}\text{S}$  составило  $14.0 \pm 0.68\text{‰}$  ( $n = 9$ ). Содержание серы в породах этого горизонта варьирует в пределах  $1.41\text{--}3.12$  мас. %, корреляции изотопного состава серы и ее содержания в породах не наблюдается.

Тело густовкрапленных (около  $80\%$  объема породы) пентландит-халькопирит-пирротиновых руд (интервал  $518.0\text{--}526.5$  м) локализовано в полевошпатовом метасоматите (фиг. 4в), который разделяет верхнюю и нижнюю части интрузива. В пентландите из этих руд значение  $\delta^{34}\text{S}$  составило  $13.1\text{‰}$ , а в халькопирите и пирротине – по  $14.4\text{‰}$ .

В интервале  $526.5\text{--}558.6$  м залегает тело мелкозернистых безоливиновых и оливин-содержащих габбро-долеритов, в различной степени подвергшихся вторичным изменениям. В верхней части интервала породы содержат бедную вкрапленность сульфидов, представленную пирротинотом, халькопиритом, пиритом и пентландитом. Значения  $\delta^{34}\text{S}$  в сульфидных изменяется от  $12.9$  до  $14.9\text{‰}$ , в среднем составляя  $13.9\text{‰}$  ( $n = 8$ ). В нижней части тела габбро-долеритов доля сульфидов резко увеличивается до  $30$  и далее до  $60$  мод. %, образуя тело густовкрапленных брекчиевидных руд пирит-пентландит-халькопирит-пирротинового состава с изотопным составом серы в пентландите  $11.0\text{‰}$ , в пирротине –  $12.0\text{‰}$  и в халькопирите –  $12.4\text{‰}$ .

Ниже по разрезу в прослое призматически-зернистых габбро-диоритов ( $563.5\text{--}567.0$  м) сульфидная минерализация представлена убогой сидеронитовой вкрапленностью в его верхней части и вкрапленниками размером до  $1$  см в его нижней части. Сульфиды пентландит-халькопирит-пирротинотой ассоциации в верхней части имеют гомотипный изотопный состав серы  $3\text{‰}$ , а халькопирит и пирит из пирротин-пентландит-пирит-халькопиритотой ассоциации в нижней части показывают значения  $7.1$  и  $7.7\text{‰}$  соответственно. Содержание серы в верхней и нижней части горизонта достигает  $0.67$  и  $2.41$  мас. % соответственно.

Самая нижняя интрузивная апофиза сложена пойкилоофитовыми габбро-долеритами, которые в интервале  $570.8\text{--}577.6$  содержат вкрапленное и прожилково-вкрапленное оруденение пентландит-пирит-халькопирит-пирротинотой состава. Сульфиды слагают до  $10\text{--}15\%$  объема породы. Значение  $\delta^{34}\text{S}$  в пирите составляет  $13.6\text{‰}$ , в халькопирите –  $12.4\text{‰}$ , в пирротине –  $12.1\text{‰}$  при содержании серы в образце  $0.96$  мас. %.

Распределение значений  $\delta^{34}\text{S}$  в первично-магматических сульфидных скважины ЗФ-23 позволяет сделать следующие выводы:

- несмотря на петрографическую изменчивость пород в разрезе фронтальной части Хараелаской интрузива, крайне неравномерное рас-

пределение сульфидного оруденения и широкие вариации содержаний серы, значение  $\delta^{34}\text{S}$  первичных магматических сульфидов в большинстве типов пород изменяется незначительно от 11.0 до 14.8‰;

- среднее значение  $\delta^{34}\text{S}$  первично-магматических сульфидов в изученном разрезе составляет  $12.2\text{‰} \pm 3.27$ , ( $n = 24$ ), что совпадает с известными средними значениями для сульфидов из фронтальной части Хараелахского интрузива (Гриненко, 1987; Malitch et al., 2014; Изотопная геология ..., 2017). Без учета данных по маломощному телу призматически-зернистых габбро-долеритов, где сульфиды обеднены тяжелым изотопом до  $\delta^{34}\text{S} = 4.4\text{‰}$  ( $n = 3$ ) и, возможно, отделились от другой порции магмы, для всего разреза среднее значение  $\delta^{34}\text{S}$  составит  $13.4 \pm 1.05\text{‰}$  ( $n = 21$ );

- в сульфидах первично-магматической ассоциации минимальные значения  $\delta^{34}\text{S}$  характерны для серы пентландита, а максимальные для халькопирита и пирротина. Величины  $\delta^{34}\text{S}$  в пентландите в среднем на 1.4‰ ( $n = 3$ ) меньше, чем в халькопирите, и на 1.2‰ ( $n = 3$ ) меньше, чем в пирротине. Разница в изотопном составе серы сульфидных пар весьма близка во всех трех разрезах, несмотря на различия в их изотопных составах и, скорее всего, отражает схожую температуру достижения изотопного равновесия. Для халькопирита и пирротина значимой разницы значений  $\delta^{34}\text{S}$  не установлено.

#### *Пясино-Вологочанский интрузив зубовского типа*

Результаты исследований изотопного состава серы сульфидов в трех скважинах, расположенных вдоль удлинения Южно-Пясинской ветви интрузива и восточнее от ранее изученной (Изотопная геология ..., 2017) скважины ОВ-25, показаны на фиг. 5. В Пясино-Вологочанском интрузиве до настоящего времени не обнаружено залежей сплошных руд, а прожилково-вкрапленные руды имеют ограниченное распространение. Основной объем минерализации представлен вкрапленными рудами в пикритовых, пикритоподобных габбро-долеритах и такситовидных габбро-долеритах нижней серии, реже сульфидная минерализация присутствует в верхнем эндоконтакте в такситовидных и призматически-зернистых габбро-долеритах.

В скважине ПЛ-39 (фиг. 5а) больше половины мощности интрузива слагают оливин-содержащие, оливиновые габбро-долериты (интервал 471.0–516.5 м), а в нижней части разреза (интервал 516.5–546.5 м) залегают пикритовые, пикритоподобные и такситовидные габбро-долериты, вмещающие вкрапленное сульфидное оруденение. Отличительной особенностью разреза скважины ПЛ-39 является присутствие в верхнем эн-

доконтакте интрузива такситовидных габбро-долеритов, в которых установлена вкрапленность наложенных сульфидов (пирит, халькопирит и миллерит), а также повышенные содержания платины (0.31 г/т) и палладия (1.35 г/т) при относительно низких содержаниях серы (0.58 мас. %). Эта минерализация отождествляется с малосульфидным оруденением верхних эндоконтактовых зон промышленно-рудноносных массивов норильского типа.

В нижней части изученного разреза, в горизонтах пикритовых, пикритоподобных и такситовидных габбро-долеритов проявлена первично-магматическая сульфидная ассоциация, представленная пентландитом, троилитом и пирротином, халькопиритом, реже кубанитом, мойхукитом и пугоранитом. В пикритовых габбро-долеритах преобладает троилит, в залегающих ниже такситовидных разностях появляется пирротин. Кубанит и мойхукит встречаются только в горизонте пикритовых габбро-долеритов.

Значение  $\delta^{34}\text{S}$  в сульфидах из минерализованных пород изменяется от 0 до 9.8‰ ( $n = 42$ ). В такситовидных габбро-долеритах верхней серии сера наложенной сульфидной минерализации, по данным трех определений (два в пирите – 6.6 и 6.8‰, одно в халькопирите – 4.7‰) имеет среднее значение  $\delta^{34}\text{S} = 6.0\text{‰}$ . В верхах пикритовых габбро-долеритов значение  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов составляет 0.3‰ (фиг. 5а) и с глубиной оно постепенно увеличивается до 9.3‰, несколько снижаясь далее до 8.5 и 8.7‰. В подстилающих пикритоподобных габбро-долеритах, величина  $\delta^{34}\text{S}$  резко снижается до 3‰.

В целом по разрезу среднее значение  $\delta^{34}\text{S}$  в первично-магматической сульфидной ассоциации составляет  $5.1 \pm 2.95\text{‰}$  ( $n = 39$ ), что существенно ниже средних значений для сульфидов Хараелахского интрузива.

Содержание серы в изученных пробах изменяется от 0.07 до 2.27 мас. %, и положительно коррелирует с ее изотопным составом (фиг. 6а).

Аналогично рудам Хараелахского интрузива, для сульфидов скважины ПЛ-39 минимальные значения  $\delta^{34}\text{S}$  характерны для пентландита, а максимальные – для халькопирита/кубанита и пирротина. Величина  $\delta^{34}\text{S}$  в пентландите в среднем на  $1.4 \pm 0.21\text{‰}$  ( $n = 11$ ) меньше, чем в халькопирите/кубаните, и на  $1.2 \pm 0.26\text{‰}$  ( $n = 11$ ) меньше, чем в пирротине/троилите. Между халькопиритом, кубанитом, пирротинном, троилитом значимой разницы в значениях ( $\Delta = \delta^{34}\text{S}_{\text{Sfd1}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{Sfd2}}$ ) не установлено.

Разрез интрузива по скважине ПЛ-42 (фиг. 5б) имеет сходство с описанным выше разрезом скважины ПЛ-39. В интервале 249.4–304.8 м залегают оливин-содержащие и оливиновые габбро-доле-

риты, в которых видимые выделения сульфидов практически отсутствуют. Основной объем сульфидной минерализации локализован в нижней части интрузива в пикритовых и такситовидных габбро-долеритах в интервале глубин 304.8–341.6 м. В интервале 317.0–320.0 м горизонт пикритовых габбро-долеритов разделен прослоем оливинных габбро-долеритов, в которых диагностирована убогая вкрапленность сульфидов.

Для изученного разреза характерна первично-магматическая сульфидная ассоциация, представленная халькопиритом, троилитом, пирротином, пентландитом, кубанитом и талнахитом в различных пропорциях. В пикритовых габбро-долеритах преобладает троилит, в залегающих ниже такситовидных разностях появляется гексагональный пирротин (обр. 335,8, 338,3, 341,2). Кубанит и талнахит встречаются только в горизонте пикритовых габбро-долеритов.

Значение  $\delta^{34}\text{S}$  в сульфидах интрузива изменяется от  $-0.1$  до  $10.9\%$  ( $n = 42$ ). Как видно на фиг. 5а, значение  $\delta^{34}\text{S}$  в горизонте пикритовых габбро-долеритов постепенно увеличивается с глубиной от  $0\%$  в верхах разреза до  $10.3\%$  в основании слоя. В подстилающих такситовидных габбро-долеритах величина  $\delta^{34}\text{S}$  в сульфидах резко снижается до  $4.3\%$ . В целом по разрезу среднее значение  $\delta^{34}\text{S}$  в первично-магматической сульфидной ассоциации составляет  $4.9 \pm 3.02\%$  ( $n = 42$ ), что существенно ниже такового в сульфидах Хараелахского интрузива.

Содержание серы в изученных пробах изменяется от  $0.12$  до  $2.03$  мас. %, и, как видно из фиг. 6б, величины  $\delta^{34}\text{S}$  коррелируют с содержанием серы в породе.

В сульфидах первично-магматической ассоциации минимальные значения  $\delta^{34}\text{S}$  в пределах одного сульфидного вкрапленника характерны для пентландита, максимальные — для пирротина/троилита/кубанита/халькопирита. Значения  $\delta^{34}\text{S}$  в пентландите в среднем на  $1.3 \pm 0.27\%$  ( $n = 13$ ) меньше, чем в халькопирите/кубаните, и на  $1.2 \pm 0.27\%$  ( $n = 13$ ) меньше, чем в пирротине/троилите. Для других сульфидных пар с халькопиритом, кубанитом, пирротинном и троилитом значимой разницы в значениях ( $\Delta = \delta^{34}\text{S}_{\text{Sfd1}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{Sfd2}}$ ) не установлено.

В разрезе интрузива по скважине ПЛ-54 преобладает вкрапленная первично-магматическая сульфидная минерализация, локализованная в призматически-зернистых, пикритовых, пикритоподобных и такситовидных габбро-долеритах (фиг. 5в). Минерализация представлена халькопиритом, пирротинном, пентландитом, кубанитом и троилитом в различных пропорциях. Кроме того, в метасоматически преобразованном габбро-долерите (глубина 298.0 м), присутствует вторич-

ная сульфидная ассоциация, сложенная пирритом, халькопиритом и миллеритом.

Значения  $\delta^{34}\text{S}$  в первично-магматических сульфидах изменяются от  $1.9$  до  $8.3\%$ , в среднем составляя  $5.7 \pm 2.38\%$  ( $n = 12$ ). Вторичные сульфиды показали значения  $\delta^{34}\text{S}$  от  $6.4$  до  $8.5\%$ , в среднем  $7.7\%$  ( $n = 4$ ). В целом по разрезу среднее значение  $\delta^{34}\text{S}$  составляет  $6.2 \pm 2.26\%$  ( $n = 16$ ).

Содержание серы в изученных пробах изменяется от  $0.14$  до  $4.04$  мас. %, при этом максимальное значение установлено в метасоматите по габбро-долериту со вторичной сульфидной минерализацией. При исключении данного образца содержание серы в породах с первично-магматическими сульфидами изменяется от  $0.14$  до  $1.84$  мас. %, при этом вариации содержаний серы положительно коррелируют с изменениями ее изотопного состава (фиг. 5в).

В сульфидах первично-магматической ассоциации минимальные значения  $\delta^{34}\text{S}$  характерны для пентландита, а максимальные для халькопирита, пирротина и троилита. Значения  $\delta^{34}\text{S}$  в пентландите в среднем на  $1.4\%$  ( $n = 3$ ) меньше, чем в халькопирите, и на  $1.2\%$  ( $n = 3$ ) меньше, чем в пирротине/троилите. Значимой устойчивой разницы значений  $\Delta = \delta^{34}\text{S}_{\text{Sfd1}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{Sfd2}}$  для халькопирита, пирротина и троилита не выявлено.

## ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Вариации значений $\delta^{34}\text{S}$ первично-магматических сульфидов в вертикальном разрезе Хараелахского интрузива*

В изученных разрезах Хараелахского интрузива установлена изменчивость изотопного состава серы сульфидов первично-магматической ассоциации по вертикали (фиг. 7). Наиболее контрастно ведут себя величины  $\delta^{34}\text{S}$  в глубинной части интрузива в разрезе скважины РГ-2кл. Среднее значение  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов в пикритовых габбро-долеритах и троктолитах составляет  $\delta^{34}\text{S} = 7.5 \pm 1.26\%$  ( $n = 15$ ), тогда как в лейкогаббро верхней серии, в такситовидных габбро-долеритах нижней серии и массивных рудах  $\delta^{34}\text{S} = 10.2 \pm 0.64\%$  ( $n = 29$ ). В разрезе РГ-2кл наиболее магнезиальные пикритовые габбро-долериты мощностью  $20$  м локализованы в верхней половине интрузива и сменяются вниз по разрезу троктолитами мощностью  $10$  м и далее оливин-содержащими и оливинными, такситовидными габбро-долеритами мощностью около  $45$  м. Такое “подвешенное” (Годлевский, 1959) положение пикритовых габбро-долеритов не согласуется с их гравитационным или конвекционным отложением из расплава в закрытой камере, а говорит, скорее, о дискретном внедрении. Заметно меньший вклад

изотопно-тяжелой серы в сульфидах высокомагнезиальных пород также свидетельствует об их поступлении с отдельной порцией расплава.

В центральной части западной ветви интрузива, в разрезе скважины ВФ-69 вертикальная изменчивость изотопного состава серы магматических сульфидов становится менее выраженной, прежде всего за счет утяжеления серы сульфидов в пикритовых габбро-долеритах до  $\delta^{34}\text{S} = 9.5 \pm 0.72\text{‰}$  ( $n = 12$ ). При этом в такситовых габбро-долеритах и массивных рудах значение  $\delta^{34}\text{S}$  практически не изменяется по сравнению с разрезом РГ-2кл по погружению интрузива и в среднем составляет  $10.3 \pm 0.74\text{‰}$  ( $n = 14$ ). В нижней части разреза присутствуют оливиновые габбро-долериты, несущие сульфиды с  $\delta^{34}\text{S} = 6.5\text{‰}$  ( $n = 3$ ), которые также, видимо, кристаллизовались из дискретной порции магмы.

На западном фланге интрузива в его фронтальной части (скважина ЗФ-23), несмотря на сильную петрографическую изменчивость интрузивных пород в разрезе, крайне неравномерное распределение сульфидного оруденения и, как следствие, содержания серы в породах, изотопный состав серы сульфидов сравнительно гомогенен. Значение  $\delta^{34}\text{S}$  магматической ассоциации сульфидов в большинстве типов пород изменяется от 12.7 до 14.0‰, однако в нижней части разреза присутствует рудно-силикатная ассоциация с  $\delta^{34}\text{S} = 4.4\text{‰}$ , сформировавшаяся, вероятнее всего, из другой порции магмы.

Однородность изотопного состава серы сульфидов фронтальной части Хараелахского интрузива по вертикали подчеркивалась неоднократно (Горбачев, Гриненко, 1973; Изотопная геология ..., 2017; Malitch et al., 2014) и рассматривалась как индикаторная черта рудоносных магм вследствие гомогенизации при высокотемпературных процессах и/или в долгоживущих резервуарах. В целом в проточных магматических системах при высокотемпературном смешении серы из нескольких источников изотопный состав серы отделившейся сульфидной жидкости стремится скорее к гомогенизации и равновесию (Ripley, Li, 2003). Вместе с тем, на предполагаемом фронте внедрения (западных флангах Хараелахского интрузива) и ранее отмечался разброс значений от 7 до 16‰ (Изотопная геология ..., 2017), интерпретируемый авторами как результат локального изотопного переувешивания. Наши данные по сульфидам первично магматической ассоциации получены локальным методом, что позволило измерить изотопный состав конкретного минерала, а не их смеси, а также избежать наложенных изменений, которые могли привести к локальным вариациям в изотопном составе серы.

Обеднение тяжелым изотопом  $^{34}\text{S}$  ранее было отмечено для сульфидов верхней краевой серии и

пределах малосульфидного горизонта (Sluzhenkin et al., 2020) и объяснено раннемагматической дегазацией, признаки которой (миндалины, сегрегационные заполнения пустот и богатые летучими минералами) интенсивно проявлены в этих породах и, вероятно, связаны с насыщением расплава летучими при растворении осадочных ксенолитов. Экспериментальные работы (Fiege et al., 2014, 2015) показывают, что декомпрессионная дегазация андезитовых и базальтовых расплавов приводит к заметному изотопному фракционированию, при этом флюид обогащается тяжелым изотопом серы по сравнению с расплавом на ~2–3‰ в восстановленных системах и обедняется на ~1.5‰ в окисленных системах при магматических температурах от 1200 до 1040°C. Относительно восстановленные (~QFM) расплавы норильских интрузивов при дегазации могут обедняться тяжелым изотопом, тогда как отделиющийся флюид будет им обогащаться. Однако магматическая дегазация, видимо, игравшая важную роль при образовании малосульфидной минерализации в верхней краевой серии (Schoneveld et al., 2020), не проявлена столь широко в нижней серии и массивных рудах и не может объяснить наблюдаемую гетерогенность.

Таким образом, различия в изотопном составе серы сульфидов краевых и центральной серий, отличающихся по текстурно-структурным особенностям, минеральному и петрохимическому составу силикатных пород, свидетельствуют об их поступлении с дискретными порциями магм, несущих сульфидный расплав с различающимся изотопным составом серы. Такая изменчивость, отражающая порционное поступление магм, более заметна в глубоких разрезах интрузива, тогда как по мере продвижения магм к фронту внедрения изотопный состав серы разных внедрений выравнивается на фоне общего обогащения тяжелым изотопом.

#### *Вариации значений $\delta^{34}\text{S}$ первично-магматических сульфидов по латерали Хараелахского интрузива*

Из описания вертикальной изменчивости изотопного состава серы сульфидов, локализованных в разных частях Хараелахского рудоносного интрузива, становится ясно, что для него также характерна латеральная изменчивость значений  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов.

В разрезах скважин РГ-2кл и ВФ-69 среднее значение  $\delta^{34}\text{S}$  первично-магматической сульфидной ассоциации составляет  $9.4 \pm 1.68\text{‰}$  ( $n = 47$ ) и  $9.4 \pm 1.41\text{‰}$  ( $n = 34$ ) соответственно. Несмотря на идентичность средних значений  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов указанных разрезов, контрастно по этому параметру различаются сульфиды высокомагнезиальных пород. В скважине РГ-2кл отношение изото-



пов серы сульфидов в пикритовых габбро-долеритах изменяется от 5.2 до 8.9‰, в среднем составляя  $7.4 \pm 1.38\text{‰}$  ( $n = 12$ ), тогда как в скважине ВФ-69, в том же горизонте, значение  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов изменяется от 8.5 до 10.7‰, в среднем составляя  $9.5 \pm 0.72\text{‰}$  ( $n = 12$ ).

Во фронтальной части интрузива сера сульфидов в пикритовых габбро-долеритах значительно утяжеляется – ( $\delta^{34}\text{S} = 14.0 \pm 0.68\text{‰}$ ,  $n = 9$ ), то же происходит с сульфидами густовкрапленных и богатых руд ( $\delta^{34}\text{S} = 12.9 \pm 1.35\text{‰}$ ,  $n = 6$ ), оливин-содержащих и нижних контактовых габбро-долеритов ( $\delta^{34}\text{S} = 12.8 \pm 0.55\text{‰}$ ,  $n = 6$ ).

Таким образом, в пределах Хараелахского интрузива установлена латеральная изменчивость изотопного состава серы сульфидов. На западном фланге интрузива, в первично-магматических сульфидах, величины  $\delta^{34}\text{S}$  составляют в среднем  $12.2 \pm 3.27\text{‰}$  ( $n = 24$ ). Без учета маломощного тела призматически-зернистых габбро-долеритов с аномальными значениями  $\delta^{34}\text{S} = 4.4\text{‰}$  ( $n = 3$ ), в основной массе оруденения значение  $\delta^{34}\text{S}$  составляет  $13.4 \pm 1.05\text{‰}$  ( $n = 21$ ). На глубинах залегания свыше 1700 м изотопный состав серы в среднем составляет  $9.4 \pm 1.68\text{‰}$  ( $n = 47$ ).

Обедненность тяжелым изотопом серы сульфидов пикритовых габбро-долеритов по сравнению с сульфидами такситовых габбро-долеритов верхнего и нижнего эндоконтактов в глубинной части Хараелахского интрузива (скважина РГ-2кл) противоречит общепринятому представлению о гомогенности изотопного состава серы сульфидов в промышленно-рудноносных интрузивах (Изотопная геология ..., 2017; Malitch et al., 2014). Установленные различия в распределении величин  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов двух серий пород, характеризующихся также резкими магматическими контактами, указывают на становление Хараелахского интрузива по механизму множественных внедрений. Латеральная же изменчивость изотопного состава серы сульфидов отражает, по-видимому, прогрессирующую контаминацию и/или возрастающую степень восстановления сульфатной серы по мере продвижения порций рудоносной магмы к месту ее современного залегания, как это будет рассмотрено ниже.

#### *Изотопные характеристики массивных руд*

В разрезе скважины РГ-2кл залежь массивных сульфидных руд локализована в нижней части тела такситовидных габбро-долеритов (фиг. 4а). Количество сульфидов закономерно увеличивается сверху вниз в горизонте такситовидных габбро-долеритов, от тонкой сидеронитовой вкрапленности (около 10 об. % сульфидов) вверху до гнездовой и прожилковой вблизи тела богатых руд (20–30 об. % сульфидов). По всему разрезу

такситовидных габбро-долеритов и всей залежи массивных руд средний по пробе изотопный состав серы сульфидов варьирует в пределах от 9.7 до 10.9‰  $\delta^{34}\text{S}$ , и лишь в габбро-долеритах, непосредственно подстилающих тело богатых руд, сера сульфидов утяжеляется до 12.3‰  $\delta^{34}\text{S}$ . Расположение массивных руд в горизонте такситовидных габбро-долеритов, а также близкий изотопный состав серы сульфидов массивных и вкрапленных руд указывают на единый источник серы и синхронность поступления их сульфидоносных расплавов к месту современного залегания.

Положение и характер контактов тела массивных руд в разрезах ЗФ-23 и ВФ-69 не позволяют сделать однозначных выводов об относительном времени поступления массивных руд к месту их современного залегания, хотя текстурные признаки на других участках свидетельствуют о более позднем времени их внедрения (Дюжиков и др., 1988). В скважине ВФ-69 массивные руды локализованы в нижнем экзоконтакте интрузива и по изотопному составу серы неотличимы от вкрапленных сульфидов такситовых габбро-долеритов. В скважине ЗФ-23, как указано выше, изотопный состав серы сульфидов еще более гомогенен. Таким образом, наши данные по изотопному составу серы сульфидов свидетельствуют в пользу ко-магматичности массивных руд и вкрапленных сульфидов в перекрывающем такситовом горизонте.

#### *Изотопный состав серы Пясино-Вологодчанского интрузива*

В разрезах слаборудоносного Пясино-Вологодчанского интрузива проявлена незакономерная гетерогенность изотопного состава серы сульфидов: значение  $\delta^{34}\text{S}$  изменяется от  $-0.1$  до  $+10\text{‰}$  независимо от минерального состава пород и их положения в разрезе. При этом наблюдается отчетливая положительная корреляция содержания серы в породе и ее изотопного состава в сульфидах (фиг. 6). По латерали интрузива, с учетом наших данных и данных предшественников (Грищенко, 1987; Malitch et al., 2014; Изотопная геология..., 2017; Служеникин и др., 2020), диапазон вариаций изотопного состава серы сульфидов не меняется, как не меняется и степень рудоносности массива.

#### *Вариации значений $\delta^{34}\text{S}$ в сосуществующих первично-магматических сульфидах Хараелахского и Пясино-Вологодчанского интрузивов*

Согласно более ранним данным, для руд промышленно рудоносных интрузивов характерна закономерность, при которой в сосуществующих в одном вкрапленнике, в одном шлифе или образце сульфидах изотопный состав серы обычно

утяжеляется в направлении от пирротина к пентландиту и халькопириту (Коваленкер и др., 1974; Ryabov et al., 2014; Лихачев, 2006). В результате наших исследований указанная закономерность не подтвердилась ни в рудах Хараелахского интрузива, ни в рудах Пясино-Вологочанского интрузива. Выяснилось, что для первично-магматических сульфидов Хараелахского и Пясино-Вологочанского интрузива характерна иная закономерность, при которой моносulfиды железа (пирротин, троилит) и sulfиды меди (халькопирит, мойхукит, кубанит) из одного аншлифа не проявляют значимых различий в изотопном составе серы, тогда как сера пентландита всегда “легче” в среднем на  $1.35 \pm 0.28\text{‰}$  ( $n = 52$ ), чем в халькопирите/мойхуките/кубаните и на  $1.18 \pm 0.26\text{‰}$  ( $n = 48$ ), чем в пирротине/троилите. Для пентландита данные по фракционированию изотопов серы в литературе отсутствуют, но при использовании данных для близкой по составу шпинели (виоларита  $\text{FeNi}_2\text{S}_4$ ) (Li, Liu, 2006) температуры предполагаемого изотопного равновесия пентландита с троилитом, минералами группы халькопирита и кубанитом превышают  $550^\circ\text{C}$ , что согласуется с незначительной, характерной для высокотемпературного обмена (Ohmoto, Rye, 1979; Li, Liu, 2006), разницей в изотопном составе и для других сульфидных пар.

#### *Следствия для интерпретации происхождения изотопно-тяжелой серы*

Установленный нами тренд не согласуется с моделью поступления первично изотопно-гомогенных и изотопно-тяжелых сульфидов из мантийного или ниже-корового резервуаров (Лихачев, 2006, 2019; Криволуцкая, 2014а, б; Yao, Mungall, 2021). Надо отметить, что геохимические характеристики этих гипотетических изотопно-аномальных нижнекоровых и верхнемантийных резервуаров в структуре восточного края платформы неизвестны. Напротив, близ-мантийное значение  $\delta^{34}\text{S}$  в трапповых базальтах (Ripley et al., 2003), а также близ-мантийное среднее значение ниже  $5\text{‰}$  для первично-магматических сульфидов в интрузивах зубовского типа (Grinenko, 1985; Malitch et al., 2014; Служеникин и др., 2020) исключают возможность аномально высокой величины  $\delta^{34}\text{S}$  в сублитосферной мантии, современной трапповому вулканизму.

Ripley and Li (2003) показали, что при длительном обмене ассимилированной коровой серы с магматической серой из неограниченно большого объема силикатного расплава изотопный состав несмешиваемых сульфидов будет стремиться к значениям магматического источника. Процесс, ведущий к гомогенизации и облегчению изотопных характеристик осадочной серы, одновремен-

но должен приводить к обогащению сульфидного расплава халькофильными элементами, в том числе элементами платиновой группы. Степень обмена описывается в рамках концепции R-фактора (отношение масс сульфидного и силикатного расплавов, участвующих в обмене – Campbell et al., 1983; Leshner, Burnham, 2001; Ripley, Li, 2003), которая к настоящему времени наиболее удовлетворительно описывает механизм уникального ЭПГ-обогащения норильских руд (Naldrett et al., 1992, 1995). На фиг. 8а показаны ожидаемые тренды изменения значений  $\delta^{34}\text{S}$  в ходе обмена гипотетических сульфидных расплавов с первичным  $\delta^{34}\text{S}$ , равным 12 и 22, с силикатной магмой в условиях, близких к сульфидному насыщению ( $0.1 \text{ мас. \% S}$ ,  $\delta^{34}\text{S} = 0$ ). По мере транспорта сульфидов в силикатном расплаве значения  $\delta^{34}\text{S}$  должны уменьшаться (Leshner, Burnham, 2001; Ripley, Li, 2003):

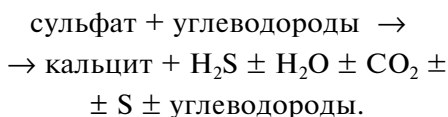
$$c_{\text{сульф}}^f = (\delta^{34}S_{\text{сульф}}^i + R_0\delta^{34}S_{\text{силик}}^i)/(1 + R_0),$$

где  $R_0 = (C_{\text{силик}}/C_{\text{сульф}})R$ ,  $\delta^{34}S_{\text{сульф}}^f$  – конечный состав серы сульфида,  $\delta^{34}S_{\text{сульф}}^i$  – начальный состав,  $\delta^{34}S_{\text{силик}}^i$  – начальный состав серы силикатного расплава.

Очевидно, что наблюдаемое утяжеление изотопного состава серы к фронтальным частям интрузива не согласуется с результатами, ожидаемыми при росте R-фактора, то есть нарастающем обмене между сульфидом и силикатным расплавом. Наблюдаемое в Хараелахском интрузиве увеличение значений  $\delta^{34}\text{S}$  предполагает либо более полное восстановление окисленной серы по мере движения расплавов в магматическом канале, как предложено Горбачевым и Гриненко (1973), либо дополнительную ассимиляцию осадочной серы вдоль путей следования, что также допускалось этими авторами.

Попытки смоделировать образование изотопно-тяжелых сульфидов Октябрьского месторождения привели Л.Н. Гриненко (Grinenko, 1985) к выводу, что источниками серы для сульфуризации магмы промышленно-рудноносных интрузивов были сероводородсодержащие газовые бассейны. Однако сера газонефтяных бассейнов имеет широкий диапазон вариаций и обычно обеднена тяжелым изотопом примерно на  $15\text{‰}$  относительно синхронных ангидритов и гипсов (Thode, Monster, 1965). Происхождение  $\text{H}_2\text{S}$  с тяжелым изотопным составом серы обсуждается в недавней работе В.В. Рябова с соавторами (2018), которая рассматривает возможность восстановления сульфатной серы в процессе абиогенной сульфат-редукции при взаимодействии углеводородов с ангидритом. Авторы предполагают, что при высокотемпературном взаимодействии угле-

водородов с сульфатами и большим объеме вовлечения в этот процесс последних будет образовываться сероводород, изотопный состав серы которого будет максимально приближен к таковому осадочного ангидрита. Так, например, Krouse (1980) показал, что высокотемпературное восстановление сульфатов (так называемая термохимическая сульфат-редукция) привело к образованию изотопно тяжелого сероводорода с изотопным составом серы, идентичным таковому в ассоциирующих эвапоритах в бассейнах Альберты (Канада). “Пропаривание” сульфатов углеводородами с образованием сероводорода также высвобождает кальций, который сохраняется в виде кальцита согласно реакции (Jiang et al., 2015):



Требуемый масштаб ассимиляции ангидрита 23 мас. % S и ее изотопным составом ~22‰ δ<sup>34</sup>S (Рябов и др., 2018) магматическим расплавом (с сульфидной серой состава ~0‰ δ<sup>34</sup>S) можно схематически (фиг. 8б) посчитать по следующей формуле масс-баланса для закрытой системы, принимая, что количество изотопов серы оста-

лось неизменным в ходе реакции (Ripley, Li, 2003):

$$K C_{\text{кон}}^i \delta^{34} S_{\text{кон}}^i + M C_{\text{маг}}^i \delta^{34} S_{\text{маг}}^i = C_{\text{смеси}}^f \delta^{34} S_{\text{смеси}}^f,$$

где δ<sup>34</sup>S<sub>кон</sub> и δ<sup>34</sup>S<sub>маг</sub> – изотопные составы, K и M – массовые пропорции компонентов (контаминанта и магмы, K + M = 1), C<sub>кон</sub> и C<sub>маг</sub> – концентрации серы в контаминанте (кон) и сульфидоносной магме (маг); при этом индексы i and f указывают на исходные и конечные продукты соответственно.

Расчет показывает, что ~0.5 мас. % ангидрита требуется, чтобы обеспечить сдвиг изотопного состава магматических сульфидов до 12‰ δ<sup>34</sup>S при начальном содержании серы в расплаве 0.1 мас. %, хотя количество контаминанта возрастает до ~5 мас. % при условии 1 мас. % S в сульфидоносной магме. Очевидно, что полностью закрытая система нереалистична для природных условий и не может обеспечить наблюдаемые количества сульфидов в рудоносных интрузивах. Модель полностью открытой системы можно представить как совокупность множественных сдвигов изотопного состава серы dδ<sub>маг</sub> при прохождении отдельных порций магмы (dM) через контаминант. В этом случае уравнение для проточной системы будет иметь вид:

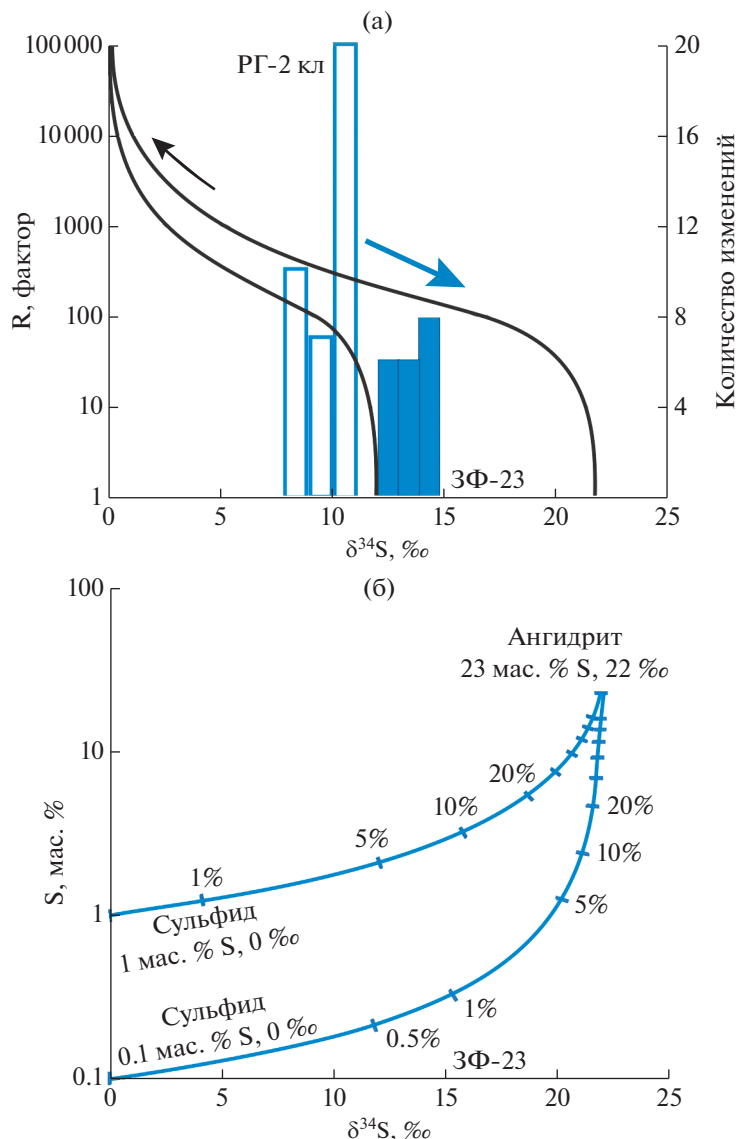
$$K/M = \ln((d\delta_{\text{маг}}^f - d\delta_{\text{маг}}^i) / (-d\delta_{\text{маг}}^f + d\delta_{\text{кон}}^i - \Delta) + 1) (C_{\text{кон}}/C_{\text{маг}}),$$

где Δ = δ<sup>34</sup>S<sub>кон</sub><sup>f</sup> – δ<sup>34</sup>S<sub>маг</sub><sup>f</sup> в условиях равновесия, что при магматических температурах может приниматься равным нулю. Это уравнение было впервые предложено (Taylor, 1977) для описания кислородного изотопного обмена вода–порода и может быть использовано для расчетов обмена стабильных изотопов серы (Ripley, Li, 2003). Из него следует, что конечный состав магматических сульфидов экспоненциально зависит от отношения контаминант/расплав, и при волюнтаристическом подборе последнего можно объяснить самые широчайшие вариации.

Механизм высокотемпературной ассимиляции сероводородных газов или флюидов, впервые предложенный Grinenko (1985), был в дальнейшем модифицирован в моделях Li et al. (2003) и Рябова и др. (2018). Ассимиляция газа/флюида в условиях непрерывного обмена между сульфидом, магмой и контаминантом позволяет разрешить противоречие между изотопно-тяжелым составом норильских сульфидов (что предполагает незначительную степень контаминации) и высоким запасами серы, цветных металлов и ЭПГ (что требует больших объемов ассимилированной серы и высоких значений R-фактора). Расчетные (Poulson, Ohmoto, 1989) и эмпирические данные для проточных магматических систем

(Leshner, 2017; Samalens et al., 2017) и контактовой минерализации (Арискин и др., 2021) подтверждают реалистичность и универсальность механизма флюидного транспорта серы из вмещающих пород в интрузив. Этот процесс не требует плавления или растворения осадочного контаминанта, которые могут быть эффективными в динамических условиях проточных магматических каналов (Li et al., 2003; Yudovskaya et al., 2018), но имеют значительные термальные и химические ограничения (Robertson et al., 2015).

Так, расчеты А.П. Лихачева (2002) предсказывают, что ассимиляция ангидрита, требуемая для накопления содержащейся в норильских интрузивах серы, превратит магматическую массу в гибрид, неспособный к дальнейшему перемещению и какой-либо последующей эволюции (Лихачев, 2002). Наша модель предполагает, что контаминация ангидрит-содержащих осадочных пород наиболее значительно проявилась в формировании краевых гибридных габброидных серий, которые формировались из такой кристаллической каши. Отсутствие признаков избыточного кальция, как следствия переработки ангидрита, также часто рассматривается как свидетельство отсутствия ассимиляции последнего. Однако избыточный кальций при раннемагматической ассимиля-



**Фиг. 8.** Расчетные вариации изотопного состава серы в зависимости от (а) значений R-фактора при первичных значениях  $\delta^{34}\text{S}$  равных 12 и 22 ‰. Черной стрелкой показан ожидаемый тренд уменьшения значений  $\delta^{34}\text{S}$  при увеличении R, синей стрелкой показан наблюдаемый тренд изменения от тыловых (РГ-2кл) к фронтальным (ЗФ-23) частям Харалахского интрузива. б – расчетные линии смешения магматического сульфида (0.1 и 1 мас. % S с  $\delta^{34}\text{S}=0$ ‰) и контаминанта с составом ангидрита ( $\delta^{34}\text{S}=22$ ‰).

ции и восстановлении ангидрита до сероводорода мог внести вклад в формирование пород, богатых высоко-Са плагиоклазом, таких как лейкогаббро и такситовые габбро-долериты краевых серий (Рябов и др., 2018; Sluzhenikin et al., 2020). Обогащение сульфидов в такситовых породах эндоконтактов тяжелым изотопом по сравнению с сульфидами из непосредственно соседствующих с ними пикритовых габбро-долеритов также свидетельствует в пользу более высокой степени контаминации этих пород. Как известно, промышленно-рудноносные интрузивы Талнахского и Норильского рудного узлов содержат горизон-

ты крупнозернистых лейкогаббро, состоящих на 70–80% из основного кумулюсного плагиоклаза (Лихачев, 2019). Кроме того, на флангах промышленно-рудноносных интрузивов широко развиты маломощные площадные силлы габбро-долеритов (интрузивы круглогорского типа), в которых лейкогаббро являются характерными породами и нередко слагают до половины мощности силла (Служеникин и др., 2018). Объемы лейкогаббро как в самом теле интрузива, так и на его флангах, находятся в прямой зависимости с количеством сульфидного расплава, внедрившегося несколько позже с основной массой магнезиальных пород

(Лихачев, 2019) и, возможно, являются индикаторами масштабности процессов сульфат-редукции.

К западной части Хараелахского интрузива приурочена наиболее крупная из всех известных в районе залежей массивных руд, в которой изотопный состав серы сульфидов гомогенен и наиболее близок к составу серы осадочного ангидрита. Следовательно, данные сульфиды образованы в результате ассимиляции максимальной пропорции сульфатов, которые, возможно, были восстановлены углеводородами, как это предполагают Рябов и др. (2018). Пониженные значения  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов в рудах глубинной части Хараелахского интрузива отражают меньшие пропорции ассимилированной сульфатной серы. Пикритовые габбро-долериты из глубинной части интрузива (разрез скважины РГ-2кл), в которых установлена бедная сульфидная вкрапленность и наиболее низкие значения  $\delta^{34}\text{S}$  ( $7.4 \pm 1.38\%$ ,  $n = 12$ ), в рамках нашей модели представляют собой наиболее поздние инъекции магмы, образовавшей Хараелахский рудоносный интрузив. В этом случае разница в почти 3% между изотопным составом сульфидов в сосуществующих пикритовых и такситовых габбродолеритах ( $\delta^{34}\text{S} = 10.2$ ) указывает на более высокие значения R-фактора для высокомагнезиальных магм, что соответствует и большей мощности пикритового горизонта.

Исходя из геологического строения Хараелахского интрузива и данных по изотопному составу серы сульфидов, можно предположить, что интрузив образован в результате множественных инъекций рудоносной магмы, которая испытала длительную по времени кристаллизационную дифференциацию в протяженной по латерали промежуточной магматической камере или подводящем канале, локализованных в ниже-средне-палеозойской осадочной толще, где происходило стягивание пластовых флюидов и восстановление сульфатной серы.

Родоначальные магмы Пясино-Вологочанского интрузива, так же как и родоначальные магмы Хараелахского интрузива, испытали кристаллизационную дифференциацию и ассимиляцию в верхнекоровом промежуточном очаге. Однако время существования очага и транспорта было не достаточным для масштабных процессов сульфаторедукции и последующей сульфуризации магм сероводородными газами. Прямая корреляция между значениями  $\delta^{34}\text{S}$  и содержанием серы, а также отсутствие богатых руд в Пясино-Вологочанском интрузиве указывает на кратковременность или неэффективность сульфидно-силикатного обмена, в результате чего образовывалось малое количество сульфидного расплава, изотопный состав серы которого не успел гомогенизироваться. Необходимо отметить, что Пяси-

но-Вологочанский интрузив характеризуется гораздо меньшей степенью дифференциации (Служеникин, Кривоуцкая, 2015) и, что наиболее важно, в его разрезе практически отсутствуют горизонты крупнозернистых лейкогаббро и такситовых габбро-долеритов, а на флангах интрузива не выявлены силлы с крупнозернистыми лейкогаббро, что также согласуется с предлагаемой гипотезой.

## ВЫВОДЫ

1. Латеральная изменчивость изотопного состава серы первично-магматических сульфидов Хараелахского интрузива проявлена в увеличении значения  $\delta^{34}\text{S}$  от тыловой (корневой) к фронтальной части массива. Такая зональность, а также контрастный изотопный состав серы сульфидов в породах краевых серий и в пикритовых габбродолеритах центральной серии в глубинной части разреза, отражают последовательность поступления рудоносной магмы к месту современного залегания интрузива. Одинаковый изотопный состав серы вкрапленных сульфидов такситовых пород и массивных руд, обогащенный тяжелым изотопом по сравнению с сульфидами в такситовых габбродолеритах, предполагает, что такситовые горизонты, скорее всего, являются непосредственным местом генерации сульфидных расплавов. Отсутствие корреляционных зависимостей изотопного состава серы и ее содержания в породе и в целом относительно узкие вариации значения  $\delta^{34}\text{S}$  отражают длительность динамического обмена сульфид-силикат и гомогенное распределение ассимилированной газовой фазы в магме. На всем пути транспорта магм через сульфат-содержащие породы происходило термально-химическое разложение сульфатов и восстановление сульфатной серы углеводородами, ассимиляция сероводородных газов и гомогенизация изотопного состава серы сульфидов. Изотопный эффект прогрессирующей местной ассимиляции, обеспечивающей обогащение сульфидов тяжелым изотопом, превалировал над эффектом сульфидно-силикатного обмена, ведущего к гомогенизации изотопного состава серы с асимптотическим приближением к изотопному составу в первичной магме.

Установленные вариации не согласуются с первично изотопно-тяжелым составом серы сульфидов в магматическом источнике.

2. В Пясино-Вологочанском интрузиве отсутствует латеральная изменчивость изотопного состава серы первично-магматических сульфидов. Для данного интрузива характерен широкий диапазон значений  $\delta^{34}\text{S}$  и их прямая корреляция с содержанием серы в породе. Данные особенности, а также слабая дифференциация и рудоносность

массива отражают относительную кратковременность стагнирования расплавов в промежуточной магматической камере и неэффективность ассимиляции и сульфидно-силикатного обмена в резидентном канале.

3. Объемы лейкогабброидных пород, включая крупнозернистое лейкогаббро и богатые плагиоклазом такситовые габбро-долериты, как в самом теле интрузива, так и на его флангах, вероятно, связаны прямой зависимостью с объемом сульфидной массы, локализованной в основном теле интрузива. Данные породы можно рассматривать как индикаторы проявления сульфат-редукции и степени сульфидоносности интрузивных образований на слабоизученных площадях.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность руководству ПАО «ГМК «Норильский никель» и ООО «Норильскгеология» (сейчас «НН Технические Сервисы») за финансовое обеспечение полевых экспедиционных и аналитических работ, за постоянный интерес, внимание и помощь в проводимых исследованиях. Авторы благодарны Е.О. Дубининой и С.Ф. Служеникину за конструктивные критические замечания и рецензии, способствовавшие улучшению рукописи.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования проведены в ИГЕМ РАН при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 21-17-00119.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Арискин А.А., Пшеницын И. В., Дубинина Е. О., Коссова С. А., Соболев С. Н.* Изотопный состав серы в оливковых габброноритах рудоносного апофиза Иоко-Довыренского интрузива в северном Прибайкалье // *Петрология*. 2021. Т. 29. № 6. С. 569–587.
- Виноградов А.П., Гриненко Л.Н.* Изотопный состав серы сульфидов медно-никелевых месторождений и рудопроявлений Норильского района в связи с вопросами их генезиса // *Геохимия*. 1966. № 1. С. 3–14.
- Годлевский М.Н.* Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. М.: Госгеолтехиздат, 1959.
- Годлевский М.Н., Гриненко Л.Н.* Некоторые данные об изотопном составе серы сульфидов Норильского месторождения // *Геохимия*. 1963. № 1. С. 35–39.
- Горбачев Н.И., Гриненко Л.Н.* Изотопный состав сульфидов и сульфатов Октябрьского медно-никелевого месторождения (Норильский район) и некоторые вопросы его генезиса // *Геохимия*. 1973. № 8. С. 1127–1136.
- Гриненко Л.Н.* Генетическая модель формирования сульфидных медно-никелевых месторождений на основании изотопно-геохимических данных // *Построение моделей рудообразующих систем*. Отв. ред. Сотников В.И. Новосибирск: Наука, 1987. С. 119–128.
- Гриненко Л.Н., Степанов В.К.* Изотопные соотношения и содержания серы в дифференцированных интрузивах Имангдинского рудного узла // *Геохимия*. 1985. № 11. С. 1406–1416.
- Дюжигов О.А., Дистлер В.В., Струнин Б.М.* и др. Геология и рудоносность Норильского района. М.: Недра, 1988.
- Зотов И.А.* Генезис трапповых интрузивов и метаморфических образований Талнаха. М.: Наука, 1979.
- Изотопная геология норильских месторождений (под ред. *О.В. Петрова*). СПб.: ВСЕГЕИ, 2017. 348 с.
- Коваленкер В.А., Гладышев Г.Д., Носик Л.П.* Изотопный состав серы сульфидов из месторождений Талнахского рудного узла в связи с их селеноносностью // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* № 2. 1974. С. 80–91.
- Криволуцкая Н.А.* Мантийная природа изотопно-тяжелой серы в рудах Норильских месторождений // *ДАН*. 2014а. Т. 454, № 3. С. 319–321.
- Криволуцкая Н.А.* Эволюция траппового магматизма и Pt-Cu-Ni рудообразование в Норильском районе. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2014б. 305 с.
- Лихачев А.П.* Платино-медно-никелевые и платиновые месторождения: механизмы накопления, новые источники и методы получения рудных веществ // *Руды и металлы*. 2002. № 5. С. 9–22.
- Лихачев А.П.* Платино-медно-никелевые и платиновые месторождения. М.: Эслан, 2006.
- Лихачев А.П.* Возможность самообогащения рудным веществом и тяжелым изотопом серы ( $^{34}\text{S}$ ) мантийных магм, формирующих платино-медно-никелевые месторождения и перспективное место для локализации руд в Норильском районе // *Отечеств. геология*. 2019. № 3. С. 32–49.
- Малич К.Н., Баданина И.Ю., Туганова Е.В.* Рудоносные ультрамафит-мафитовые интрузивы Полярной Сибири: возраст, условия образования, критерии прогноза. Екатеринбург. ИГГ УрО РАН. 2018. 287 с.
- Радько В.А.* Фации интрузивного и эффузивного магматизма Норильского района. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2016. 226 с.
- Рябов В.В., Симонов О.Н., Снисар С.Г., Боровиков А.А.* Источник серы сульфидных месторождений в траппах сибирской платформы по изотопным данным // *Геология и геофизика*. 2018. Т. 59. № 8. С. 1176–1194.
- Рябов В.В., Шевко А.Я., Гора М.П.* Магматические породы Норильского района. Новосибирск: Нонпарель, 2000. Т. 1, 2.
- Служеникин С.Ф., Криволуцкая Н.А.* Пясино-Вологодчанский интрузив: геологическое строение и платино-медно-никелевые руды (Норильский район) // *Геология руд. месторождений*. 2015. Т. 57. № 5. С. 424–444.
- Служеникин С.Ф., Малич К.Н., Григорьева А.В.* Базит-гипербазитовые дифференцированные интрузивы круглогорского типа: петрология и рудоносность (Норильский район) // *Петрология*. 2018. Т. 26. № 3. С. 282–316.
- Служеникин С.Ф., Малич К.Н., Туровцев Д.М.* Зубовский тип дифференцированных базит-гипербазитовых интрузивов Норильского района: петрогеохимические характеристики и рудоносность // *Петрология*. 2020. Т. 28. № 5. С. 511–544.

- Туровцев Д.М.* Контактный метаморфизм Норильских интрузий. М.: Научный мир, 2002. 318 с.
- Урванцев Н.Н.* Некоторые вопросы формирования рудоносных интрузий и руд Норильска // Медно-никелевые руды Талнахского рудного узла. Л.: НИИГА, 1972. С. 123–127.
- Barnes S.J., Malitch K.N., Yudovskaya M.A.* Introduction to a Special Issue on the Norilsk-Talnakh Ni–Cu–Platinum group element deposits // *Econ. Geol.* 2020. V. 115. P. 1157–1172.
- Campbell I.H., Naldrett A.J., Barnes S.J.* A Model for the origin of the platinum-rich sulfide horizons in the Bushveld and Stillwater Complexes // *J. Petrol.* 1983. V. 24. P. 133–165.
- Czamanske G.K., Zeniko T.E., Fedorenko V.A., Calk L.C., Budahn J.R., Bullock J.H., Jr. Fries T.L., King B-S. W., Siems D.F.* Petrographic and geochemical characterization of ore-bearing intrusions of the Noril'sk type, Siberia: with discussion of their origin // *Res. Geol. Spec. Iss.* 1995. № 18. P. 1–48.
- Fiège A., Holtz F., Shimizu N., Mandeville C.W., Behrens H., Knipping J.L.* Sulfur isotope fractionation between fluid and andesitic melt: An experimental study // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2014. V. 142. P. 501–521.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.07.015>
- Fiège A., Holtz F., Behrens H., Mandeville C.W., Shimizu N., Crede L.S.* Experimental investigation of the S and S-isotope distribution between H<sub>2</sub>O-S ± Cl fluids and basaltic melts during decompression // *Chem. Geol.* 2015. V. 393–394. P. 36–54.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.11.012>
- Grinenko L.N.* Sources of sulfur of the nickeliferous and barren gabbro-dolerite intrusions of the northwest Siberian platform // *Int. Geol. Rev.* 1985. V. 28. P. 695–708.
- Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Budnitskiy S.Y., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V., Levitskii V.I.* Precision analysis of multi-sulfur isotopes in sulfides by femtosecond laser ablation GC-IRMS at high spatial resolution // *Chem. Geol.* 2018. V. 493. P. 316–326.
- Iacono-Marziano G., Ferraina C., Gaillard F., Di Carlo I., Arndt N.T.* Assimilation of sulfate and carbonaceous rocks: Experimental study, thermodynamic modeling and application to the Noril'sk-Talnakh region (Russia) // *Ore Geol. Rev.* 2017. V. 89. P. 399–413.
- Jiang L., Worden R.H., Cai C.* Generation of isotopically and compositionally distinct water during thermochemical sulfate reduction (TSR) in carbonate reservoirs: Triassic Feixianguan Formation, Sichuan Basin, China // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2015. V. 165. P. 249–262.
- Krouse H.R.* Sulphur isotopes in our environment // *Isotope Geochemistry, Vol. 1. The Terrestrial Environment.* Fritz, P., Fontes, J. Ch. (Eds.). Amsterdam, Elsevier, 1980. P. 435–471.
- Leshner C.M.* Roles of xenomelts, xenoliths, xenocrysts, xenovolatiles, residues, and skarns in the genesis, transport, and localization of magmatic Fe–Ni–Cu–PGE sulfides and chromite // *Ore Geol. Rev.* 2017. V. 90. P. 465–484.
- Leshner C.M., Burnham O.M.* Multicomponent elemental and isotopic mixing in Ni–Cu–(PGE) ores at Kambalda, Western Australia // *Can. Mineral.* 2001. V. 39. P. 421–446.
- Li C., Ripley E.M., Naldrett A.J.* Compositional variations of olivine and sulfur isotopes in the Noril'sk and Talnakh intrusions, Siberia: Implications for ore-forming processes in dynamic magma conduits // *Econ. Geol.* 2003. V. 98. P. 69–86.
- Li C., Ripley E.M., Naldrett A.J.* A new genetic model for the giant Ni–Cu–PGE sulfide deposits associated with the Siberian flood basalts // *Econ. Geol.* 2009a. V. 104. № 2. P. 291–301.  
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.104.2.291>
- Li C., Naldrett A.J., Shmitt A.K. et al.* Magmatic anhydrite-sulfide assemblages in plumbing system of the Siberian Traps // *Geology.* 2009b. V. 37. P. 259–262.  
<https://doi.org/10.1130/G25355A.1>
- Likhachev A.P.* Ore-bearing intrusions of the Noril'sk region // *Proceed. of the Sudbury-Noril'sk Symp.* Ontario: Geological Survey, 1994. Special vol. 5. P. 185–201.
- Li Y.B., Liu J.M.* Calculation of sulfur isotope fractionation in sulfides // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. V. 70. P. 1789–1795.
- Malitch K.N., Latypov R.M., Badanina I.Yu., Sluzhenikin S.F.* Insights into ore genesis of Ni–Cu–PGE sulfide deposits of the Noril'sk Province (Russia): evidence from copper and sulfur isotopes // *Lithos.* 2014. V. 204. P. 172–187.
- Naldrett A.J., Lightfoot P.C., Fedorenko V.A., Gorbachev N.S., Doherty W.* Geology and geochemistry of intrusions and flood basalts of the Noril'sk region, USSR, with implication to the origin of the Ni–Cu ores // *Econ. Geol.* 1992. V. 87. P. 975–1004.
- Naldrett A.J., Fedorenko V.A., Lightfoot P.C., Kunilov V.I., Gorbachev N.S., Doherty W., Johan Z.* Ni–Cu–PGE deposits of Noril'sk region, Siberia: their formation in conduits for flood basalt volcanism // *Trans. Inst. Min. Metall.* 1995. V. 104. P. B18–B36.
- Ohmoto H., Rye R.O.* Isotope of sulfur and carbon // *Geochemistry of Hydrothermal deposits.* Barnes H.L. (Eds.). John Wiley & Sons, 1979. P. 509–567.
- Poulson S.R., Ohmoto H.* Devolatilization equilibria in graphite-pyrite-pyrrhotite bearing pelites with application to magma-pelite interaction // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1989. V. 101. P. 418–425.
- Ripley E.M., Li C.* Sulfur isotope exchange and metal enrichment in the formation of magmatic Cu–Ni–PGE deposits // *Econ. Geol.* 2003. V. 98. P. 635–641.
- Ripley E.M., Lightfoot P.C., Li C. et al.* Sulfur isotopic studies of continental flood basalts in the Noril'sk region: implications for the association between lavas and ore-bearing intrusions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2003. V. 67. P. 2805–2817.
- Ripley E.M., Li C., Craig H. et al.* Micro-scale S isotope studies of the Kharaelakh intrusion, Noril'sk region, Siberia: Constraints on the genesis of coexisting anhydrite and sulfide minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2010. V. 74. P. 634–644.
- Robertson J.C., Barnes J.S., Le Vaillant M.* Dynamics of magmatic sulphide droplets during transport in silicate melts and implications for magmatic sulphide ore formation // *J. Petrol.* 2015. V. 56. P. 2445–2472.
- Ryabov V.V., Shevko A.Y., Gora M.P.* Trap Magmatism and Ore Formation in the Siberian Noril'sk Region. Dordrecht. Springer. 2014. 625 p.
- Samalens N., Barnes S.J., Sawyer E.W.* The role of black shales as a source of sulfur and semimetals in magmatic nickel-copper deposits: Example from the Partridge River

Intrusion, Duluth Complex, Minnesota, USA // *Ore Geol. Rev.* 2017. V. 81. P. 173–187.

*Schoneveld L., Barnes S.J., Godel B., Le Vaillant M., Yudovskaya M.A., Kamenetsky V., Sluzhenikin S.F.* Oxide-sulfide-melt-bubble interactions in spinel-rich taxitic rocks of the Norilsk-Talnakh intrusions, polar Siberia // *Econ. Geol.* 2020. V. 115. P. 1305–1320.

*Sluzhenikin S.F., Yudovskaya M.A., Barnes S.J., Abramova V.D., Le Vaillant M., Petrenko D.B., Grigor'eva A.V., Brovchenko V.D.* Low-sulfide platinum group element ores of the Norilsk-Talnakh camp // *Econ. Geol.* 2020. V. 115. P. 1267–1303.

<https://doi.org/10.5382/econgeo.4749>

*Taylor H.P. Jr.* Water/rock interaction and the origin of H<sub>2</sub>O in granitic batholiths // *J. of the Geological Society of London.* 1977. V. 133. P. 509–558.

*Thode H.G., Monster J.* Sulphur isotope geochemistry of petroleum, evaporites and ancient seas // *AAPG Mem.* 1965. 4. 367–77.

*Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V.* An improved femtosecond laser-ablation fluorination method for measurements of sulfur isotopic anomalies ( $\Delta^{33}\text{S}$  and  $\Delta^{36}\text{S}$ ) in sulfides with high precision // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2019. V. 33. P. 1722–1729.

*Yao Z., Mungall J.E.* Linking the Siberian flood basalts and giant Ni-Cu-PGE sulfide deposits at Norilsk // *JGR Solid Earth Res.* Article. 2021.

<https://doi.org/10.1029/2020JB020823>

*Yudovskaya M.A., Sluzhenikin S.F., Costin G., Shatagin K.N., Dubinina E.O., Grobler D.F., Ueckermann H., Kinnaird J.A.* Anhydrite assimilation by ultramafic melts of the Bushveld Complex, and its consequences to petrology and mineralization // *Soc. Econom. Geol. Special Publication.* 2018. V. 21. P. 177–206.

#### ФОНДОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

*Лапковский А.А., Радько В.А., Сидоренко И.П.* и др. Поиски месторождений сульфидных медно-никелевых руд на Лебяжнинской площади. ООО “Норильскгеология”, Спб., 2020.

*Лосев В.М.* и др. Геологическое строение и полезные ископаемые междуречья Амбарная-Вологочан (отчет Амбарнинской ГСП о съемке масштаба 1 : 50000 листа R-45-92-В, Г за 1968–70 гг.). НКГРЭ, Норильск, 1970.

*Матвеев И.А., Пинаев В.С., Легезина О.П.* и др. Оценка сульфидных медно-никелевых руд на Средне-Вологочанской площади. ПО “Норильскгеология”, Талнах, 2006.

*Шадрин Л.М., Федоренко В.А., Сухарева М.С., Макеева Л.В., Симонов О.Н., Михалев С.К., Кузнецова Н.П., Чуркин В.И., Зенько Т.Е., Туровцев Д.М., Гриненко Л.Н., Петухов И.Е.* Выявление и геологопетрологическое исследование апофиз дифференцированных интрузий Норильского района с целью поисков никеленосных массивов и их ветвей, перспективных на богатые руды (Отчет по теме Б.П.1/31(13) 414 за 1982–1986 гг. в 2 томах, 4 книгах). ПГО “Красноярскгеология”, Норильск, 1986.



УДК 550.4.02

## РАСТВОРИМОСТЬ ПЛАТИНЫ В ПИРИТЕ И ПИРРОТИНЕ<sup>1</sup>

© 2022 г. О. Н. Филимонова<sup>а</sup>, Н. Н. Акинфиев<sup>а</sup>, В. Д. Абрамова, Е. В. Ковальчук<sup>а</sup>,  
Д. А. Чареев<sup>б</sup>, Б. Р. Тагиров<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН  
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

<sup>б</sup>Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского,  
ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

\*e-mail: boris1t@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.07.2022 г.

После доработки 08.08.2022 г.

Принята к публикации 11.08.2022 г.

Температурный интервал процессов, приводящих к концентрированию Pt в земной коре, весьма широк: от высокотемпературных ортомагматических до низкотемпературных гидротермальных и биогенных. Пирит  $\text{FeS}_2$  и пирротин  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  являются важными компонентами сульфидных руд, содержащими элементы платиновой группы (ЭПГ). Обычно сульфиды Fe содержат от нескольких сотых до нескольких десятков ppm рассеянной (или “невидимой”) Pt. В настоящей работе сделана попытка обобщить имеющиеся данные по растворимости Pt в пирите и пирротине, дополнить их результатами опытов по синтезу этих минералов в присутствии фаз Pt, и построить модель, способную описать растворимость Pt в широком диапазоне температуры и летучести серы. В результате получены уравнения, которые позволяют рассчитать растворимость Pt (ppm) в интервале температуры  $300 < T < 1100^\circ\text{C}$  и летучести серы вплоть до равновесия с  $\text{S}_{(\text{ж})}$ . Построены таблицы растворимости Pt в пирите и пирротине в зависимости от температуры и летучести серы. Изоплеты растворимости Pt в сульфидах Fe нанесены на диаграмму  $\lg f(\text{S}_2) - 1000/T$ . Анализ положения основного поля рудообразования на диаграмме позволил показать, что при условиях, типичных для рудообразования,  $T < 700^\circ\text{C}$  и  $\lg f(\text{S}_2) < -4$ , пирит растворяет до первых ppm Pt, а пирротин – до первых сотен ppm Pt. С такими оценками совпадают максимальные концентрации Pt, установленные в минералах природных сульфидных руд.

*Ключевые слова:* платина, пирит, пирротин, растворимость, синтетические кристаллы

DOI: 10.31857/S0016777022060041

### ВВЕДЕНИЕ

В рудных месторождениях различного происхождения Pt обычно образует акцессорные минералы в виде соединений с элементами платиновой группы (ЭПГ), другими металлами (Fe, Ni, Cu, Sn, Pb, Au), полуметаллами (As, Sb, Te), халькогенами (S, Se), или рассеяна в сульфидных минералах (Дистлер и др., 1999). Последнюю, рассеянную форму часто называют “невидимой”, поскольку ее невозможно идентифицировать с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии. “Невидимая” Pt обогащает сульфидные минеральные ассоциации, состоящие в основном из халькопирита  $\text{CuFeS}_2$ , пентландита  $(\text{Fe, Ni})_9\text{S}_8$ , пирротина  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  (рo) и пирита  $\text{FeS}_2$  (рy). Обогащенные Pt пирит и пирротин

ортомагматического (без признаков гидротермального воздействия) происхождения могут образовываться при высоких температурах в результате выделения из моносльфидного твердого раствора *mss*, богатого серой, при охлаждении (Cabri et al., 2008; Dare et al., 2010, 2011, 2014; Smith et al., 2014; Zaccarini et al., 2014; Holwell 2017; Knight et al., 2017) или при кристаллизации из коматиитовой/базальтовой/щелочной магмы (Полтавец и др., 2002; Yang et al., 2013; Piña et al., 2015, 2016; Cabri et al., 2017; Graham et al., 2017). Известны платиносодержащие пирит и пирротин постмагматического гидротермального происхождения (Юшко-Захарова и др., 1970; Oberthur et al., 1997; Gervilla, Kojonen, 2002; Barnes et al., 2006; Piña et al., 2012, 2013; Djon, Barnes, 2012; Barnes, Ripley, 2016; Duran et al., 2016). Платиносодержащий пирит может образовываться при низких температурах в ходе процессов эпигенеза/катагенеза (Orberger et al., 2007; Pašava et al., 2013, 2017).

<sup>1</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна по <http://doi.org/10.31857/S0016777022060041> для авторизованных пользователей.

**Таблица 1.** Растворимость Pt в пирите и пирротине при 300–1100°C по экспериментальным данным и результатам анализа природных сульфидов. Сравнение исходных данных с модельным расчетом

№	Источник данных	Сульфид Fe, Ассоциация	lg/(S <sub>2</sub> ) <sup>a</sup>	T, °C	10 <sup>3</sup> /T, К	Растворимость Pt, ppm	lg (x(PtS <sub>2</sub> , PtS)) Пирит–x(PtS <sub>2</sub> ), пирротин–x(PtS) <sup>b</sup>	
							исходные данные	расчет <sup>B</sup>
1	Large et al., 2007; Mironov et al., 2008	Pu	–7.2...–3.7	300	1.745	8	–5.30	–5.36
2	Makovicky et al., 1992	Pu + PtS <sub>2</sub>	–3.2...–1.4	470	1.346	1400	–3.06	–2.92
3	Filimonova et al., 2019 <sup>Г</sup>		–0.2	590	1.159	40000	–1.58	–1.64
4	Эта работа (Обр. № 1431)		–3.0	540	1.230	40	–4.60	–4.61
5	Эта работа (Обр. № 1820)	Pu	–2.0	590	1.159	700	–3.36	–3.37
6	Эта работа (Обр. № 5591, 5595, 5596) и Filimonova et al., 2021	Pu + Po + PtS	–0.8	650	1.083	11500	–2.15	–1.72
7	Эта работа (Обр. № 1431)		–3.0	540	1.230	100	–4.33	–4.22
8	Эта работа (Обр. № 1820)	Po	–2.0	590	1.159	700	–3.47	–3.56
9	Эта работа (Обр. № 5591, 5595, 5596)	Pu + Po + PtS	–0.8	650	1.083	3000	–2.84	–2.89
10	Filimonova et al., 2021	Po	–6.7	650	1.083	200	–4.03	–4.17
11	Filimonova et al., 2021	Po + PtS + Pt	0.0	720	1.007	5400	–2.59	–2.40
12	Majzlan et al., 2002	Po + PtS + S <sub>1</sub>	2.5	1100	0.728	50000	–1.62	–1.83
13	Majzlan et al., 2002		–3.1	1100	0.728	1500	–3.17	–3.04
14	Majzlan et al., 2002	Po	1.2	1100	0.728	13700	–2.21	–2.11
15	Majzlan et al., 2002	Po + PtS + FePt <sub>3</sub>	0.8	1100	0.728	14700	–2.18	–2.20

Примечание. <sup>a</sup> определено по диаграмме Toulmin, Barton, 1964; <sup>b</sup> x<sub>PtS<sub>2</sub></sub>, x<sub>PtS</sub> – мольная доля минерала в твердом растворе; <sup>B</sup> рассчитано согласно уравнениям (11, 13, 15, 16); <sup>Г</sup> сосуществует с Pt<sub>0,92</sub>Fe<sub>0,08</sub>S<sub>2</sub> (C<sub>Fe</sub> = 2.51 ат. %).

Содержание Pt в природных пирите и пирротине, сосуществующих с изоферроплатиной Pt<sub>3</sub>Fe, куперитом PtS, сперрилитом PtAs<sub>2</sub> и другими Pt-содержащими фазами, обычно составляет от нескольких ppb до нескольких ppm (Large et al., 2007; Cabri et al., 2010; Dare et al., 2011; Piña et al., 2013, 2016). В уникальных случаях пирит и пирротин могут содержать до ~10–100 ppm Pt (Cabri et al., 2008; Piña et al., 2012) или даже до первых сотен ppm Pt (пирит: Oberthür et al., 1997; пирротин: Zaccarini et al., 2014).

Обзор и анализ литературных данных по изучению растворимости Pt в пирите и пирротине даны в работах (Filimonova et al., 2019, 2021). Растворимость Pt в пирите определена экспериментально в интервале температур 470–650°C (Makovicky et al., 1992; Cafagna, Jugo, 2016; Tauson et

al., 2017; Filimonova et al., 2019), а в пирротине – при температуре 450–1100°C (Makovicky et al., 1988, 1990, 1992; Ballhaus, Ulmer, 1995; Majzlan et al., 2002; Filimonova et al., 2021). Максимальное содержание рассеянной Pt установлено в синтетическом пирите, сосуществующем с PtAs<sub>1,3</sub>S<sub>0,1</sub> (1.4 мас. % Pt, Makovicky и др., 1992) и Pt<sub>0,92</sub>Fe<sub>0,08</sub>S<sub>2</sub> (4 мас. % Pt, наст. работа, табл. 1 и Filimonova et al., 2019). Пирротин, сосуществующий с Pt<sub>0,84</sub>Fe<sub>0,02</sub>S и жидкой серой при температуре 1100°C, содержит до 5 мас. % Pt (Majzlan et al., 2002).

Целью нашего исследования является построение модели, которая способна на количественном уровне описать растворимость Pt в сульфидах Fe в широком интервале температуры и летучести серы. Для этого синтезированы и изучены кристаллы минералов, сосуществующих с PtS<sub>2(к)</sub>

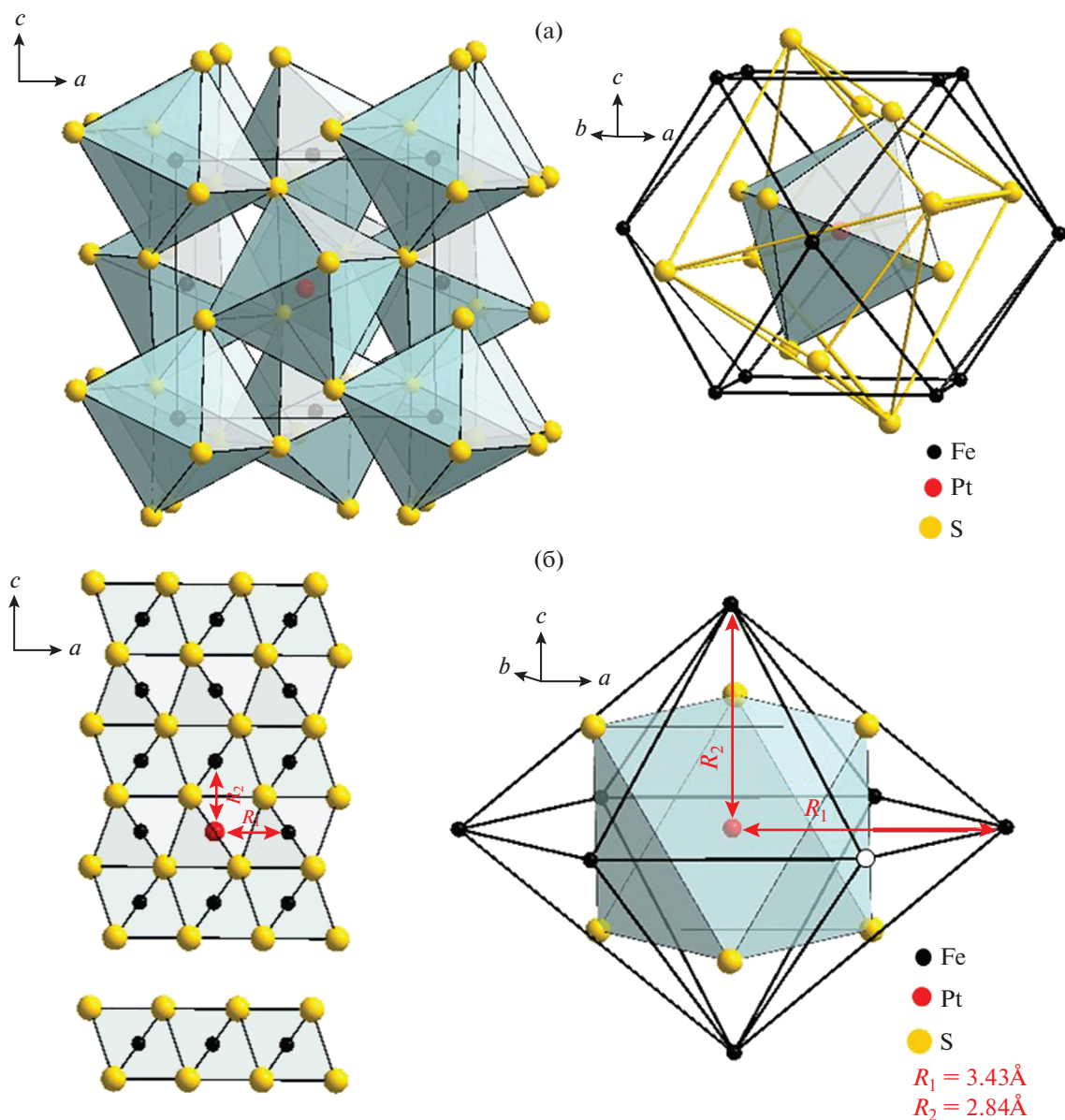
(пирит) и  $PtS_{(к)}$  (пирит, пирротин). Полученные данные обрабатывали совместно с литературными (Makovicky et al., 1988; Majzlan et al., 2002; Filimonova et al., 2019, 2021) с учетом форм нахождения Pt в пирите и пирротине, установленных методом рентгеновской спектроскопии поглощения XAS. С использованием полученных уравнений выполнен расчет растворимости Pt в сульфидах Fe в зависимости от параметров рудообразования от магматических до гидротермальных.

## ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ Pt В СУЛЬФИДАХ Fe

Формы нахождения Pt в сульфидах Fe определены путем изучения синтетических минералов методом XAS (Filimonova et al., 2019, 2021). В работе (Filimonova et al., 2019) изложены результаты опытов по синтезу пирита, выполненных при 580–590°C. Использовался метод синтеза из расплавов хлоридов щелочных металлов, активность Pt задавалась присутствием в системе сульфидов Pt. В результате были получены кристаллы пирита, содержащие до 4 мас. % Pt. Изучение полученных кристаллов методами сканирующей электронной микроскопии СЭМ и рентгеноспектрального микроанализа РСМА показало, что распределение Pt по зернам пирита носит зональный характер, но в пределах отдельных зон характер распределения Pt равномерный. По данным РСМА установлена отрицательная корреляционная связь между содержаниями Pt и Fe. Наклон корреляционной линии соответствует образованию твердого раствора в системе Pt–Fe–S и/или образованию  $PtS_2$ . Эти данные согласуются с результатами изучения синтезированных зерен методом XAS, согласно которым в пирите существуют две формы нахождения Pt. Основной формой является твердый раствор Pt в “формальной” степени окисления +4, которая изоморфно замещает Fe и находится в октаэдрическом окружении атомов S (фиг. 1а). Расстояние Pt–S в пирите примерно на 0.1 Å больше, чем расстояние Fe–S в чистом пирите ( $R_{Pt-S} = 2.35\text{Å}$ ,  $R_{Fe-S} = 2.26\text{Å}$ ). Различия в локальном атомном окружении Fe и Pt исчезают на расстоянии  $R > 2.5\text{Å}$  от катиона. Вторая форма нахождения Pt была определена с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения HR-ТЕМ как наноразмерные включения  $PtS_2$ . Нагрев приводит к частичному разложению (растворению) наноразмерных включений  $PtS_2$  с образованием твердого раствора  $(Fe_{1-x}Pt_x)_S$ . Следовательно, включения  $PtS_2$  можно рассматривать как продукт закалки. Полученные данные показывают, что в природных платиносодержащих пиритах могут существовать как твердый раствор Pt, так и, при высоком содержании Pt, наноразмерные включения  $PtS_2$ .

Интересно сравнить заряды Pt в пирите и  $PtS_2$  с зарядом Fe в пирите. Квантово-химические расчеты парциальных атомных зарядов Pt методом DDEC-6 дают значения +0.43 e (Pt в пирите) и +0.47 e ( $PtS_2$ ) (Evstigneeva et al., 2021), т.е. образование твердого раствора приводит к небольшому (0.04 e) снижению заряда Pt по сравнению с сопряженным сульфидом  $PtS_2$ . Вместе с тем, заряд Pt существенно выше, чем заряд Fe в чистом пирите и во второй координационной сфере Pt в твердом растворе  $(Fe,Pt)_S$  (+0.16 и +0.18 e соответственно). Таким образом, для пирита – минерала с существенной долей ковалентной составляющей химической связи, компенсация разницы зарядов катионов при замещении происходит за счет перераспределения электронной плотности. При этом стехиометрия сопряженных сульфидов  $FeS_2$  и  $PtS_2$  при образовании твердого раствора не меняется и замещение  $Fe \rightarrow Pt$  происходит без образования вакансий, несмотря на разницу в “формальном” заряде катионов (2+ для Fe и 4+ для Pt). Отсюда следует важный вывод: состав твердых растворов в области совместной устойчивости  $FeS_2$  и  $PtS_2$  не зависит от летучести серы, а определяется только температурой.

В работе Filimonova et al. (2021) состояние Pt в пирротине определено путем изучения кристаллов, полученных методом синтеза из расплавов хлоридов аналогично описанному выше для пирита. Анализ химического состава синтезированных образцов показал, что повышение температуры и летучести серы приводит к увеличению содержания Pt в пирротине, которое составляет 0.6 мас. % при  $T = 720^\circ\text{C}$ ,  $\lg f(S_2) = -0.1$  в присутствии  $PtS_{(к)}$ . Согласно данным XANES (X-ray absorption near edge structure) Pt  $L_3$  края поглощения, Pt находится в пирротине в “формальных” степенях окисления +4 и +2. Теоретическое моделирование XANES и интерпретация спектров EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) показали, что  $Pt^{4+}$  замещает Fe в кристаллической решетке пирротина, тогда как  $Pt^{2+}$  образует  $PtS$ -подобные кластеры. Структуру пирротина можно представить в виде чередования слоев с заполненными позициями катионной подрешетки, которые чередуются со слоем вакансий (фиг. 1б). Атомы изоморфной  $Pt^{4+}$  окружены 6 атомами S, расположенными на расстоянии  $2.39 \pm 0.02\text{Å}$  (расстояние Fe–S в пирротине составляет 2.44 Å). Согласно теоретическому моделированию спектров XANES, вторая координационная сфера изоморфной Pt содержит одну вакансию в катионной подрешетке внутри того же слоя Fe, в котором расположен атом Pt. Схему изоморфного замещения в пирротине можно описать как  $2Fe^{2+} \rightarrow Pt^{4+} + \square Fe^{2+}$ . В отличие от пирита, компенсация заряда при образовании пирротинового твердого раствора отвечает схеме, основанной



**Фиг. 1.** Кристаллическая структура и координационные полиэдры пирита (а) и пирротина (б). В пирротине вакансии в катионной подрешетке упорядочены: слой вакансий чередуется с заполненными слоями. Замещение Fe→Pt сопровождается образованием вакансии Fe во второй координационной сфере Pt в том же слое (показано пустым кружком на (б)).

на использовании “формальных” зарядов. При этом следует ожидать зависимости состава твердого раствора как от температуры, так и от летучести серы, увеличение которой приводит к росту числа вакансий в катионной подрешетке и, следовательно, росту растворимости Pt.

Отметим близость межатомных расстояний Pt–S в пирите и пирротине (2.35 и 2.39 Å соответственно). Вероятно, это связано с октаэдрической симметрией первой координационной сферы Pt в обоих минералах. Таким образом, замещение Fe→Pt приводит к расширению первой

координационной сферы катиона в пирите и сжатую — в пирротине, что можно связать с разницей в ионных радиусах Fe. Железо в пирите, находясь в низкоспиновом состоянии, имеет значительно меньший радиус, чем высокоспиновое железо в пирротине.

По аналогии с пиритом, кластеры типа  $Pt^{2+}S$  в пирротине можно рассматривать как продукт закалки. Для пирротина, как и в случае пирита, высокая летучесть серы стабилизирует твердый раствор Pt и предотвращает образование кластеров при охлаждении.

Таким образом, результаты изучения кристаллов Pt-содержащих пирита и пирротина свидетельствуют об образовании изоморфных твердых растворов в системе Pt–Fe–S. В обоих минералах Pt замещает Fe без изменения типа координационных полиэдров, а в пирротине это замещение сопряжено с образованием одной вакансии в катионной подрешетке. Эти данные будут служить базой для описания растворимости Pt в пирите и пирротине в зависимости от температуры и летучести серы.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Опыты по синтезу проводились с использованием расплавов галогенидов щелочных металлов при стационарном градиенте температуры. Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновской дифракции (РФА). Концентрацию и распределение Pt в кристаллах исследовали методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС). Полная информация о методике экспериментов по синтезу и методах исследования синтезированных кристаллов приведена в дополнительных материалах (Приложение 1).

### РАСТВОРИМОСТЬ Pt В ПИРИТЕ И ПИРРОТИНЕ

На фиг. 2 представлена диаграмма системы Pt–Fe–S в координатах  $\lg f(S_2) - (1000/T, K)$ , на которой показаны параметры наших опытов по синтезу пирита и пирротина, а также литературные данные. Синтезированные образцы отвечают широкой области температуры (300–1100°C) и летучести серы (от равновесия с жидкой серой до сосуществующих пирротина, Pt и PtS). Эта область перекрывает поле рудообразования на большинстве гидротермальных и ортомагматических месторождений ЭПГ. Согласно анализам ЛА-ИСП-МС и СЭМ/ЭДС, распределение Pt по синтезированным кристаллам обоих минералов носит равномерный характер (Приложение 1, фиг. П1). На основании литературных данных (Makovicky et al., 1992; Majzlan et al., 2002; Large et al., 2007; Mironov et al., 2008; Filimonova et al., 2021, 2019) и результатов настоящего исследования можно утверждать, что растворимость Pt в пирите и пирротине определяется двумя основными факторами: (i) температурой синтеза (или рудообразующего процесса) и (ii) летучестью серы  $f(S_2)$ . Эти же факторы определяют, какая Pt-содержащая фаза — PtS<sub>2(кр)</sub>, PtS<sub>(кр)</sub> или Pt<sub>(кр)</sub>/Pt<sub>3</sub>Fe<sub>(кр)</sub> — присутствует в ассоциации с пиритом и пирротинном. Данные по растворимости Pt в зависимости от температуры и  $f(S_2)$  в природ-

ных и синтетических кристаллах пирита и пирротина приведены в табл. 1. Для оценки значений  $\lg f(S_2)$  по составу пирротина использовано уравнение из работы (Toulmin, Barton, 1964) (значения  $\lg f(S_2)$  приведены в табл. 1).

Содержание Pt в пирите и пирротине в зависимости от обратной температуры, по нашим и литературным данным, показано на фиг. 3. Согласно рисунку:

– растворимость Pt в пирите и пирротине сильно возрастает с повышением температуры.

– растворимость Pt в пирите и пирротине по-разному зависит от температуры: при повышении температуры содержание Pt в пирите растет быстрее, чем в пирротине. Например, пирротин, синтезированный при 540°C, содержит 0.002 ат. % Pt в ассоциации с пиритом, содержащим до 0.0008 ат. % Pt, тогда как пирротин, синтезированный при 650°C, содержит до 0.1 ат. % Pt в ассоциации с пиритом, содержащим до 0.6 ат. % Pt.

– растворимость Pt в пирите и пирротине зависит от летучести серы. Особенности этой зависимости будут обсуждаться в следующих разделах. В целом, как для пирита, так и для пирротина рост летучести серы, выражающийся в увеличении содержания серы в ряду Pt–PtS–PtS<sub>2</sub>, приводит к усилению температурной зависимости растворимости Pt.

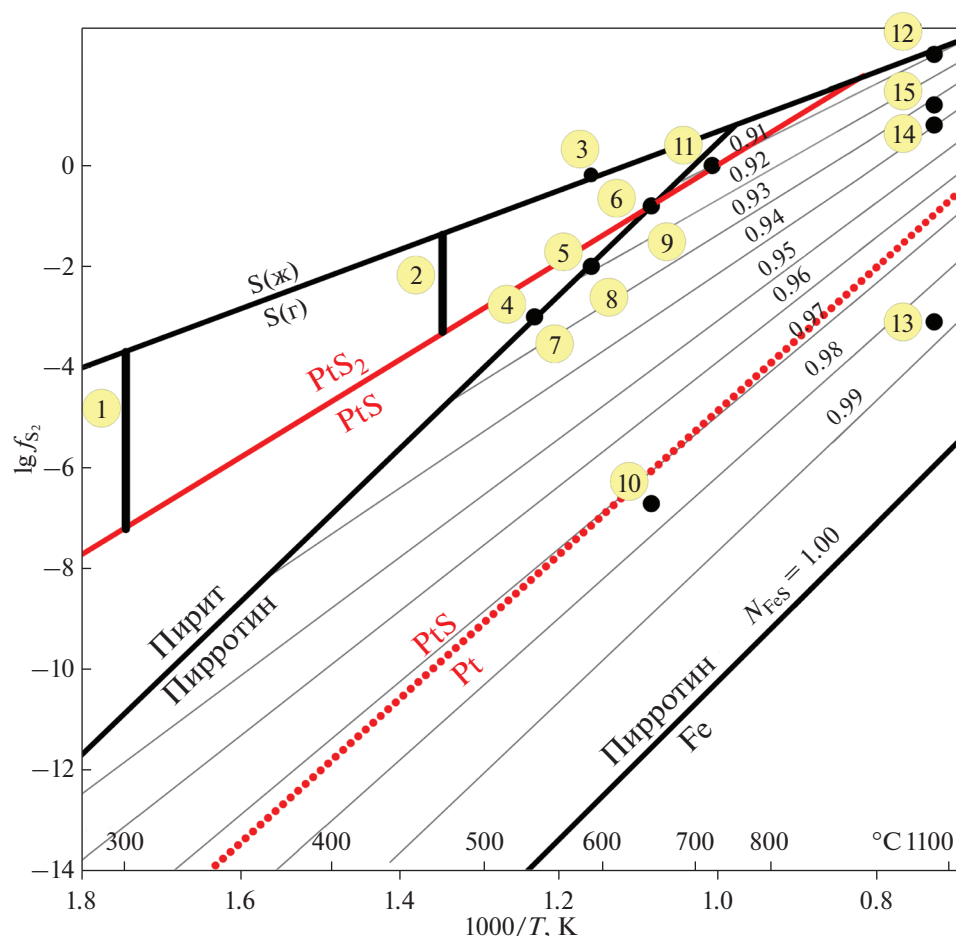
Кроме того, в области сосуществования Fe<sub>1-x</sub>S–PtS растворимость Pt в пирротине на изотерме слабо растет с увеличением летучести серы (фиг. 4). В координатах  $\lg C(Pt) - \lg f(S_2)$  тангенс угла наклона линий, проведенных через экспериментальные точки, близок к 0.3 (при изменении летучести серы на порядок растворимость платины меняется в два раза).

### ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Pt В ПИРИТЕ

Для сосуществующих твердых растворов PtS<sub>2</sub> в пирите и FeS<sub>2</sub> в PtS<sub>2</sub> имеются данные по химическому составу обеих фаз (табл. 1, точка 3). Поэтому для этой системы целесообразно использовать подход, позволяющий описать как растворимость Pt в пирите, так и растворимость Fe в PtS<sub>2</sub>. Таким подходом является модель асимметрично-го твердого раствора.

Рассматривая твердые растворы в системе PtS<sub>2</sub>–FeS<sub>2</sub>, мольную свободную энергию раствора ( $G$ ) двух минералов с энергиями Гиббса  $G_{PtS_2}^0$  и  $G_{FeS_2}^0$  можно представить виде:

$$G = x_{PtS_2} G_{PtS_2}^0 + x_{FeS_2} G_{FeS_2}^0 + G^{\min}, \quad (1)$$



**Фиг. 2.** Поля устойчивости фаз в системе Fe–Pt–S и состав пирротина на диаграмме  $\lg f(S_2) - 1000/T$  (Toulmin, Barton, 1964). Значения  $N_{FeS}$  (молярная доля FeS в пирротине,  $N_{FeS} = x_{FeS}^{пирротин} = \frac{2n_{Fe}}{n_{Fe} + n_S}$ , где  $n$  – число моль химического элемента) отвечают изоплетам состава пирротина. Использованы термодинамические данные:  $Fe_{1-x}S$  – (Toulmin and Barton, 1964),  $FeS_2$ , Pt, PtS – (Наумов и др., 1971),  $PtS_2$  – (Mills, 1974). Поле гексагонального  $\gamma$ -пирротина существует при  $T > 325^\circ C$ . Точками показаны параметры, для которых определена растворимость Pt в сульфидах железа. Нумерация точек отвечает табл. 1.

где  $x_{PtS_2}$  и  $x_{FeS_2}$  – молярные доли миналов ( $x_{PtS_2} + x_{FeS_2} = 1$ ). Молярная свободная энергия смешения раствора ( $G^{min}$ ) представляет собой сумму идеальной  $G^{id}$  и избыточной  $G^{ex}$  энергий:

$$G^{mix} = G^{id} + G^{ex}. \quad (2)$$

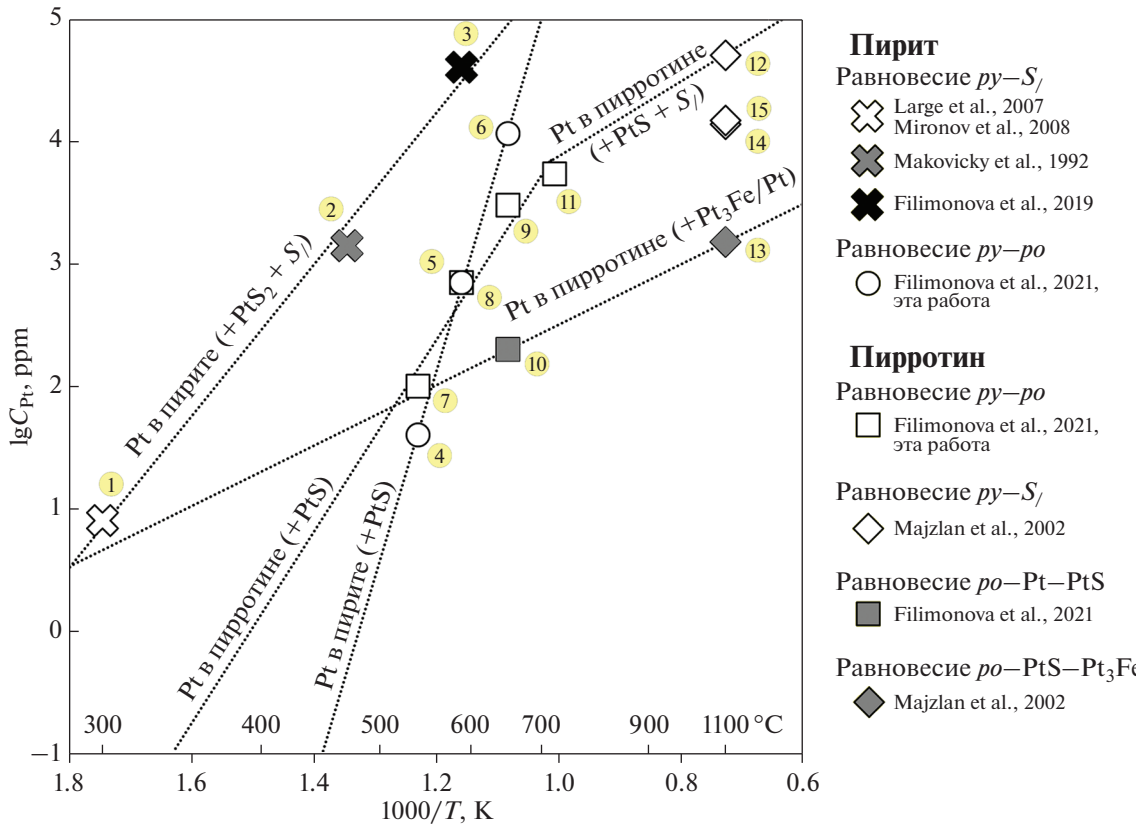
Идеальная свободная энергия смешения раствора ( $G^{id}$ ) имеет вид:

$$G^{id}/RT = x_{PtS_2} \ln x_{PtS_2} + x_{FeS_2} \ln x_{FeS_2}. \quad (3)$$

В настоящей работе для термодинамического описания твердых растворов использована модель асимметричного твердого раствора. В рамках модели асимметричного твердого раствора избыточная энергия смешения  $G^{ex}$  представлена в виде однопараметрического уравнения Ван-Лаара в форме, предложенной в работе (Aranovich, Newton, 1999):

$$G^{ex}/RT = x_{PtS_2} x_{FeS_2} W/RT (V_{PtS_2}^0 V_{FeS_2}^0) / (V_{PtS_2}^0 + V_{FeS_2}^0) / (x_{PtS_2} V_{PtS_2}^0 + x_{FeS_2} V_{FeS_2}^0), \quad (4)$$

где  $V_{PtS_2}^0, V_{FeS_2}^0$  – молярные объемы миналов, а  $W$  – энергетический параметр смешения. При этом выражения для коэффициентов активности  $PtS_2$  и  $FeS_2$  в твердом растворе имеют вид (Aranovich, Newton, 1999):



**Фиг. 3.** Содержание Pt в пирите и пирротине в зависимости от ассоциации и температуры. Символами показаны данные табл. 1, зависимость растворимости от температуры показана пунктиром согласно (Filimonova et al., 2021). Размер символа не превышает погрешности измеренных значений содержания Pt. Нумерация точек отвечает табл. 1.

$$\ln \gamma_{PtS_2} = (x_{FeS_2})^2 W / RT (V_{PtS_2}^0 V_{FeS_2}^{0^2}) / (V_{PtS_2}^0 + V_{FeS_2}^{0^2}) / (x_{PtS_2} V_{PtS_2}^0 + x_{FeS_2} V_{FeS_2}^0)^2, \tag{5a}$$

$$\ln \gamma_{FeS_2} = (x_{PtS_2})^2 W / RT (V_{FeS_2}^0 V_{PtS_2}^{0^2}) / (V_{PtS_2}^0 + V_{FeS_2}^{0^2}) / (x_{PtS_2} V_{PtS_2}^0 + x_{FeS_2} V_{FeS_2}^0)^2. \tag{5b}$$

В условиях термодинамического равновесия активности миналов в сосуществующих твердых растворах – PtS<sub>2</sub> в пирите FeS<sub>2</sub> и FeS<sub>2</sub> в PtS<sub>2</sub> – должны быть одинаковы. Диаграмма на фиг. 5а иллюстрирует случай сильной несмесимости, когда в системе сосуществуют два твердых раствора: фиг. 5б – PtS<sub>2</sub> в пирите FeS<sub>2</sub> и фиг. 5в – FeS<sub>2</sub> в PtS<sub>2</sub>. Рассматривая раствор PtS<sub>2</sub> в пирите (фиг. 5а) и полагая, что активность PtS<sub>2</sub> в FeS<sub>2</sub> близка к 1, получаем выражение

$$a_{PtS_2} = 1 = \gamma_{PtS_2} x_{PtS_2}, \tag{6}$$

которое после логарифмирования дает

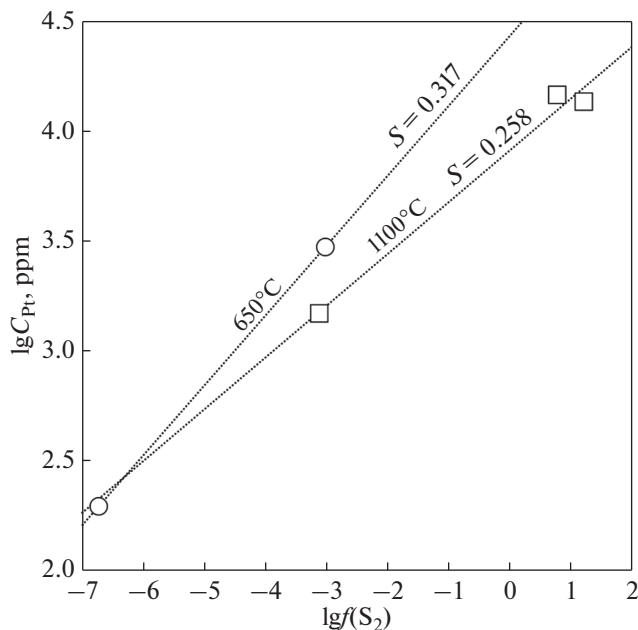
$$\ln \gamma_{PtS_2} = - \ln x_{PtS_2} \tag{7}$$

Поскольку концентрация Pt в пирите весьма мала, ее можно принять равной 0, а x<sub>FeS<sub>2</sub></sub> – близкой к 1. Тогда из уравнения (5а) получим оценку для межмолекулярного параметра W/RT:

$$\frac{W}{RT} \approx - \ln (x_{PtS_2}) \frac{V_{PtS_2}^0 + V_{FeS_2}^0}{V_{PtS_2}^0}. \tag{8}$$

где x<sub>PtS<sub>2</sub></sub> – мольная доля Pt-минала в пирите, определенная в ходе эксперимента. Полученное таким образом значение параметра W/RT позволяет рассчитать и коэффициент активности Fe-минала твердого раствора (уравнение 5б). Результаты расчета энергетического параметра смешения и растворимости сопряженных миналов представлены в табл. 2.

Такая оценка энергетического параметра смешения дает удовлетворительные результаты для низких температур (T < 500 °C). Для более высоких температур, когда из-за роста растворимости сосуществующие твердые растворы уже нельзя считать близкими к миналам, для нахождения параметра W/RT был использован графический метод общей касательной к кривой зависимости



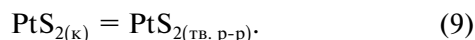
**Фиг. 4.** Зависимость содержания Pt в пирротине  $\lg C_{Pt}^{ppm}$  от  $\lg f_{S_2}$  при 650°C (Filimonova et al., 2021, кружки) и 1100°C (Majzlan et al., 2002, квадраты). Тангенс угла наклона линий  $S$  указан рядом с линиями, аппроксимирующими данные опытов.

$G^{mix}$  от состава (уравнение 1): значения  $W/RT$  подобраны таким образом, чтобы соответствовать экспериментальным значениям концентраций Pt. Иллюстрация этого метода представлена на фиг. 5а, б, в, пример определения активности миналов твердого раствора в зависимости от энергетического параметра смешения графическим методом представлен в Дополнительных материалах 2.

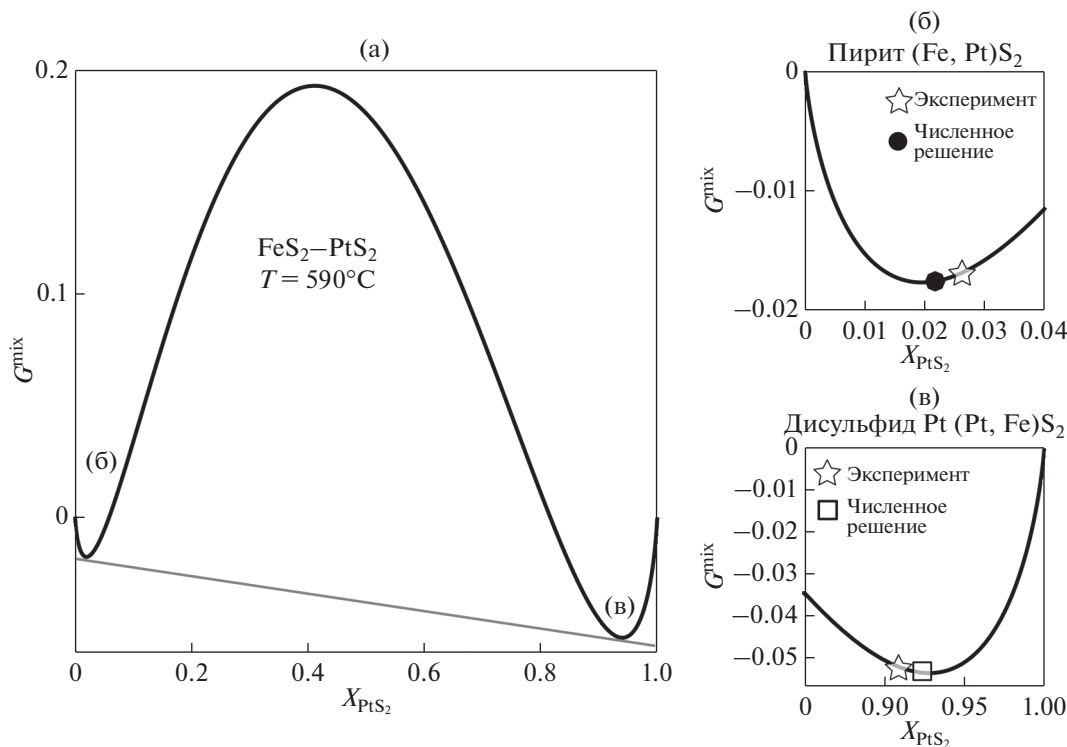
**РЕЗУЛЬТАТЫ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ПО РАСТВОРИМОСТИ Pt В СУЛЬФИДАХ Fe**

*Пирит*

**Область совместной устойчивости пирит–PtS<sub>2(к)</sub>.** Растворимость платины в пирите в поле устойчивости PtS<sub>2(к)</sub> (летучесть серы меняется от равновесной с жидкой серой до равновесия PtS<sub>2</sub>–PtS, фиг. 2) определяется реакцией



Поэтому в поле стабильности PtS<sub>2(к)</sub> концентрация Pt в пирите определяется только температурой и не зависит от  $f(S_2)$ . Для расчета параметра  $W/RT$  по уравнению (8) использованы точки 1–3 из табл. 1. Полученное уравнение имеет вид



**Фиг. 5.** Зависимость мольной свободной энергии смешения твердых растворов (Fe,Pt)S<sub>2</sub> от мольной доли Pt-минала в твердом растворе при  $T = 590^\circ C$ . (а) пирит (в поле стабильности PtS<sub>2</sub>); (б), (в) – увеличенные области минимумов функций, показанных на графике (а).



**Таблица 2.** Энергетический параметр смешения  $W/RT$  и растворимость  $PtS_2$  в пирите и  $FeS_2$  в  $PtS_2$  (поле совместной устойчивости пирит– $PtS_2$ , растворимость не зависит от летучести серы)

$T, ^\circ C$	$10^3/T, K$	$W/RT^a$	Численное решение <sup>б</sup>	
			$\lg x(PtS_2)$ в пирите	$\lg x(FeS_2)$ в $PtS_2$
25	3.35	60.24	-15.11	-11.05
50	3.09	53.96	-13.54	-9.90
100	2.68	43.92	-11.02	-8.06
150	2.36	36.26	-9.10	-6.65
200	2.11	30.21	-7.58	-5.54
250	1.91	25.32	-6.35	-4.64
300	1.74	21.29	-5.34	-3.90
350	1.60	17.90	-4.49	-3.28
400	1.49	15.01	-3.77	-2.75
450	1.38	12.52	-3.14	-2.30
500	1.29	10.36	-2.60	-1.80
550	1.21	8.52	-2.00	-1.60
600	1.15	6.84	-1.59	-1.15
650	1.08	5.34	-1.12	-0.75

Примечание. <sup>а</sup>рассчитано по уравнению (8)  $W/RT = 24.209 \times (1000/T) - 20.953$ ; <sup>б</sup>получено на основе уравнения (8) и мольных объемов миналов твердых растворов  $V_{PtS_2}^0 = 3.275$  Дж/бар,  $V_{FeS_2}^0 = 2.394$  Дж/бар (Mills, 1974, Наумов и др., 1971); <sup>в</sup> значения, полученные методом общей касательной (объяснение см. в тексте), показаны курсивом.

$$W/RT = 24.209(\pm 1.65) \frac{1000}{T, K} - 20.953(\pm 2.38). \quad (10)$$

Уравнения (8) и (10) позволяют рассчитать растворимость платины в пирите ( $x_{PtS_2}$ ) и растворимость  $FeS_2$  в  $PtS_2$  ( $x_{PtS_2}$ ) во всей области температур, в которой сосуществуют  $FeS_{2(к)}$  и  $PtS_{2(к)}$ . Полученные данные по растворимости Pt аппроксимированы простым уравнением

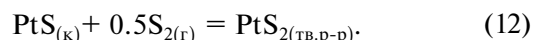
$$\lg x_{PtS_2} = -46.20(\pm 5.30) + 2.702(\pm 0.253) \lg f(S_2) + 44.82(\pm 5.30) \left( \frac{1000}{T, K} \right)^{0.5}. \quad (13)$$

Следует отметить, что согласно уравнению реакции (12), растворимость Pt (в виде  $PtS_2$ ) в пирите растет пропорционально  $0.5 \lg f(S_2)$ . Однако по имеющимся экспериментальным данным зависимость от летучести серы существенно сильнее: усредненный коэффициент равен 2.7 (уравнение 13). Поэтому при снижении летучести серы измеренная растворимость Pt в пирите уменьшается

$$\lg x_{PtS_2} = 14.86(\pm 0.288) - 15.336(\pm 0.256) \left( \frac{1000}{T, K} \right)^{0.5}. \quad (11)$$

Результаты расчета параметра  $W/RT$  и растворимости сопряженных миналов в зависимости от температуры представлены в табл. 2. Как следует из данных фиг. 5б, в, полученные значения  $W/RT$  позволяют с высокой точностью описать не только растворимость  $PtS_2$  в пирите, но и растворимость  $FeS_2$  в  $PtS_2$ .

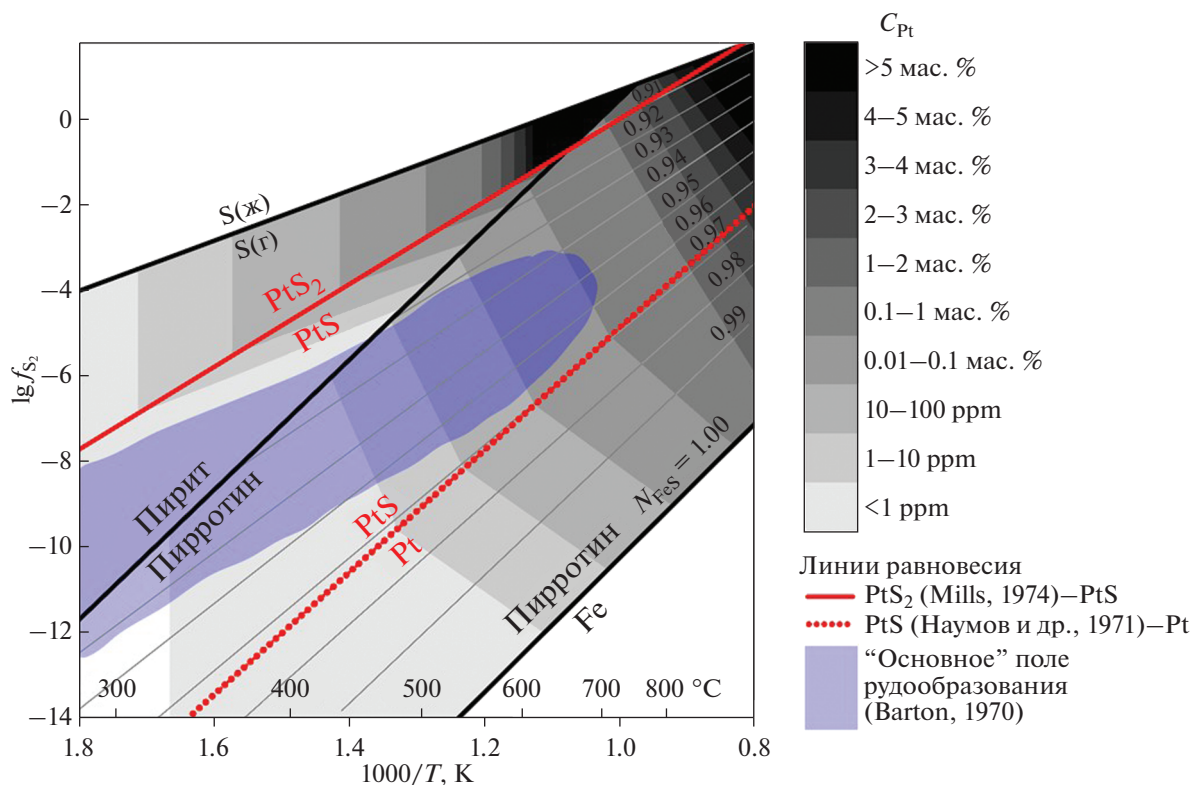
**Область совместной устойчивости пирит–куперит  $PtS_{(к)}$ .** Образование Pt-содержащего пирита в поле стабильности  $PtS_{(к)}$  можно описать реакцией



Следовательно, в этой области диаграммы фиг. 2 содержание Pt в пирите зависит как от температуры, так и от  $f(S_2)$ . В данном случае применение модели регулярного раствора затруднительно, поскольку энергетический параметр смешения зависит только от температуры и не учитывает влияние летучести серы. Поэтому зависимость растворимости платины в пирите от летучести серы и температуры ниже равновесия  $PtS_2$ –PtS была описана простым эмпирическим

уравнением  $\lg x_{PtS_2} = f \left( \lg f(S_2), \left( \frac{1000}{T, K} \right)^{0.5} \right)$ . Для этого по уравнению (11) была рассчитана растворимость Pt (в виде  $PtS_2$ ) в пирите в интервале температур 300–590°C, который соответствует экспериментальным данным (точки 1–3 в табл. 1). Эти значения растворимости отвечают летучести серы на верхней границе поля устойчивости  $PtS_{(к)}$ , на линии равновесия  $PtS_2$ –PtS (фиг. 2). Для летучести серы ниже этого равновесия в поле устойчивости  $PtS_{(к)}$  табл. 1 содержит только данные, относящиеся к летучести серы, равновесной с парой пирит–пирротин (точки 4–6). Эти два набора данных (расчет для равновесия  $PtS_2$ –PtS и эксперимент для равновесия пирит–пирротин) были аппроксимированы уравнением:

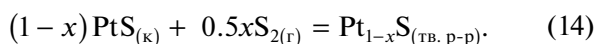
значительно быстрее по сравнению с теоретической зависимостью. Для того чтобы рассчитанные значения растворимости Pt отвечали экспериментальным, и чтобы избежать расчета повышенных концентраций Pt в пирите, было решено пренебречь теоретической зависимостью и опираться только на результаты опытов по синтезу.



Фиг. 6. Изоплеты концентраций Pt в пирите и пирротине на диаграмме  $\lg f(S_2)$ – $1000/T$  (Toulmin, Barton, 1964). Источники термодинамических данных совпадают с фиг. 2. Численные данные по растворимости Pt в сульфидах Fe представлены в дополнительных материалах 3, табл. П5 ( $\lg x$  минала) и табл. П6 (ppm Pt).

### Пирротин

**Область совместной устойчивости пирротин–куперит  $PtS_{(к)}$ .** Известно, что растворимость Pt (в виде PtS) в пирротине зависит от температуры и летучести серы (напр., Filimonova et al., 2019). Положительная корреляционная связь Pt–S отвечает реакции:



Согласно реакции (14), рост летучести серы приводит к слабому увеличению растворимости Pt в пирротине. Для описания растворимости Pt (в виде PtS) в пирротине были использованы все данные табл. 1, относящиеся к полю устойчивости  $PtS_{(к)}$  (точки 7–15). В результате получено уравнение:

$$\lg x_{PtS_2} = 19.73(\pm 5.60) + 0.216(\pm 0.026)\lg f(S_2) - 12.79(\pm 5.60)\left(\frac{1000}{T, K}\right) - 9.31(\pm 2.51) \times 10^{-3}T, K. \quad (15)$$

**Область совместной устойчивости пирротин–Pt<sub>(к)</sub>.** Экспериментальные данные для этой области отсутствуют. Поскольку состав пирротина в области устойчивости Pt меняется слабо (фиг. 2),

в грубом приближении можно полагать, что растворимость Pt (в виде PtS) в пирротине при заданной температуре зависит только от летучести серы и может быть представлена реакцией:



Поэтому для расчета растворимости Pt в этой области данные по концентрации Pt в пирротине, отвечающие летучести серы на линии равновесия PtS–Pt, могут быть экстраполированы вниз по летучести серы, используя стехиометрию реакции (16):  $(\partial \lg x(PtS)/\partial \lg f(S_2))_T = 0.5$  (при изменении летучести серы на порядок концентрация Pt меняется на 0.5 л.е.).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты расчета растворимости платины в пирите и пирротине по уравнениям, представленным в предыдущем разделе (уравнения 11, 13, 15, 16), приведены в Приложении 3, табл. П5 ( $\lg x$  минала) и табл. П6 (ppm Pt). Таким образом, данные, полученные в настоящей работе и опубликованные в литературе (Makovicky et al., 1992; Majzlan et al., 2002; Large et al., 2007; Mironov et al.,

2008; Filimonova et al., 2019, 2021), позволили построить модель, описывающую растворимость Pt в сульфидах Fe в широком диапазоне значений температуры и летучести серы. Построение этой модели стало возможным благодаря результатам работы по определению форм нахождения Pt в сульфидах Fe методом рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS) (Filimonova et al., 2019, 2021). Данные XAS позволили определить химический состав миналов бинарных твердых растворов в системе Pt–Fe–S и описать зависимость состава твердого раствора от физико-химических параметров среды ( $t, f(S_2)$ ).

На фиг. 6 показаны контуры растворимости Pt в пирите и пирротине, рассчитанные по результатам настоящей работы. Здесь же нанесено “основное поле рудообразования” согласно (Barton, 1970). Это поле не перекрывается с полями высоких содержаний Pt в пирите и пирротине. Анализ диаграммы позволяет сделать следующие выводы:

– в большинстве случаев пирит будет содержать менее 1 ppm Pt. Следовательно, пирит, содержащий более высокие концентрации Pt, образуется в специфических условиях, отвечающих высокой температуре и летучести серы  $f(S_2)$  вне “основного поля рудообразования”;

– пирротин способен растворять более высокие концентрации Pt по сравнению с гидротермальным пиритом, вплоть до ~100 ppm Pt на верхней границе “основного поля рудообразования”. Это связано с влиянием температуры на растворимость Pt: в “основном поле рудообразования” пирротин образуется при более высоких температурах по сравнению с пиритом гидротермального происхождения.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны А.В. Зотову и М.С. Никольскому за полезное обсуждение рукописи статьи, Л.Я. Арановичу за консультации по модели Ван-Лаара, Н.Н. Ерёмину за весьма ценные замечания по тексту рукописи. Химико-аналитические работы выполнены в ЦКП “ИГЕМ-аналитика”.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-2394.2022.1.5 (синтез и изучение кристаллов) и за счет гранта РНФ № 20-17-00184 (термодинамические расчеты, построение модели растворимости Pt в сульфидах).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дистлер В.В., Служеникин С.Ф., Кабри Л.Дж., Криволицкая Н.А., Туровцев Д.М., Голованова Т.А., Мохов А.В., Кнауф В.В., Олешкевич О.И.* Платиновые руды Норильских расслоенных интрузивов: соотношение магматического и флюидного концентрирования благородных металлов // Геология руд. месторождений. 1999. Т. 41. № 3. С. 241–265.
- Наумов Г.В., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин для геологов // М.: Атомиздат. 1971. 239 с.
- Полтавец Ю.А., Нечкин Г.С., Полтавец З.И.* О характере распределения Pd и Pt в рудных парагенезисах Волковского месторождения титаномагнетитовых и медносульфидных руд (Средний Урал) // Ежегодник-2000. Екатеринбург: УрО РАН. 2001. С. 258–262.
- Юшко-Захарова О.Е., Иванов В.В., Разина И.С., Черняев Л.* Геохимия, минералогия, и методы определения элементов группы платины // М.: Недра. 1970.
- Aranovich L.Y., Newton R.C.* Experimental determination of CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O activity-composition relations at 600–1000°C and 6–14 kbar by reversed decarbonation and dehydration reaction // American Mineralogist. 1999. V. 84. № 9. P. 1319–1332.
- Ballhaus C., Ulmer P.* Platinum-group elements in the Merensky Reef: II. Experimental solubilities of platinum and palladium in Fe<sub>1-x</sub>S from 950 to 450°C under controlled  $fS_2$  and  $fH_2$  // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. № 23. P. 4881–4888.
- Barnes S.J., Cox R.A., Zientek M.L.* Platinum-group element, gold, silver and base metal distribution in compositionally zoned sulfide droplets from the Medvezky Creek Mine, Noril'sk, Russia // Contrib. Mineral. Petrol. 2006. V. 152. № 2. P. 187–200.
- Barnes S.J., Ripley E.M.* Highly siderophile and strongly chalcophile elements in magmatic ore deposits // Rev. Mineral. Geochem. 2016. T. 81. № 1. C. 725–774.
- Barton Jr P.B.* Sulfide petrology // Mineralogical Society of America Special Paper. 1970. № 3. P. 187–198.
- Cabri L.J., Choi Y., Nelson M., Tubrett M., Sylvester P.J.* Advances in precious metal trace element analyses for deportment using LA-ICP-MS // Proceedings of the 42<sup>nd</sup> Annual Canadian Mineral Processors Conference. 2010. P. 181–196.
- Cabri L.J., Kelvin M., Yang Z., Jackson S.E., Altun O.* 2017, Application of LA-ICP-MS trace-element analysis for precious metal deportment: A case study of the Kevitsa mine, Finland // European Journal of Mineralogy. 2017. V. 29. P. 635–644.
- Cabri L.J., Rudashevsky N.S., Rudashevsky V.N.* Current approaches for the process mineralogy of platinum-group element ores and tailings // Ninth international congress for Applied Mineralogy ICAM. 2008. P. 9–17.
- Cafagna F., Jugo P.J.* An experimental study on the geochemical behavior of highly siderophile elements (HSE) and metalloids (As, Se, Sb, Te, Bi) in a mss-iss-pyrite system at 650°C: A possible magmatic origin for Co-HSE-bearing pyrite and the role of metalloid-rich phases in the

- fractionation of HSE // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2016. V. 178. P. 233–258.
- Dare S.A.S., Barnes S.J., Prichard H.M.* The distribution of platinum group elements (PGE) and other chalcophile elements among sulfides from the Creighton Ni–Cu–PGE sulfide deposit, Sudbury, Canada, and the origin of palladium in pentlandite // *Mineral. Deposita*. 2010. V. 45. № 8. P. 765–793.
- Dare S.A.S., Barnes S.J., Prichard H.M., Fisher P.C.* Chalcophile and platinum-group element (PGE) concentrations in the sulfide minerals from the McCreedy East deposit, Sudbury, Canada, and the origin of PGE in pyrite // *Mineral. Deposita*. 2011. V. 46. № 4. P. 381–407.
- Dare S.A.S., Barnes S.J., Prichard H.M., Fisher P.C.* Mineralogy and geochemistry of Cu-rich ores from the McCreedy East Ni–Cu–PGE deposit (Sudbury, Canada): Implications for the behavior of platinum group and chalcophile elements at the end of crystallization of a sulfide liquid // *Econ. Geol.* 2014. V. 109. № 2. P. 343–366.
- Djon M.L.N., Barnes S.J.* Changes in sulfides and platinum-group minerals with the degree of alteration in the Roby, Twilight, and High Grade Zones of the Lac des Iles Complex, Ontario, Canada // *Mineral. Deposita*. 2012. V. 47. № 8. P. 875–896.
- Duran C.J., Barnes S.J., Corkery J.T.* Trace element distribution in primary sulfides and Fe–Ti oxides from the sulfide-rich pods of the Lac des Iles Pd deposits, Western Ontario, Canada: constraints on processes controlling the composition of the ore and the use of pentlandite compositions in exploration // *J. of Geochemical Exploration*. 2016. V. 166. P. 45–63.
- Evtigneeva P.V., Trigub A.L., Chareev D.A., Nickolsky M.S., Tagirov B.R.* The charge state of Pt in binary compounds and synthetic minerals determined by X-ray absorption spectroscopy and quantum chemical calculations // *Minerals*. 2021. V. 11. 79 (doi): <https://doi.org/10.3390/min11010079>
- Filimonova O.N., Nickolsky M.S., Trigub A.L., Chareev D.A., Kvashnina K.O., Kovalchuk E.V., Vikentyev I.V., Tagirov B.R.* The state of platinum in pyrite studied by X-ray absorption spectroscopy of synthetic crystals // *Econ. Geol.* 2019. V. 114. № 8. P. 1649–1663.
- Filimonova O.N., Trigub A.L., Nickolsky M.S., Chareev D.A., Kvashnina K.O., Kovalchuk E.V., Vikentyev I.V., Reukov V.L., Tagirov B.R.* The state of platinum in pyrrhotite: X-ray absorption spectroscopy study and implications for the role of Fe sulfides as platinum carriers // *Mineral. Magazine*. 2021. V. 85. № 6. P. 846–861.
- Gervilla F., Kojonen K.* The platinum-group minerals in the upper section of the Keivitsansarvi Ni–Cu–PGE deposit, northern Finland // *Can. Mineral.* 2002. V. 40. P. 377–394.
- Holwell D.A., Adeyemi Z., Ward L.A., Smith D.J., Graham S.D., McDonald I., Smith J.W.* Low temperature alteration of magmatic Ni–Cu–PGE sulfides as a source for hydrothermal Ni and PGE ores: A quantitative approach using automated mineralogy // *Ore Geol. Rev.* 2017. V. 91. P. 718–740.
- Knight R.D., Prichard H.M., Ferreira Filho C.F.* Evidence for As contamination and the partitioning of Pd into pentlandite and Co<sup>+</sup> platinum group elements into pyrite in the Fazenda Mirabela Intrusion, Brazil // *Econ. Geol.* 2017. V. 112. № 8. P. 1889–1912.
- Large R.R., Maslennikov V.V., Robert F., Danyushevsky L.V., Chang Z.* Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log deposit, Lena gold province, Russia // *Econ. Geol.* 2007. V. 102. № 7. P. 1233–1267.
- Majzlan J., Makovicky M., Makovicky E., Rose-Hansen J.* The system Fe–Pt–S at 1100°C // *Can. Mineral.* 2002. V. 40. № 2. P. 509–517.
- Makovicky E., Karup-Møller S., Makovicky M., Rose-Hansen J.* Experimental studies on the phase systems Fe–Ni–Pd–S and Fe–Pt–Pd–As–S applied to PGE deposits // *Mineralogy and Petrology*. 1990. V. 42. № 1. P. 307–319.
- Makovicky M., Makovicky E., Rose-Hansen J.* Experimental evidence on the formation and mineralogy of platinum and palladium ore deposits // *Mineral deposits within the European Community*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1988. P. 303–317.
- Makovicky M., Makovicky E., Rose-Hansen J.* The phase system Pt–Fe–As–S at 850°C and 470°C // *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*. 1992. № 10. P. 441–453.
- Mills K.C.* Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. Butterworths, London. 1974. 845 p.
- Oberthür T., Cabri L.J., Weiser T.J., McMahon G., Mueller P.* Pt, Pd and other trace elements in sulfides of the Main Sulfide Zone, Great Dyke, Zimbabwe; a reconnaissance study // *Can. Mineral.* 1997. V. 35. № 3. P. 597–609.
- Orberger B., Vymazalová A., Wagner C., Fialin M., Gallien J.P., Wirth R., Pašava J., Montagnac G.* Biogenic origin of intergrown Mosulphide and carbonaceous matter in Lower Cambrian black shales (Zunyi Formation, southern China) // *Chem. Geol.* 2007. V. 238. P. 213–231.
- Pašava J., Ackerman L., Halodová P., Pour O., Durišová J., Zaccarini F.A., Aiglsperger T., Vymazalová A.* Concentrations of platinum-group elements (PGE), Re and Au in arsenian pyrite and millerite from Mo–Ni–PGE–Au black shales (Zunyi region, Guizhou Province, China): Results from LA-ICPMS study: *European Journal of Mineralogy*. 2017. V. 29. P. 623–633.
- Pašava J., Zaccarini F., Aiglsperger T., Vymazalová A.* Platinum-group elements (PGE) and their principal carriers in metal-rich black shales: An overview with a new data from Mo–Ni–PGE black shales (Zunyi region, Guizhou Province, south China) // *J. of Geosciences*. 2013. V. 58. P. 209–216.
- Piña R., Gervilla F., Barnes S.J., Oberthür T., Lunar R.* Platinum-group element concentrations in pyrite from the Main Sulfide Zone of the Great Dyke of Zimbabwe // *Mineral. Deposita*. 2016. V. 51. № 7. P. 853–872.
- Piña R., Gervilla F., Barnes S.J., Oberthür T., Lunar R.* Platinum-group element abundances in pyrite from the main sulfide zone, Great Dyke, Zimbabwe (ext. abs.) // *Society for Geology Applied to Mineral Deposits (SGA), Biennial Meeting, 13th, Nancy, France*. 2015. P. 971–974.
- Piña R., Gervilla F., Barnes S.J., Ortega L., Lunar R.* Distribution of platinum-group and chalcophile elements in the

- Aguablanca Ni–Cu sulfide deposit (SW Spain): Evidence from a LA-ICP-MS study // *Chem. Geol.* 2012. V. 302. P. 61–75.
- Piña R., Gervilla F., Barnes S.J., Ortega L., Lunar R.* Partition coefficients of platinum group and chalcophile elements between arsenide and sulfide phases as determined in the Beni Bousera Cr–Ni mineralization (North Morocco) // *Econ. Geol.* 2013. V. 108. № 5. P. 935–951.
- Smith J.W., Holwell D.A., McDonald I.* Precious and base metal geochemistry and mineralogy of the Grasvally Norite–Pyroxenite–Anorthosite (GNPA) member, northern Bushveld Complex, South Africa: implications for a multistage emplacement // *Mineral. Deposita.* 2014. V. 49. № 6. P. 667–692.
- Tauson V.L., Lipko S.V., Arsen'ev K.Y., Mikhlin Y.L., Babkin D.N., Smagunov N.V., Pastushkova T.M., Voronova I.Yu., Belozeroва O.Y.* Dualistic distribution coefficients of trace elements in the system mineral–hydrothermal solution. Platinum and silver in pyrite // *Geochemistry International.* 2017. V. 55. № 9. P. 753–774.
- Toulmin III.P., Barton Jr P.B.A.* thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1964. V. 28. № 5. P. 641–671.
- Yang S.H., Maier W.D., Hanski E.J., Lappalainen M., Santaguida F., Mänttä S.* Origin of ultra-nickeliferous olivine in the Kevitsa Ni–Cu–PGE-mineralized intrusion, northern Finland // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* 2013. V. 166. P. 81–95.
- Zaccarini F., Garuti G., Fiorentini M.L., Locmelis M., Kollegger P., Thalhammer O.A.* Mineralogical hosts of platinum group elements (PGE) and rhenium in the magmatic Ni–Fe–Cu sulfide deposits of the Ivrea Verbano Zone (Italy): an electron microprobe study // *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen.* 2014. V. 191. P. 169–187.

УДК 553.46

## ТАМИРСКОЕ МОЛИБДЕНОВОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ (ЗАПАДНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ, РОССИЯ): ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ ФОРМИРОВАНИЯ

© 2022 г. Л. Б. Дамдинова<sup>а</sup>, \*, А. Л. Елбаев<sup>а</sup>, \*\*<sup>а</sup>Геологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН, Сахьяновой, ба, Улан-Удэ, 670047 Россия

\*e-mail: ludamdinova@mail.ru,

\*\*e-mail: elbaev@ginst.ru

Поступила в редакцию 15.07.2021 г.

После доработки 20.04.2022 г.

Принята к публикации 08.06.2022 г.

Тамирское молибденовое проявление является одним из перспективных объектов Селенгинского рудного района Западного Забайкалья. Рудопоявление представляет собой зону кварц-молибденитовых (с бериллом) жил и прожилков в лейкогранитах и гранит-порфирах. Термобарогеохимическими методами изучения индивидуальных флюидных включений в кварце и берилле были получены первые данные об условиях формирования и солевом составе рудообразующих флюидов, сформировавших кварц-молибденитовые руды Тамирского рудопоявления. Установлено, что руды Тамирского проявления сформировались из относительно слабосоленых (~3.4–11.2 мас. % экв. NaCl) CO<sub>2</sub>-содержащих растворов, при понижении температуры в диапазоне от 336 до 215°C, основными солевыми компонентами рудообразующих растворов были хлориды Ca, Na и K.

*Ключевые слова:* кварц-молибденитовые жилы, прожилки, гранит-порфиры, Селенгинский рудный район, Западное Забайкалье, флюидные включения

DOI: 10.31857/S001677702206003X

### ВВЕДЕНИЕ

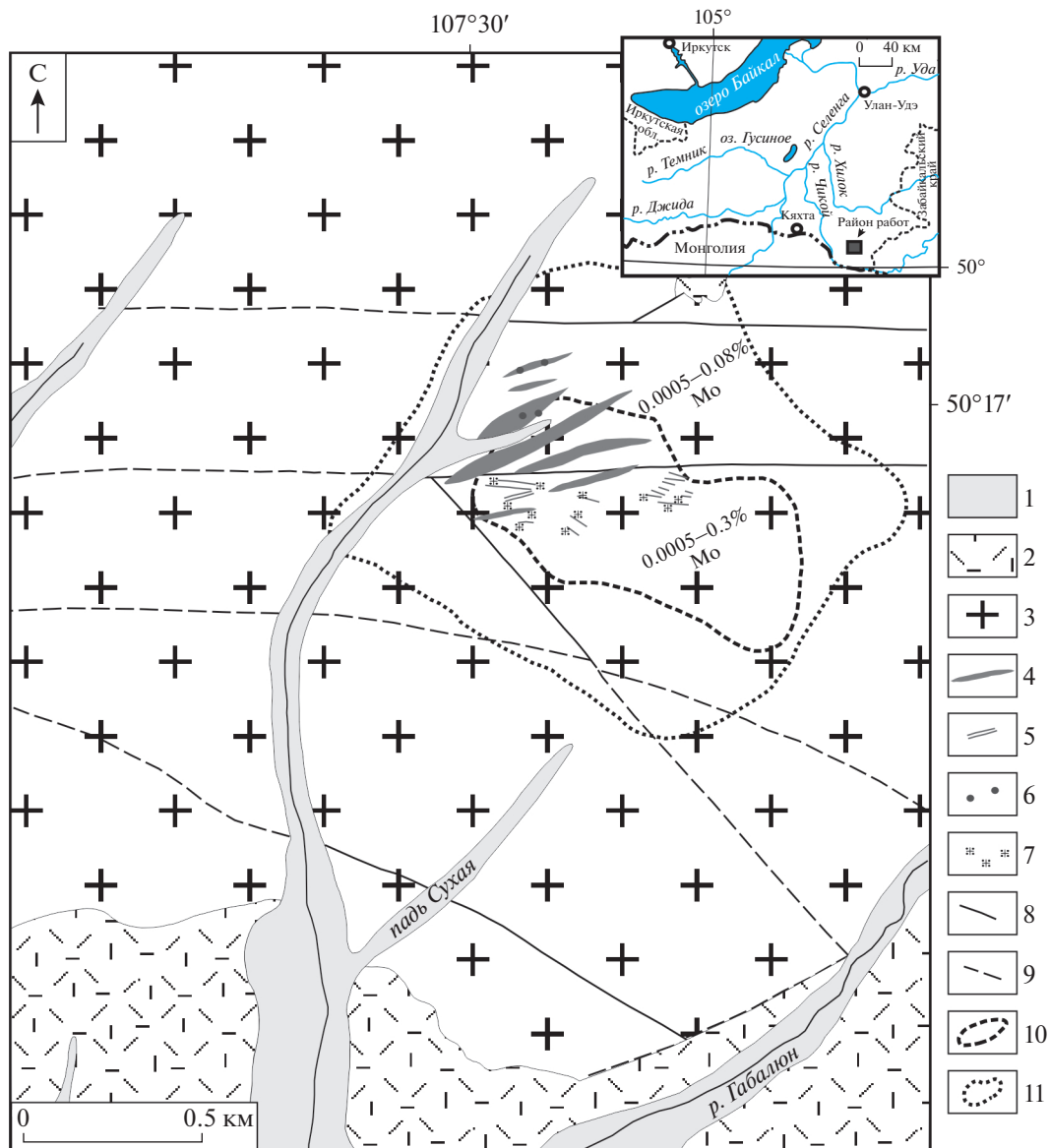
Западное Забайкалье – территория с разнообразным комплексом полезных ископаемых, среди которых значительная роль принадлежит молибдену, так как по количеству выявленных рудопоявлений он занимает первое место. При этом установлено, что крупные объекты, пригодные к промышленному освоению, составляют 1%, средние по запасам – около 2.5, мелкие месторождения – порядка 5, а 91.5% – мелкие рудопоявления (Батурина, Рипп, 1984).

Одним из перспективных объектов со значительными прогнозными ресурсами молибдена считается Тамирское рудопоявление (P<sub>2</sub> = 185 тыс. т), расположенное в пределах Селенгинского рудного района в Чикой-Ингодинской структурно-минералогической зоне Западного Забайкалья, в южной части одноименного (Тамирского) гранитоидного массива (Кошкин и др., 2003ф<sup>1</sup>; Гордиенко и др., 2019). Считается, что оно требует дальнейшей детальной разведки и доизучения, с целью перевода его в разряд месторождения (Гордиенко и др., 2019). Рудовмещающими породами

являются биотитовые среднезернистые граниты и лейкограниты преимущественно позднепермского возраста, прорванные дайками гранит-порфиров, реже аплитовидных гранитов (фиг. 1). Дайки имеют выдержанное субширотное простирание с углами падения близкими к вертикальным (80°–90°) и протяженностью до 500 м при мощности от нескольких сантиметров до 6 м. К дайкам гранит-порфиров пространственно тяготеют кварцевые жилы и прожилки, в которых локализуется молибденовые руды (Яблоков и др., 1956ф; Новиков и др., 1973ф).

Особенностью проявления является то, что помимо молибденовой минерализации на участке широко проявлена кварцево-жильная бериллиевая минерализация, что позволяет сопоставить этот объект с крупнейшим в регионе Первомайским молибденовым месторождением (Джидинское рудное поле), где на одном из этапов развивается кварц-молибденит-берилловая прожилковая минерализация (Damdinova et al., 2019). Результатам изучения состава руд и рудообразующих растворов, а также определению физико-химических условий формирования минерализации Тамирского молибденового проявления, посвящено данное исследование.

<sup>1</sup> Здесь и далее буквой “ф” обозначены неопубликованные фондовые материалы и производственные отчеты.



**Фиг. 1.** Схематическая геологическая карта Тамирского рудопроявления молибдена, по данным Тамирской геолого-поисковой партии, с изменениями. 1 – четвертичные отложения; 2 – позднепермские вулканиты тамирской свиты; 3 – позднепермские гранитоиды бичурского комплекса; 4 – гранит-порфиры, аплитовидные граниты; 5 – кварцевые жилы с молибденитом; 6 – вкрапленность молибденита в гранит-порфирах; 7 – грейзенизация; 8 – разрывные нарушения; 9 – предполагаемые разрывные нарушения; 10 – первичные ореолы молибдена (до 0.3%), 11 – вторичные ореолы рассеяния молибдена (до 0.08%).

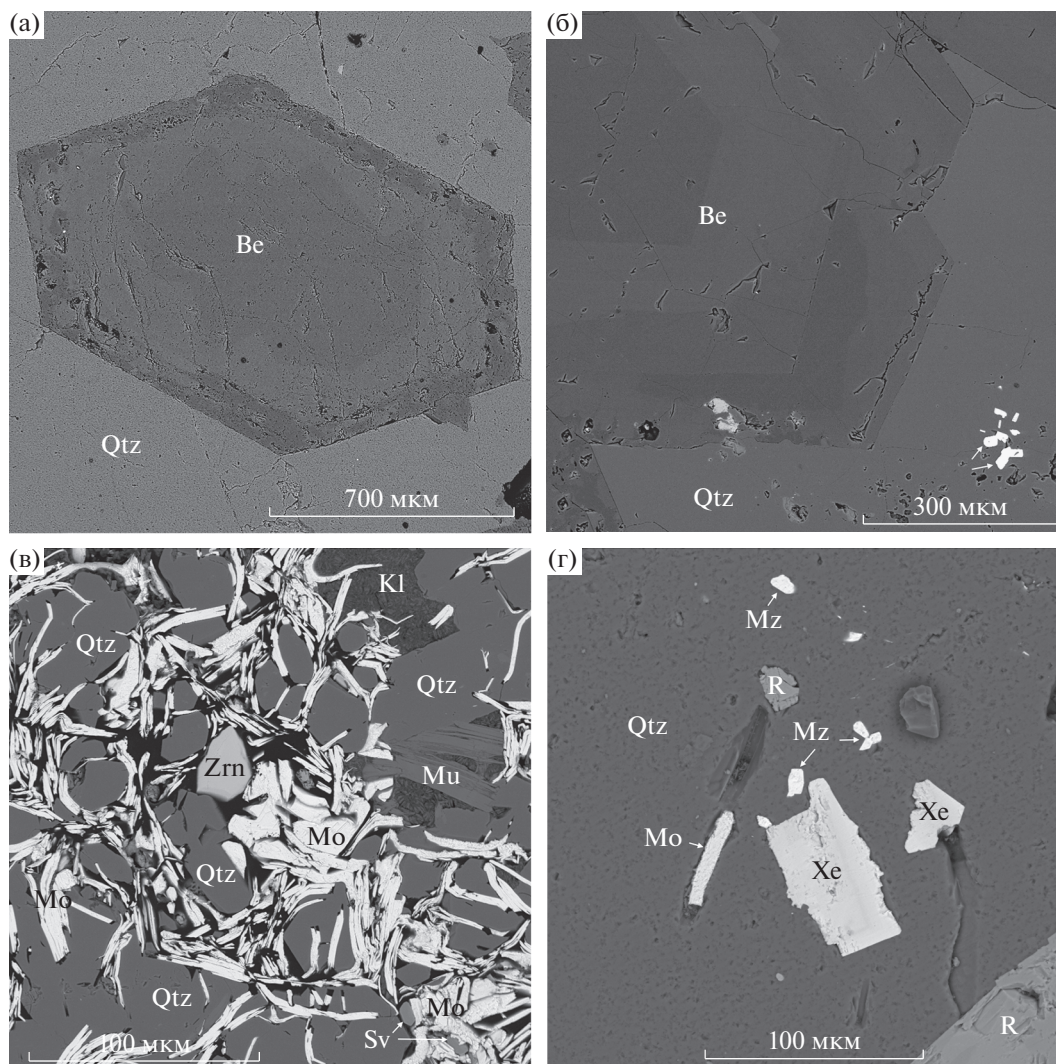
## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Нами было проведено изучение минерального состава руд Тамирского проявления методом сканирующей электронной микроскопии и исследование флюидных включений в жильных минералах: кварце и берилле.

Исследование препаратов, изготовленных из образцов “молибденоносного” кварца, проводилось методом оптической спектроскопии в Центре коллективного пользования “Геоспектр”

ГИН СО РАН (г. Улан-Удэ) на электронном сканирующем микроскопе с энергодисперсионным спектрометром (EDS) LEO-1430 (система микроанализатора IncaEnergy-300). Условия EDS-анализатора: ускорение напряжения – 20 кВ, ток электронного пучка – 1.5 нА, время набора спектров – 20–40 с.

Кварцевые жилы имеют сближенное кулисообразное расположение и образуют три жильные зоны, разделенные интервалами 150 м. Жилы имеют пологое падение (не более 12°), протяженность 30–40 м, при мощности 10–30 см, единич-



**Фиг. 2.** Минеральная ассоциация в кварцевых прожилках Тамирского рудопроявления.

Qtz – кварц, Mo – молибденит, Mu – мусковит, Xe – ксенотим, Mz – монацит, R – рутил, Zrn – циркон, Be – берилл, Kl – каолинит, Sv – сванбергит.

ные жилы прослежены на 80–150 м. Такие жилы сложены молочно-белым, светло-серым мелко-среднезернистым кварцем, содержащим пустоты со щетками горного хрусталя. Изученные нами кварц-молибденитовые прожилки имеют мощность от 0.5–1 до 8–10 см, границы с вмещающими породами ровные, резкие. Главный минерал в прожилках представлен серым кварцем (~30–80%), который является сквозным минералом, присутствующим как в виде идиоморфных округлых зерен, так и в виде агрегатов неправильной формы.

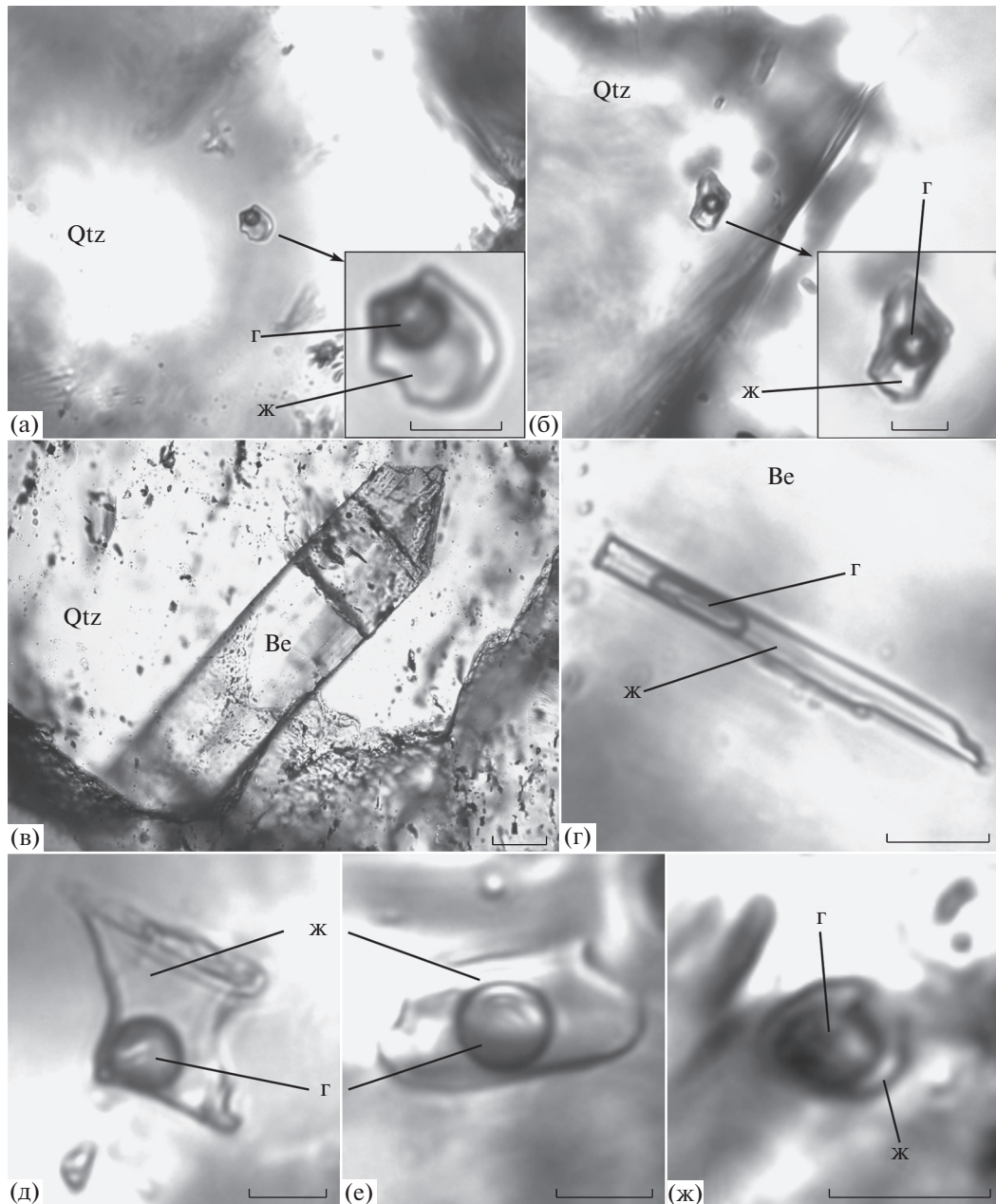
Берилл из прожилков, как правило, образует скопления кристаллов или одиночные идиоморфные кристаллы шестоватой формы, часто растущие от стенок, что свидетельствует об его отложении на более ранних этапах формирова-

ния прожилков. Кристаллы берилла характеризуются концентрически-зональным строением (фиг. 2а, б), скорее всего обусловленным значительным увеличением с центра к краевым частям содержания FeO (1.25–2.17 мас. %) и уменьшением Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (16.85–15.68 мас. %).

Кроме этого, в прожилках в незначительных количествах присутствуют зерна калиевого полевого шпата и чешуйки мусковита с содержанием F до 1.87–2.04 мас. %.

Главный рудный минерал – молибденит – имеет весьма неравномерное распределение и образует скопления мелкочешуйчатых агрегатов, нередко приуроченных к краевым участкам зерен кварца (фиг. 2в). Молибденит в зальбандах прожилков образует гнезда и прожилковидные скопления. Концентрация молибдена в кварцевых жилах и





**Фиг. 3.** Фотографии первичных флюидных включений в зернах кварца и берилла.

а, б — одиночные ФВ в зернах кварца на удалении от трещин и шлейфов вторичных ФВ; в — шестоватый кристалл берилла в зерне кварца; г — удлиненное ФВ в зерне берилла; д–ж — ФВ в зернах берилла. Сокращения: Г — газ, Ж — жидкость. Длина масштабной линейки — 10 мкм, на фиг. в — 50 мкм.

прожилках колеблется от 0.003 до 0.3 мас. %. Вблизи кварцевых жил (10–20 см) вмещающие породы грейзенизированы, в них молибденит присутствует в виде тонкой рассеянной вкрапленности.

Кроме молибденита в прожилках в незначительном количестве отмечаются рутил, монацит-(Ce), ксенотим, циркон, титанбетафит  $((Ca,U)_2(Ti,Nb,Ta)_2(O,OH)_7)$  и гипергенные минералы: ярозит  $(KFe_3^+[SO_4]_2[OH]_6)$ , сванбергит

$(SrAl_3(SO_4)(PO_4)(OH)_6)$ , каолинит (фиг. 3в, г). Рутил по составу не выдержан и содержит в качестве примесей (мас. %):  $Nb_2O_5$  (1.89–12.29), FeO (1.64–6.42),  $WO_3$  (1.93–3.16),  $SnO_2$  (0.39–1.37),  $V_2O_5$  (0.9–1.07).

Исследование индивидуальных флюидных включений (ФВ) выполнялось методами термометрии, криометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии). Для определения температур общей гомогениза-

ции, температур эвтектики и плавления льда водных растворов использовалась микротермокамера THMSG-600 фирмы Linkam с диапазоном измерений температур от  $-196$  до  $+600^{\circ}\text{C}$ . Стандартная аппаратная ошибка измерений составляет  $\pm 0.1$  в отрицательной и  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  в положительной области температур. Оценку содержания солей во включениях находили по температуре плавления льда, используя двухкомпонентную водно-солевую систему ( $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ ) через эквивалент  $\text{NaCl}$  (Bodnar, Vityk, 1994). Преобладающая соль в водном растворе включений определялась по температуре эвтектики, характеризующей водно-солевую систему (Борисенко, 1977).

Состав газовой фазы индивидуальных ФВ определен на рамановском спектрометре Horiba LabRam HR800 в РЦ “Геомодель”, НП СПбГУ, аналитик В.Н. Бочаров, при 50-кратном увеличении объектива. Регистрация спектров комбинационного рассеяния выполнена в спектральном диапазоне  $4000-100\text{ см}^{-1}$ . Источником возбуждения служил аргоновый лазер  $514.5\text{ нм}$  с мощностью  $1-50\text{ мВт}$ . Калибровка прибора осуществлялась по Si-эталоны ( $520.7\text{ см}^{-1}$ ). Использовалась дифракционная решетка  $1800\text{ ш/мм}$ , диаметр конфокального отверстия  $300\text{ мкм}$ . Время накопления данных от 2 до 10 сек с количеством повторов от 2 до 15.

Данные об условиях формирования и солевом составе рудоносных растворов молибденового оруденения были получены в результате изучения индивидуальных флюидных включений из кварца и берилла кварц-молибденитовых прожилков. В этих минералах найдены включения с наиболее пригодными размерами ( $\geq 10\text{ мкм}$ ) для микротермометрических исследований. К категории первичных ФВ, согласно известным критериям (Реддер, 1987), отнесены ФВ, равномерно распределенные в объеме минерала-хозяина или приуроченные к зонам роста, на удалении от залеченных трещин и шлейфов вторичных ФВ. Всего было изучено около 50 включений. В данном сообщении представлены результаты по 32 первичным включениям.

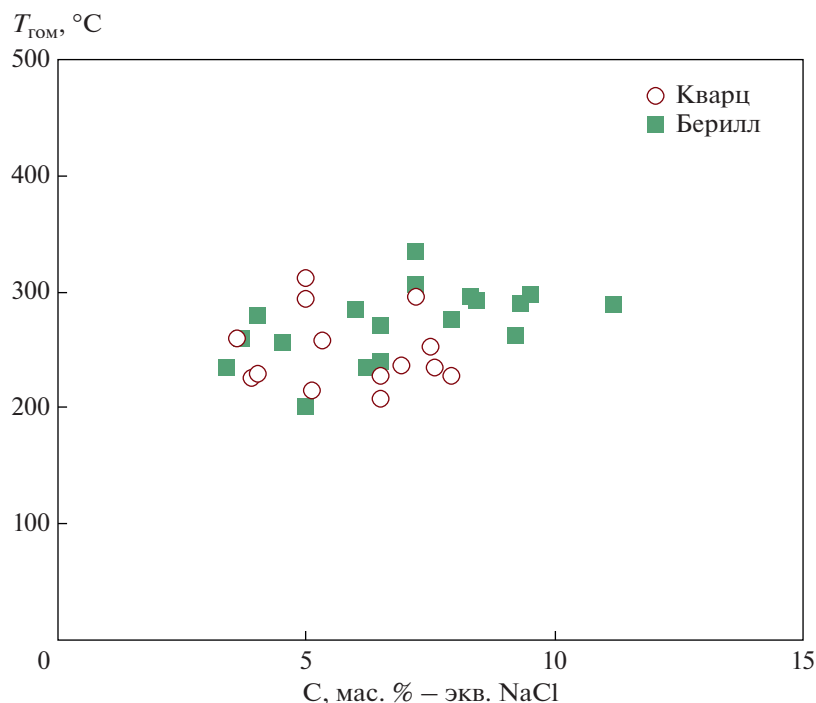
Участками в зернах кварца встречаются относительно редкие одиночные первичные двухфазовые ( $\text{Ж} > \text{Г}$ ) ФВ (фиг. 3а, б) размером от  $10\text{ мкм}$ , редко до  $30-35\text{ мкм}$ , которые имеют вытянутую или овальную форму. Изученные ФВ находятся на удалении от трещин и шлейфов с более мелкими вторичными включениями (фиг. 3а, б). Температуры гомогенизации этих ФВ находятся в интервале от  $312$  до  $208^{\circ}\text{C}$ . Температуры плавления льда менялись от  $-2.1$  до  $-5^{\circ}\text{C}$ , соответственно соленость варьировала в диапазоне  $3.6$  до  $7.9\text{ мас. \% экв. NaCl}$ . Температуры эвтектики соответствуют двум диапазонам  $-23...-23.4$  и  $-47...-49^{\circ}\text{C}$ , эти значения наиболее близки солевым системам  $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ .

В кристаллах берилла (фиг. 3в) нередко встречаются первичные ФВ, приуроченные к зонам роста минерала-хозяина. Крупные ФВ встречаются значительно чаще, чем в зернах кварца и варьируют от первых мкм до  $70\text{ мкм}$ . Такие ФВ являются двухфазовыми ( $\text{Ж} > \text{Г}$ ), имеют вытянутую форму (фиг. 3г), либо чаще близкую к таблитчатой (фиг. 3д, е). Кроме этого, в одном зерне берилла найдено одно мелкое ФВ ( $\leq 7\text{ мкм}$ ) округлой формы с относительно крупной газовой фазой  $\text{Г} > \text{Ж}$ , температура гомогенизации этого ФВ  $500^{\circ}\text{C}$ , но поскольку подобные ФВ больше не найдены, оно отнесено к категории аномальных. Общий диапазон температур гомогенизации ФВ из берилла варьирует от  $336$  до  $200^{\circ}\text{C}$ . Температуры плавления льда менялись от  $-2$  до  $-7.6^{\circ}\text{C}$ , соответственно соленость —  $3.4$  до  $11.2\text{ мас. \% экв. NaCl}$ . Температуры эвтектики находятся в интервале  $-47.5...-49.7^{\circ}\text{C}$ , что более соответствует солевой системе  $\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ .

На диаграмме температура–соленость, точки составов изученных включений из кварца и берилла образуют компактное поле, что свидетельствует о том, что отложение обоих минералов происходило из единого гидротермального флюида (фиг. 4). Хотя в некоторых ФВ из берилла общая соленость выше, чем в ФВ из кварца.

По данным КР-спектроскопии индивидуальных ФВ из кварца и берилла прожилков установлено, что во всех проанализированных включениях присутствует  $\text{CO}_2$ , тогда как визуально и методом криометрии жидкая  $\text{CO}_2$  не обнаружена. Присутствие углекислоты во включениях значительно снижает влияние давления на температуру гомогенизации (Реддер, 1987) и позволяет считать, что измеренные температуры близко соответствуют условиям минералообразования.

Таким образом, руды Тамирского проявления сформировались из относительно слабосоленых ( $\sim 3.4-11.2\text{ мас. \% экв. NaCl}$ )  $\text{CO}_2$ -содержащих растворов, при понижении температуры в диапазоне от  $336$  до  $215^{\circ}\text{C}$ , основными солевыми компонентами рудообразующих растворов были хлориды Ca и в меньшей степени Na, K и Mg. Необходимо отметить, что по геологическому положению, минеральному составу рудных прожилков, солевому составу растворов и температуре формирования Тамирское рудопроявление может быть сопоставлено с крупнейшим в регионе Первомайским месторождением молибдена (Damdinova et al., 2019). Это подтверждает перспективность проведения дальнейших геологоразведочных работ на данном объекте с целью перевода его в разряд месторождения. Возможно, что изученные относительно короткие и маломощные, пологопадающие жилы и прожилки являются апофизами крупных крутопадающих жил, содержащих более масштабную молибденовую минерализацию.



**Фиг. 4.** Диаграмма температура–соленость для ФВ из руд Тамирского проявления.  $T_{\text{гом}}$  – температура гомогенизации ФВ,  $C$  – общая соленость флюида.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-45-030002 р\_а 2018) и в рамках государственного задания ГИН СО РАН (проекты ГИН СО РАН № гос. рег. АААА-А21-121011390003-9, № ААА-А21-121011890029-4). Работы выполнены с использованием оборудования ЦКП “Геоспектр” ГИН СО РАН (Улан-Удэ).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Батурина Е.Е., Рунн Г.С.* Молибденовые и вольфрамовые месторождения Западного Забайкалья (основные черты металлогении и геохимии). М.: Наука, 1984. 152 с.

*Борисенко А.С.* Изучение солевого состава газово-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. 1977. № 8. С. 16–27.

*Гордиенко И.В., Бадмацыренова Р.А., Ланцева В.С., Елбаев А.Л.* Селенгинский рудный район Западного Забайкалья: структурно-минерагеническое районирование, генетические типы месторождений и геодинамические условия их образования // Геология рудных месторождений. 2019. Т. 61. № 5. С. 3–36.

*Реддер Э.* Флюидные включения в минералах. М.: Мир, 1987. Т. 1. 560 с. Т. 2. 632 с.

*Bodnar R.J., Vityk M.O.* Interpretation of microthermometric data for H<sub>2</sub>O-NaCl fluid inclusions // Fluid inclusions in minerals: methods and applications / eds. B. De Vivo, M.L. Frezzotti. Blacksburg: Virginia Tech, 1994. P. 117–130.

*Damdinova L.B., Damdinov B.B., Huang X.-W., Bryansky N.V., Khubanov V. B., Yudin D. S.* Age, conditions of formation, and fluid composition of the Pervomaiskoe molybdenum deposit (Dzhidinskoe ore field, South-Western Transbaikalia, Russia) // Minerals. 2019. Vol. 9. 572. <https://doi.org/10.3390/min9100572>

## АНАТОЛИЙ ГЕОРГИЕВИЧ БЕТЕХТИН – К 125-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ (1897–1962 г.)

DOI: 10.31857/S0016777022060077



В этом году исполнилось 125 лет со дня рождения выдающегося геолога-рудника, академика Анатолия Георгиевича Бетехтина – основателя и первого главного редактора нашего журнала, первый номер которого увидел свет в начале 1959 г. Анатолий Георгиевич оказался провидцем, написав в первом выпуске, что издание журнала “Геология рудных месторождений” в нашей стране станет важным шагом в распространении знаний о происхождении рудных месторождений. Геологи, изучающие рудные месторождения, с большим энтузиазмом встретили выход в свет этого журнала, и он на долгие годы стал проводником передовых идей в области изучения следующих проблем, намеченных его основателем:

1. Закономерности процессов рудообразования и размещения месторождений в металлогенических провинциях и рудоносных районах.

2. Геологическое строение рудных полей и отдельных месторождений.

3. Теоретические проблемы учения о рудных месторождениях.

4. Методы поисково-разведочных работ и изучения месторождений.

5. Важнейшие результаты минералогического исследования руд.

6. Итоги экспериментальных работ по моделированию процессов рудообразования.

7. Обзоры достижений зарубежных геологов в области геологии рудных месторождений.

Анатолий Георгиевич принадлежит к плеяде выдающихся ученых-геологов, внесших неоценимый вклад в развитие учения о рудных месторождениях. Вся его жизнь была связана с исследованием месторождений полезных ископаемых. Он начал трудовую деятельность в 1923 г., будучи студентом Ленинградского Горного института, в качестве рудничного геолога треста “Уралплатина” (Нижний Тагил) на прииске, разрабатывавшем месторождение коренной платины. После окончания ВУЗа в 1924 г. он продолжил работу на этом месторождении до 1928 г. Это в значительной степени предопределило весь его дальнейший путь как специалиста по рудным месторождениям. Уже тогда проявился его интерес к детальному изучению минерального вещества. Особенно ценными были полученные А.Г. Бетехтиным данные микроскопических исследований платиновых руд, а также по морфологии, условиям залегания и другим особенностям геологии коренных уральских месторождений платины. Результаты этих исследований были представлены в первых статьях “Одна из особенностей коренной платины” (1928) и “О некоторых особенностях уральских коренных платиновых руд” (1930), в которых ярко проявилось умение сочетать полученный фактический материал с оригинальными и глубокими теоретическими обобщениями и важными практическими выводами. Многочисленные новые сведения о минеральном составе, строении и особенностях генезиса месторождений платиновых руд позднее были обобщены им в монографии “Платина и другие минералы платиновой группы” (1935).

С 1928 г. Анатолий Георгиевич работал в Ленинградском Горном институте, в качестве научного сотрудника и преподавателя. В этот период (1930–1936 гг.) его исследовательская работа была связана с хромитовыми месторождениями Урала и Кавказа, результаты изучения которых стали основой опубликованной им в 1937 г. фундаментальной монографии “Шорджинский хромитоносный перидотитовый массив (в Закавказье) и генезис месторождений хромистого железняка вообще”. Эту монографию А.Г. Бетехтин представил в качестве докторской диссертации, которую он блестяще защитил в 1937 г.

Значительное место в исследованиях А.Г. Бетехтина в эти годы было также отведено и марганцеворудным месторождениям СССР. Заниматься их изучением он начал в 1929 г. на крупнейшем Чиатурском марганцевом месторождении. Там впервые был тщательно изучен минеральный состав руд, проведены опробование и подсчет запасов, что имело первостепенное народнохозяйственное значение, послужив основанием для коренной реконструкции Чиатурских рудников. Полученные материалы легли в основу опубликованных А.Г. Бетехтиным научных трудов “Чиатурское марганцевое месторождение и его промышленная характеристика” (1936), “О генезисе Чиатурского марганцевого месторождения” (1937). Кроме месторождений Кавказа, в 1936 г. А.Г. Бетехтиным были изучены метаморфизованные марганцевые месторождения Южного Урала. Результаты этих исследований были отражены в монографии “Южно-Уральские месторождения марганца как сырьевая база Магнитогорского металлургического комбината им. Сталина” (1940). Материалы изучения месторождений марганца были обобщены в монографии “Марганцевые руды СССР” (1946), удостоенной в 1947 г. Государственной премии.

С самого начала своей деятельности А.Г. Бетехтин успешно сочетал научные исследования с педагогической работой в Ленинградском Горном институте, затем в Горном институте в Москве, Ленинградском и Ростовском университетах, а с 1949 г. в Московском институте цветных металлов и золота им. М.И. Калинина, где он читал курс лекций по рудным месторождениям. В 1933 г. в Горном институте им была организована первая минераграфическая лаборатория для студентов. Идеи широкого применения минераграфических методов для изучения рудных месторождений и разработка самой минераграфии как важного раздела учения о рудных месторождениях нашли свое отражение в работе А.Г. Бетехтина “Определение рудных минералов под микроскопом” (1933).

С 1937 г. А.Г. Бетехтин работает в Институте геологических наук АН СССР (ИГН), а с 1954 г. —

в Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ). В созданной им в ИГЕМе лаборатории минераграфии приобрели специальные знания многие преподаватели вузов, университетов, сотрудники научно-исследовательских институтов, филиалов Академии наук, республиканских академий наук и производственных геологических учреждений, а также аспиранты из ряда зарубежных стран. Вклад А.Г. Бетехтина в развитие минераграфии как самостоятельного научного направления в учении о рудных месторождениях общепризнан. Особая заслуга А.Г. Бетехтина заключается и в том, что в своих фундаментальных трудах, изданных еще в середине прошлого века, он провидчески обосновал, что для изучения генетических особенностей руд необходимо использовать методы и термобарогеохимии, и изотопной геохимии, а также физико-химический анализ парагенезисов минералов. В то же время, он считал, что изучение структур и текстур руд остается одним из ключевых методов для выяснения условий, механизмов и способов отложения минерального вещества при формировании рудных тел, на чем он неоднократно акцентировал внимание. Именно А.Г. Бетехтин обосновал использование структурно-текстурного анализа при изучении генезиса руд, который на протяжении многих лет применялся при исследованиях практически всех генетических типов эндогенных минеральных месторождений — от магматических медно-никелевых и хромитовых до гидротермальных порфирировых, скарновых, жильных мезо- и эпitherмальных.

Глубокие теоретические знания в области минералогии и большой педагогический опыт позволили А.Г. Бетехтину создать фундаментальное руководство по минералогии, отвечающее современным требованиям науки и практики, а также быть автором и редактором ряда монографий и справочных изданий по минералогии. В 1950 г. издается “Минералогия” как учебное пособие для ВУЗов, в 1951 г. — “Курс минералогии”, а в 1956 г. его второе издание в качестве учебника для геологоразведочных ВУЗов. Эти книги явились по существу первой изданной в нашей стране фундаментальной сводкой по минералогии, составленной с учетом новейших достижений точных наук и имеющей самостоятельное значение.

За время своей научной деятельности А.Г. Бетехтин детально исследовал месторождения различных генетических типов, от магматических и гидротермальных до осадочных. В этой связи исключительный интерес представляют его работы по теории рудообразования, в том числе генезису гидротермальных рудных месторождений. В частности, проблемы генезиса гидротермальных рудных месторождений на основе приложения законов физической химии и кристаллохимии к

объяснению природных соотношений обсуждаются в ряде статей: “О влиянии режима серы и кислорода на парагенетические соотношения минералов в рудах” (1949), “Парагенезисы рудных минералов в системах Fe–S–O и Cu–Fe–S–O” (1950), “Явления разложения рудных минералов под влиянием изменения режима серы и кислорода в растворах” (1951), “Об основном законе геохимии” (1952), “Некоторые соображения о причинах движения гидротермальных растворов” (1952). В этих работах намечено новое направление в исследовании рудных месторождений. А.Г. Бетехтин инициировал создание и являлся одним из основных авторов фундаментальной коллективной монографии “Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях” (1953, 1955), удостоенной Ленинской премии. В этой монографии изложены основные представления о природе гидротермальных растворов, формах переноса и отложения вещества, химизме процессов рудообразования и парагенетических соотношениях минералов, которые до сих пор не утратили своего значения.

Большое значение А.Г. Бетехтин придавал парагенетическим соотношениям минералов и особенностям минеральных сростаний. Он обосновал текстурно-структурный анализ как действенно-необходимый способ выявления специфики минералообразования. В этой связи специально упоминания заслуживает созданная им первая генетическая классификация текстур и структур

руд. Накопленные им в течение 20 лет материалы по этому вопросу были суммированы в коллективных монографиях “Текстуры и структуры руд” (1958) и “Структурно-текстурные особенности эндогенных руд” (1964), ставших настольными книгами не одного поколения геологов-рудников.

Наряду с научно-исследовательской и педагогической деятельностью, А.Г. Бетехтин вел большую научно-организационную работу. В течение ряда лет он был членом бюро ОГГН АН СССР, председателем Специального ученого совета, заместителем председателя Специальной высшей аттестационной комиссии, членом Государственной комиссии по запасам, вице-президентом Всесоюзного минералогического общества, членом редколлегий журналов “Доклады Академии наук СССР”, “Советская геология”.

Анатолий Георгиевич Бетехтин внес огромный вклад в геологическую науку. Своими работами он приобрел широкую известность и высокий научный авторитет не только в нашей стране, но и за рубежом. Им опубликовано более 200 научных трудов. Он воспитал немало учеников, многие из которых стали крупными исследователями и продолжили его работы в области изучения рудных месторождений.

*Н.С. Бортников, В.А. Коваленкер*