

Тиошпинели как индикаторы оруденения металлов платиновой группы

Ширинбекова С.Н.

Институт геохимии, минералогии и рудообразования, г. Киев

Выявление сульфошпинелей в регионах развития базит-ультрабазитовых комплексов и генетически связанных с ними пород железорудной формации является важным поисковым признаком оруденения металлов платиновой группы.

Основой структуры шпинелей является кубическая плотнейшая упаковка анионной подрешетки, в которой половина октаэдрических и одна восьмая тетраэдрических пустот заполнены двух-трехвалентными катионами элементов группы железа. Кубическая элементарная ячейка шпинели содержит восемь формульных единиц $AB_2(S, Se, Te, As)_4$. Двухвалентные и трехвалентные катионы занимают тетраэдрические (А) и октаэдрические (В) положения. В нормальных шпинелях двухвалентные катионы занимают позиции А, в инверсных или обращенных разностях минерала двухвалентные катионы содержатся в позиции В, а трехвалентные — в обоих положениях. Этим обуславливаются магнитные свойства инверсных шпинелей. Интерес к шпинелям вызван тем, что многие из них являются собственными минералами металлов платиновой группы или их концентраторами. Поэтому исследование рудных минеральных ассоциаций расслоенных интрузий гипербазитов должно проводиться по единой программе микронзондового анализа элементов группы железа, платины, включая сюда и золото.

На данном этапе исследования установленным в северо-западной части Украинского щита медно-никелевым рудам расслоенных интрузий альтернативы нет. В рудах диагностированы минералы платины и палладия [3]. Сульфидные минералы также характеризуются высокими содержаниями платиноидов. Однако и здесь существует ряд нерешенных проблем. Речь идет о разных позициях в структуре оливина катионов меньших и больших размеров соответственно Mg^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{2+} , Mn^{2+} . Большая упорядоченность катионов у магнезиальных оливинов находится в согласии с глубинными условиями их кристаллизации, меньшая — у фаялитов отвечает резко нерав-

новесному сублимационно-вулканогенному негезису. Поэтому в фаялитах условия вхождения Ni в структуру попросту нет. В то же время в системе $Mg_2SiO_4-Ni_2SiO_4$ чисто никелевый оливин является низкотемпературным компонентом и должен кристаллизоваться в позднежелезистых фазах.

Впоследствии было показано [9], что небольшая примесь силиката натрия ($Na_2Si_2O_5$) в системе $Mg_2SiO_4-Ni_2SiO_4$ вызывает кристаллизацию никелевого оливина раньше форстерита и обуславливает обогащение никелем ранних, магнезиальных оливинов. Таким образом, на несколько лет раньше экспериментально была предвосхищена возможность обнаружения в специфических природных условиях никелевого оливина, получившего название либенбергит, в треворитсодержащих рудах Барбертона, Южная Африка [10, 11]. Треворит ($NiFe_2O_4$) впервые был открыт в 1923 г. [12] в сходной с Барбертоном геологической обстановке. Этим мы хотим указать на необходимость изучения породообразующих минералов гипербазитов с тем, чтобы обосновать возможность дифференциации ультраосновной магмы на нормальную и субщелочную начала и прогнозировать геохимическую специализацию последней.

Возвращаясь к основной теме обсуждения, необходимо отметить, что число минеральных видов шпинелей может быть очень велико. Металлы платиновой группы в структуре шпинелей обычно изоморфно замещают элементы группы железа, находящиеся в октаэдрической позиции. Установленный Т. Ю. С. Лин и П. Чао (цит. по [8]) дайингит $Cu(Co,Pt)_2S_4$ в работе [8] рассматривается как кобальтовый структурный аналог маланита. Нам представляется, что дайингит является типичным примером замещения в структуре карролита $CuCo_2S_4$ части кобальта платиной.

Важное прикладное значение имеют составы, кристаллохимические и термические данные природных тиошпинелей, реализующихся в системе Fe–Co–Ni–Cu–S. Крайние члены этой системы представлены полидимитом (Ni_3S_4), линнеитом (Co_3S_4), грейгитом (Fe_2O_4) и Cu_3S_4 . Твердые растворы между полидимитом и линнеитом, карролитом и линнеитом, полидимитом и виоларитом являются непрерывными; между полидимитом и грейгитом твердые растворы ограничены и практически не существуют между грейгитом и линнеитом. Главные различия в электронных структурах сульфидов заключаются в заполнении u^* -связей от трех электронов на формульную единицу в Co_3S_4 и до шести в Ni_3S_4 . Повышение заполнения этих орбиталей обычно коррелируется с уменьшением размеров элементарной ячейки от 9,399 Å у Co_3S_4 (линнеит) до 9,876 Å у Fe_3S_4 (грейгит). При этом происходит снижение термической устойчивости в ряду Co_3S_4 (664°C) → Ni_3S_4 (461°C) → $(Co, Ni)_3S_4$ (>500°C) → $CuCo_2S_4$ (>500°C) → Ni_3S_4 (353°C). Термическая устойчивость Fe_3S_4 – 180–200°C [2]. Эти данные с успехом могут быть использованы для построения планов и разрезов вертикальной и горизонтальной температурной зональности распределения рудных парагенизисов.

Большинство природных селеношпинелей – борнхардтит (Co_3Se_4), тиррелит $Cu(Co, Ni)_3Se_4$, трюдстедтит (Ni_3Se_4) установлено в урановых, медно-никелевых, медно-уран-ванадиевых месторождениях Европы и Северной Америки. Они ассоциируют с селенидами свинца, меди, железа, никеля, кобальта. Селениды обычно характерны для месторождений пятиэлементной формации.

Принципиальное значение для прогноза оруденения платиновых металлов имеет присутствие в селенидах и теллуридах меди, свинца и серебра некоторых месторождений наиболее высоких концентраций палладия, платины, родия и иридия. Так, в клаусталите ($PbSe$) и умангите (Cu_3Se_2) месторождений Тилькероде и Скрикерум (Швеция) сумма названных платиноидов колеблется от 16 до 95 мг/кг, в алтаите и гессите месторождения Риддер (Россия) — 44–137 мг/кг. Высокими содержаниями

платиноидов — до 1700 мг/кг характеризуется золото месторождений Урала и Сибири.

В Украинском щите и его складчатом обрамлении полидимит, линнеит, зигенит, виоларит установлены в карбонатизированных серпентинитах и талько-карбонатных породах, пироксенитах Верховцевского, Сурского районов и Криворожского бассейна, рудах Нагольного Кряжа, Никитовского ртутного месторождения [5, 7].

Установленный нами в Шматковском гранитном карьере в контакте крупнозернистых пегматоидных гранитов и метабазитов линнеит относится к никелистому типу. Химический состав минерала следующий, мас. %: Fe – 16,7; Ni – 4,9; Co – 34,0; S – 44,3; сумма – 99,6. Кристаллохимическая формула $(Co_{1,725}Fe_{0,884}Ni_{0,250})_{2,869}S_{4,131}$ показывает некоторый избыток в его составе серы. Линнеит образует микровключения изометричной, решетчатой формы. На фоне халькопирита выделяется розоватым оттенком. В халькопирите также встречаются звездчатые выделения железистого (8,4 % Fe) сфалерита с дефицитом серы. Характерно, что массивно-вкрапленная минерализация халькопирита сопровождается метасоматитами типа базавлукифов.

К числу перспективных на золото и платиноиды структур относится субмеридиональная Карачуновско-Лозоватская зона медно-урановой минерализации протяженностью более 30 км. Ее южный фланг представлен Червоношахтарским рудным полем с богатой густовкрапленной халькопиритовой минерализацией. Руды характеризуются полиминеральным составом [1]. Помимо золота здесь встречен кюстелит состава, мас. %: Au – 60,9; Ag – 38,3. Богатая халькопиритовая руда, по данным атомно-абсорбционного анализа, характеризуется следующим компонентным составом, мг/кг: Au – 1,5; Ag – 70; Cu – 128500; Ni – 320; Co – 22; Pb – 60; Zn – 210; Cr – 750. Кроме того, в этой зоне с разной интенсивностью проявлена молибденовая минерализация, несущая рений (содержание Re в MoS_2 – 0,3 %). Это позволяет ожидать повышенных концентраций радиогенного осмия за счет распада радионуклида рения.

Шпинелевая форма селенидов вполне может быть проявлена в обстановке Тарапаковской

зоны глубинного разлома Криворожского син-клинория. Согласно данным [6], содержание селена в сульфидах углеродисто-графитовых сланцев составляет 20-80 мг/кг, достигая в отдельных случаях 180 мг/кг. При этом отмечается прямая зависимость между содержанием селена в сульфидах и количеством органического вещества во вмещающих их породах. Эти породы представлены слюдисто-графитоидны-

ми сланцами с гранатами пиральспитового ряда и претерпели в условиях глубинной тепловой разгрузки метаморфизм амфиболитовой фации [4]. В графитоидном веществе содержание никеля 1,1%. Тектонические брекчии Тараповской разломной зоны представляют интерес поскольку содержат платину (1 мг/кг), палладий (6,542 мг/кг), золото (~ 1 мг/кг).

1. Белевцев Я.Н., Коваль В.Б., Бакаржиев А.Х. и др. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. — Киев, Наук. думка. — 1995. — 396 с.
2. Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М.: Мир. — 1981. — 575 с.
3. Галій С.А., Ширинбеков Н.К., Когут К.В. та ін. Платина в сульфідних мідно-нікелевих рудах північно-західної частини Українського щита // Доп. АН України. — 1992. — № 2. — С. 99–103.
4. Мордовец Л.Ф. Гранат пиральспитового ряда с высоким содержанием спессартинового компонента из криворожской серии // Геол. журн. — 1972. — 32. — № 6. — С. 64–67.
5. Рябоконт С.М. Сульфидные минералы Украинского щита. К.: Наук. думка. — 1983. — 191 с.
6. Тугаринов А.И., Дьячкова Н.Б. Селен в Криворожье // Геохимия. — 1966. — № 9. — С. 25–34.
7. Щербак Н.П., Павлишин В.И., Литвин А.П. и др. Минералы Украины (краткий справочник). К.: Наук. думка. — 1990. — 407 с.
8. Юшко-Захарова О.Е., Иванов В.В., Соболева Л.Н. и др. Минералы благородных металлов: Справочник. М.: Недра. — 1986. — 272 с.
9. Burns R.G. Mineralogical applications of crystal field theory // Cambridge Univ. Press. — London. — 1970. — 224 p.
10. Waal S.A. de. Nickel minerals from Barberton, South Africa: V. Trevorite, redescribed // Amer. Miner. — 1972. — 57. — № 9–10. — P. 1524–1527.
11. Waal S.A. de, Calk L.C. Nickel minerals from Barberton, South Africa: VI. Liebenbergite, a nickel olivine // Amer. Miner. — 1973. — 58. — № 8. — P. 733–735.
12. Walker T.L. Trevorite, a distinct mineral species // Toronto Univ. Studies, Geol. Ser. — 1923. — 16. — P. 53–54.

Виявлення сульфошпінелей в регіонах розвитку базит-ультрабазитових комплексів та генетично пов'язаних з ними порід залізорудної формації є важливою пошуковою ознакою зруденіння металів платинової групи.

Finding sulphospinel in the regions of development of basic and ultra-basic rock complexes and rocks of iron ore formation, genetically connected with them is an important prospecting feature of platinum group metals mineralization.