



КОМПЛЕКСЫ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СОСТАВЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СУЛЬФИДНЫХ РУД МИРОВОГО ОКЕАНА

Рассмотрены наиболее распространённые редкие, рассеянные и редкоземельные элементы в составе глубоководных полиметаллических сульфидов (ГПС) Мирового океана. Проведён сравнительный анализ их содержаний в мегаструктурах – звеньях океана (Индо-Атлантическом, Индо-Красноморском, Индо-Тихоокеанском) с выделением характерной для каждой из них геохимической специализации. Приведены результаты изучения редких и рассеянных элементов в сульфидных рудах Российского разведочного района в Северо-Атлантическом хребте и сведения об их поведении в процессе технологической переработки. Технологические исследования проб ГПС показали, что основным методом обогащения является флотационный.

Ключевые слова: Мировой океан, Российский разведочный район, глубоководные полиметаллические сульфиды, редкие и рассеянные элементы, технологические исследования.

Андреев Сергей Иванович¹

доктор геолого-минералогических наук
заведующий отделом
andreev@vniio.ru

Бабаева Светлана Фанисовна¹

кандидат геолого-минералогических наук
ведущий научный сотрудник

Казакова Варвара Евгеньевна¹

старший научный сотрудник

Колчина Наталья Леонидовна¹

ведущий инженер

Суханова Анна Алексеевна¹

инженер

Фирстова Анна Владимировна¹

инженер

Ануфриева Светлана Ивановна²

кандидат химических наук
заведующая отделом
technology@vims-geo.ru

Луговская Ирина Германовна²

доктор геолого-минералогических наук
заведующая отделом
lig_vims@mail.ru

¹ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана им. академика И.С.Грамберга», г. Санкт-Петербург

²ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского», г. Москва

Рудные полезные ископаемые Мирового океана – железомарганцевые конкреции (ЖМК), кобальтоносные марганцевые корки (КМК) и глубоководные полиметаллические сульфиды – являются комплексными многокомпонентными образованиями [1]. Перечень полезных и потенциально полезных элементов в составе ЖМК включает [2] основные металлы – Mn, Ni, Cu, Co, содержащиеся в промышленно значимых концентрациях, попутные – Mo, Zn, PЗЭ (лантаноиды), редкие – Ga, Y. Кобальтоносные марганцевые корки содержат основные компоненты – Co, Mn, Ni, попутные – Mo, PЗЭ, Pt, иногда Pb. Наиболее широким спектром полезных компонентов обладают сульфидные руды [5] срединно-океанических хребтов – Cu и Zn (основные), Au и Ag (попутные), Se, Te, Cd, Tl, In, Ga, Ge, Co, Ni, Mo (редкие и др.), а также Тихоокеанской переходной зоны – Cd, Sb, Hg, Tl, As, Mo (редкие и рассеянные компоненты) [7].

Редкие и рассеянные элементы в ГПС Мирового океана. Фактологической базой изучения редких, рассеянных и редкоземельных элементов в составе твёрдых полезных ископаемых (ТПИ) Мирового океана служит банк данных «Океангеоресурсы», созданный и систематически пополняющийся в отделе геологии и минеральных ресурсов Мирового океана ФГБУ «ВНИИОкеангеология». Он содержит сведения о составе и условиях залегания ТПИ Мирового океана объёмом >40 000 информативных строк, в том числе >2000 строк о ГПС. Обработка этих материалов показала, что гидротермальные сульфиды в пределах осевых зон срединно-океанических хребтов (СОХ) обогащены Cu, в меньшей степени Zn, количество Pb составляет обычно первые десятки доли процентов.



В отдельную группу в составе ГПС в СОХ выделяются три элемента – Co, Ni, Mo, которые не правомочно назвать редкими, хотя высоких концентраций они не образуют. Содержания Co повышены в ГПС всех звеньев СОХ Мирового океана, в ГПС транзиталей Co практически отсутствует. Никель присутствует в ГПС СОХ в небольших концентрациях, а в ГПС транзиталей почти отсутствует. Заметные содержания Mo отмечаются только в ГПС Индо-Красноморского звена (табл. 1) и отдельных рудных полей Российского разведочного района (РРР-ГПС).

Как следует из табл. 1, процесс обогащения редкими элементами при гидротермальном сульфидообразовании может быть связан с режимом формирования отдельных звеньев СОХ. В низкоскоростных спрединговых хребтах (Индо-Атлантическое звено) формируются преимущественно медно-колчеданные (Cu-Fe) руды, обогащённые Au. Им сопутствуют редкие и рассеянные элементы

(Se, Te, Cd, Ge, Ga, Mo) в относительно невысоких концентрациях.

Сульфидные руды Индо-Красноморского и Индо-Тихоокеанского звеньев характеризуются преимущественно цинковой специализацией с повышенной концентрацией Ag при низких содержаниях Pb. В них также присутствуют Cu и Au, но в меньших количествах по сравнению с ГПС других звеньев СОХ. В группе редких и рассеянных элементов возрастает содержание Cd, Se, Ga, Tl, As, Sb. Редкоземельные элементы во всех трёх звеньях СОХ встречаются в низких концентрациях.

Анализируя поведение всего комплекса химических элементов в ГПС разных звеньев СОХ, можно предположить, что в режиме низкоскоростного спрединга существуют более благоприятные термодинамические условия для глубокой дифференциации рудных растворов с выделением в финальной фазе более высокотемпературных сульфидных минералов, обогащённых

1. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КРУПНЫХ ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ СТРУКТУР МИРОВОГО ОКЕАНА ПО СОДЕРЖАНИЮ ВЕДУЩИХ ОСНОВНЫХ, ПОПУТНЫХ, РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГПС

Элементы		Геодинамическая структура					Мировой океан
		Срединно-океанический хребет			Транзиталь		
		И-А	И-Кр	И-Т	ПЗАО	З-Т	
Основные, %	Cu	7,3	3,3	3,6	0,3	5,0	5,2
	Zn	4,0	6,3	8,8	11,9	18,6	10,7
	Pb	0,03	0,1	0,2	7,1	1,0	0,6
	S	35,0	22,4	32,8	5,9	28,1	33,2
Попутные, г/т	Au	2,7	2,0	0,6	3,4	8,6	2,9
	Ag	40,6	169,6	109,1	280,4	457,4	205,8
Редкие и рассеянные, г/т	Cd	109,5	253,9	292,1	925,7	631,1	399,0
	Se	91,7	228,5	130,2	6,5	165,2	123,3
	Te	19,9	–	1,4	9,0	8,0	3,6
	Co	439,2	241,1	313,7	10,3	24,4	217,5
	Ni	59,4	68,1	49,0	11,6	12,9	35,0
	Ge	23,0	83,6	17,4	33,3	55,3	32,2
	Ga	25,3	34,5	35,8	79,6	28,7	35,8
	In	3,3	–	5,0	12,8	35,8	17,9
	Bi	6,7	–	9,7	18,3	10,4	9,6
	Tl	7,8	–	25,0	35,3	53,4	25,5
	Mo	64,4	261,7	92,0	74,2	75,0	85,2
	As	248,3	352,1	574,3	2738,0	2547,8	1089,1
	Sb	24,6	45,8	102,1	690,1	680,7	228,4
	La	0,6	–	2,9	7,6	2,8	2,2
Ce	1,5	–	3,9	15,2	4,6	3,4	

Примечание. И-А – Индо-Атлантическое (скорость спрединга 1–3 см/год), И-Кр – Индо-Красноморское (3–5 см/год), И-Т – Индо-Тихоокеанское (>5 см/год) звенья СОХ; транзитали: ПЗАО – переходная зона Атлантического океана, З-Т – Западно-Тихоокеанская переходная зона.

Си. При средней и высокой скорости спрединга термодинамический режим дифференциации рудного вещества благоприятствует отложению более низкотемпературных фаз сульфидообразования, представленных цинксодержащими минералами.

Поведение основных, попутных, редких и рассеянных элементов в переходных зонах существенно отличается от такового в СОХ. Медь и золото явно обогащают ГПС Тихоокеанской транзитали при сопутствующем высоком содержании Zn и Ag и изменчивом Pb. В переходной зоне Атлантического океана (Средиземноморье) практически отсутствует Си при высоком содержании Zn и Pb, а также повышенном Au и Ag. Из редких и рассеянных элементов в ГПС транзиталей присутствует Cd, Тихоокеанской зоны – Se, немного повышены содержания Ge, In и Tl, Атлантической зоны – Ga. В зонах перехода, как правило, высокие содержания As и Sb при низких РЗЭ.

Комплекс редких и рассеянных элементов в ГПС в пределах РРР-ГПС (САХ). Пятнадцатилетний Контракт на разведку РРР-ГПС (САХ) заключён с Международным органом по морскому дну ООН в 2012 г. Его площадь представлена ста блоками (10×10 км) и составляет 10 000 км² (рис. 1). В контурах РРР-ГПС (САХ) в настоящее время открыто 20 рудных полей (табл. 2), сложенных колчеданными рудами различной рудно-геохимической специализации: серно-колчеданными (Fe-S), медно-колчеданными (Cu-Fe), медно-цинковыми (Cu-Zn), цинково-колчеданными (Zn-Fe) и атакамитовыми (Cu₂Cl(OH)₃).

Вещественно-ресурсная информация о составе ГПС в пределах заявленного участка собрана в банке данных «ВНИИОкеангеология – ГПС», организованном совместно с АО «ПМГРЭ» (г. Ломоносов) в отделе геологии и минеральных ресурсов Мирового океана ФГБУ «ВНИИОкеангеология». Изучено 1430 рядовых и штучных проб сульфидов методами масс-спектрометрии и индуктивно связанной плазмы (ИСП-АЭС) в аккредитованных лабораториях ФГБУ «ВИМС» и ФГБУ «ВСЕГЕИ». Поэлементные определения сопровождались минералогическими исследованиями в ФГБУ «ВНИИОкеангеология», ФГБУ «ВИМС», ФГБУ «ВСЕГЕИ» и ресурсном центре СПбГУ «Геомодель». Использовались оптическая микроскопия, рентгеновский фазовый и электронно-зондовый рентгеноспектральный анализы, рентгенотомография.

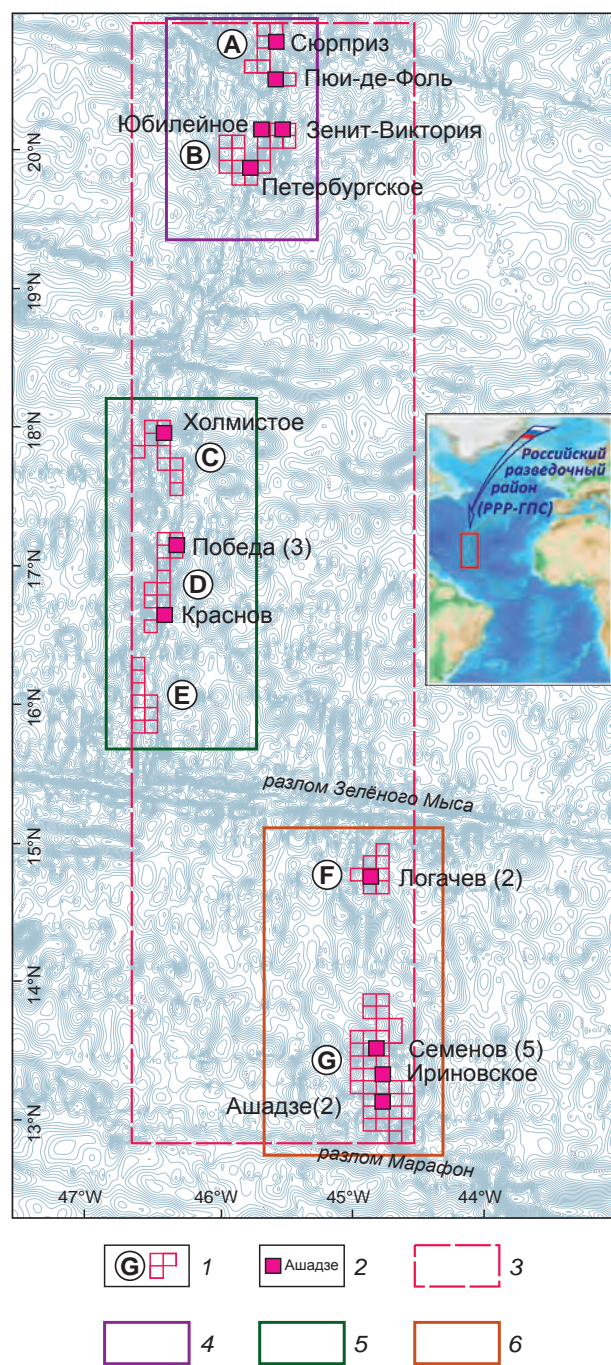


Рис. 1. РОССИЙСКИЙ РАЗВЕДОЧНЫЙ РАЙОН ГПС В ПРЕДЕЛАХ СРЕДИННО-АТЛАНТИЧЕСКОГО ХРЕБТА (САХ) И ВЫЯВЛЕННЫЕ РУДНЫЕ ОБЪЕКТЫ:

1 – границы разведочных блоков; 2 – рудные объекты ГПС (цифры в скобках – число рудных полей, входящих в рудный узел); 3 – граница Российского разведочного района; группы рудных объектов ГПС: 4 – Северная (Mo, Ge, Tl, Bi), 5 – Центральная (As, Sb), 6 – Южная (Co, Ni, Se, Te, Cd, Ga, In)

**2. МОРФОСТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, РУДНО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СПЕЦИАЛИЗАЦИЯ
И СРЕДНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕДКИХ, РАССЕЯННЫХ И ДРУГИХ КОМПОНЕНТОВ В ГПС СЕВЕРНОЙ,
ЦЕНТРАЛЬНОЙ И ЮЖНОЙ ГРУПП РУДНЫХ ПОЛЕЙ РРР-ГПС (САХ)**

Ранг скопления ГПС и их название		Индекс морфоструктуры	Преобладающая рудно-геохимическая специализация	Состав ГПС													
Рудные узлы	Рудные поля и рудопроявления			Cu, %	Zn, %	Au, г/т	Ag, г/т	Cd, г/т	Se, г/т	Te, г/т	Co, г/т	Ni, г/т	Mo, г/т	Bi, г/т	Ge, г/т	Tl, г/т	In, г/т
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
<i>Северная</i>																	
	Сюрприз (рудопроявление)	В-2	Fe-S	0,7	0,1	1,2	12,7	5,9	2,6	0,4	45,2	52,2	144,6	н.д.	н.д.	н.д.	1,1
	Пюи-де-Фоль	В-1	Cu-Fe	11,8	2,4	0,3	32,9	134,2	265,7	7,3	735,2	76,0	219,6	н.д.	130,0	н.д.	4,0
	Юбилейное	Б-3	Cu-Fe	4,8	0,7	0,4	16,5	10,1	206,1	15,2	556,0	44,3	78,8	11,2	58,1	20,4	2,5
	Зенит-Виктория	Б-3	Fe-S	2,7	1,1	1,1	24,9	21,8	13,3	0,8	314,1	51,6	204,2	н.д.	н.д.	н.д.	1,5
	Петербургское	Ф-1	Cu-Fe	7,3	0,2	0,5	12,3	9,8	81,9	2,1	262,4	50,3	97,9	н.д.	н.д.	н.д.	1,5
<i>Центральная</i>																	
Победа	Холмистое	Б-3	Cu-Fe	1,6*	0,3*	0,5*	4,2*	12,9*	н.д.	н.д.	772,0*	145,0*	21,4*	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.
	Победа-1	Б-3	Cu-Fe	3,0*	0,4*	2,0*	15,9*	27,0*	24,0–54,0**	≤5,0–12,0**	186,0*	198,0*	52,0*	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.
	Победа-2	Б-3	Cu-Fe	4,4*	1,7*	1,5*	27,8*	37,8*	н.д.	н.д.	676,0*	119,0*	35,0*	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.
	Победа-3	Б-3	-	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.
	Краснов	П-1	Fe-S	1,4	1,1	1,3	25,8	39,0	89,1	5,1	434,7	20,9	19,2	2,1	3,7	н.д.	1,9
<i>Южная</i>																	
Логачев	Логачев-1	Б-2	Cu-Fe	26,2	3,3	9,6	65,6	60,0	466,0	9,40	452,9	110,7	44,2	0,6	9,9	н.д.	0,6
	Логачев-2	Б-3	Cu-Zn	22,6	15,4	39,0	4,4	740,0	н.д.	н.д.	203,0	86,2	н.д.	56,6	50,4	н.д.	н.д.
Семенов	Семенов-1	П-1	Fe-S	4,6	0,2	5,3	36,4	12,9	68,5	5,9	40,6	27,2	25,8	7,8	46	17,1	0,6
	Семенов-2	П-2	Cu-Fe	27,5	3,9	19,1	44,6	15,3	458,4	28,9	74,5	44,7	38,8	5,1	15,6	6,3	1,5
	Семенов-5	П-2	Cu-Fe	9,4	0,3	2,0	23,4	8,1	42,0	3,0	304,9	39,9	79,2	3,3	46,4	14,4	н.д.
	Семенов-3	П-2	Fe-S	1,6	0,1	0,6	9,5	8,9	57,9	3,1	159,5	36,7	35,8	3,8	38,8	8,8	0,5
	Семенов-4	П-3	Fe-S	1,1	0,1	0,7	9,1	10,3	19,2	3,5	284,8	41,9	35,9	3,7	45,4	8,5	2,7
	Ириновское	П-3	Cu-Fe	18,5	2,0	2,2	71,8	64,2	405,8	16,7	170,6	59,3	22,0	5,0	59,3	9,5	3,4
Ашадзе	Ашадзе-1	Б-1	Cu-Zn	9,8	15,5	2,5	77,7	207,0	89,4	26,4	1617,6	314,6	26,5	2,6	13,2	8,0	2,3
	Ашадзе-2	Б-2	Cu-Fe	14,3	0,8	7,5	15,1	14,6	102,8	3,3	1208,6	55,8	56,8	2,3	3,4	0,3	0,9

Примечание. Б-1, 2, 3 – борт, подножие (1), середина (2), верхняя бровка (3); П-1, 2, 3 – поперечная структура, стык с бортом (1), склон (2), замыкание (3); В-1, 2 – вулкан центрального типа, на днище (1), на борту (2); Ф – фланг осевой рифтовой долины. * – данные опробования штучных проб, ** – данные опробования рядовых проб (АО «ПМГРЭ»), н.д. – нет данных.

3. СРЕДНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАЗНЫХ ЧАСТЯХ PPP-ГПС, г/т

Элементы	Север (Сюрприз, Пюи-де-Фоль, Петербургское, Юбилейное, Зенит-Виктория)	Центр (Краснов, Холмистое, Победа-1, 2, 3)	Юг (узел Логачев, узел Семенов, Ириновское, Северо-Западное, узел Ашадзе)	PPP-ГПС (в целом)
Ga	6,0	6,3	11,8	10,3
As	160,5	294,5	159,3	206,8
Se	88,2	891	182,6	135,8
Cd	36,8	39,0	99,3	68,7
In	2,1	1,9	2,2	2,1
Sb	23,4	31,1	21,3	24,0
Te	4,3	5,1	17,7	12,4
Tl	20,4	7,0	7,5	7,7
Bi	11,2	2,1	3,4	3,1
Co	436,6	434,7	908,4	670,2
Ni	53,4	20,9	150,9	92,4
Ge	58,1	3,7	33,8	20,2
Mo	157,4	19,2	34,5	75,8
La	0,7	0,3	0,7	0,5
Ce	0,2	0,3	0,7	0,6

Средние содержания основных, попутных и наиболее часто встречающихся редких и других элементов ГПС в пределах PPP-ГПС (САХ) приведены в табл. 3 с разделением района на три группы по географическому принципу. Каждая из групп характеризуется специфическим набором редких и рассеянных элементов, не перекрывающихся между собой. Для Северной группы (табл. 3; см. рис. 1) отмечаются повышенные концентрации Mo, Ge, Tl и Bi, Центральной – As и Sb, Южной – высокое содержание Co и повышенные Ni, Se, Te, Cd, Ga, In. Слабо, но возрастают концентрации La и Ce.

Количественная характеристика редкометалльного комплекса ГПС в пределах Российского заявочного района заметно отличается от средних показателей Индо-Атлантического звена (табл. 4). На заявочном участке в сторону возрастания варьируют содержания Se, Co, Ni, отчасти Mo. В концентрациях меньших, чем в пределах звена и Мирового океана, встречены As, Cd, Bi. Различия в перечне редких и рассеянных элементов в составе ГПС выделенных географических групп PPP-ГПС (САХ) (см. рис. 1) обусловлены, по-видимому, неоднородным развитием осевой зоны Срединно-Атлантического хребта. Отчётливо обособля-

ется часть PPP-ГПС к югу от крупнейшего трансформного разлома Зелёного Мыса, отнесённого Ю.М.Пушаровским к классу демаркационных [6], т.е. определяющих основные черты геолого-тектонического строения Мирового океана. В 2000 г. при построении геолого-минерагенической карты мира С.И.Андреевым была отмечена особенность демаркационных разломов, состоящая в том, что данный тип дизъюнктивов прослеживается за пределами океанических пространств на сопредельных континентах. Это предвосхищает идею о выделении сквозных океанически-континентальных линеаментов [3], контролирующих как наземный, так и океанский рудогенез.

Южная часть PPP-ГПС (САХ) формировалась в мегасегменте между демаркационным разломом Зелёного Мыса и двумя крупными трансформными разломами Марафон и Вима, расположенными южнее. Скопления ГПС (рудные поля Ашадзе-1, 2, Ириновское, Семенов-1, 2, 3, 4, 5) локализованы преимущественно на западном борту. На восточном борту размещаются рудные поля Логачев-1, 2. В этой части PPP-ГПС преобладают руды Cu-Fe специализации, весьма богатые Cu.

К северу от разлома Зелёного Мыса выделяются Центральная и Северная группы рудных полей (см. рис. 1). Центральная приурочена к интервалу рифтовой долины, слабо нарушенной субгоризонтальными трансформными смещениями высокого порядка вплоть до 18° с.ш. Пять рудных полей (Краснов, Холмистое, Победа-1, 2, 3) локализуются в восточном борту вдоль мелких разломов диагональной ориентации. Слагающие их руды преимущественно медно-колчеданной специализации с низким содержанием Cu и Au. Центральный участок рифтовой долины отделён от северного крупным нетрансформным разломом 18° с.ш., смещающим всю осевую систему хребта на северо-запад. Если центральная часть PPP-ГПС (САХ) на всём протяжении сохраняет вдольосевую целостность рифтовой долины, то к северу эта структура разделяется на ряд сегментов крупными поперечными и диагональными разломами, по-видимому, нетрансформного характера. Рифтовая долина хорошо выражена, имеет крутые, высокие борта. На её днище и бортах фиксируются крупные вулканические постройки центрального типа, не наблюдающиеся в других частях PPP-ГПС.

Пять рудных объектов северной части PPP-ГПС (САХ) приурочены к разным морфоструктурам

4. СРЕДНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СУЛЬФИДНЫХ РУД РРР-ГПС, ИНДО-АТЛАНТИЧЕСКОГО ЗВЕНА И МИРОВОГО ОКЕАНА, г/т

Группа по классификации Гольдшмидта	Элементы	РРР-ГПС	Индо-Атлантическое звено	Мировой океан
Халькофильные	Ga	10,3	25,3	35,8
	As	206,8	248,3	1089,1
	Se	135,8	91,7	123,3
	Cd	68,7	109,5	399,0
	In	2,1	3,3	17,9
	Sb	24,0	24,6	228,4
	Te	12,4	19,9	3,6
	Tl	7,7	7,8	25,5
Сидерофильные	Bi	3,1	6,7	9,6
	Co	670,2	439,2	217,5
	Ni	92,4	59,4	35,0
	Ge	20,2	23,0	31,2
Литофильные	Mo	75,8	64,4	85,2
	La	0,5	0,6	2,2
	Ce	0,6	1,5	3,4

океанического дна. Крупные поля Юбилейное и Зенит-Виктория располагаются почти симметрично на противоположных бортах рифтовой долины вблизи верхней бровки. Два других объекта ГПС связаны с крупными вулканами: рудное поле Пюи-де-Фоль находится на днище плоской вершины одноимённого вулкана, рудопроявление Сюрприз – у подножия вулкана на восточном борту долины. Рудное поле Петербургское залегает на западном фланге за пределами осевой рифтовой долины и на северном борту крупного нетрансформного разлома 18° с.ш. Различное морфоструктурное положение объектов ГПС, видимо, обуславливает отсутствие общей ассоциативной связи между редкими элементами, представленными Mo, Ge, Tl и Bi.

С позиции структурно-тектонического положения выделение трёх групп рудных объектов ГПС (Южной, Центральной, Северной) (см. рис. 1) – не просто дань их пространственной разобщённости. Заметную роль в южной группе играют поперечные дизъюнктивные структуры. В центральной группе влияние поперечных трансформных деформаций ослаблено. В Северной группе прослеживается влияние вулканической деятельности центрального типа – двух крупных вулка-

нических построек на днище рифтовой долины (Пюи-де-Фоль, Сюрприз) и, по крайней мере, двух таких же морфоструктур на её бортах вблизи верхней бровки у основания отдельных сопряжённых рифтовых гор (Юбилейное, Зенит-Виктория).

Следовательно, геодинамическая обстановка, в которой протекает глубоководный гидротермальный рудогенез, оказывает влияние на состав основных, попутных элементов и сопутствующих редкометалльных комплексов, что наглядно подтверждается данными табл. 2, 3. Содержания Cu в объектах Северной группы варьируют от 0,7 до 11,8%, Au – от 0,3 до 1,2 г/т при ограниченном перечне преобладающих редких элементов – Tl 20,4, Bi 11,2, Ge 58,1, Mo 157,4 г/т. В объектах Центральной группы содержание Cu меньше – 1,4–4,4%, Au 0,5–2,0 г/т; перечень редких элементов невелик и ограничивается в основном вредными примесями в сульфидах – As 294,5 и Sb 31,1 г/т. В объектах Южной группы содержание Cu достигает максимума – от 1,1 до 27,5%, Au – от 0,6 до 39,0 г/т при наибольшем перечне редких элементов – Ga 11,8, Se 182,6, Cd 99,3, In 2,2, Te 17,7, Co 908,4, Ni 150,9 г/т.

Таким образом, по результатам лабораторно-аналитических исследований проб ГПС, содержащихся в банке данных «Океангеоресурсы – ГПС», в пределах РРР-ГПС (САХ) в перечень возможно практически значимых редких элементов входят Se, Cd, Mo, Te, Tl, Ga, Ge, In и Bi, из вредных примесей – As и Sb. Однако наличие в составе ГПС редких элементов, даже в промышленно значимых концентрациях, ещё не гарантия их целесообразного извлечения. Последнее может существенно удорожать или усложнять технологическую схему переработки глубоководных сульфидных руд, понижая или сводя к нулю общую рентабельность технологического передела исходного сырья для получения основных промпродуктов, в первую очередь, содержащих Cu и Au, в отдельных случаях, Zn и Ag, S и Fe.

На основании ранее проведённых технологических исследований в ФГУП ЦНИГРИ [4] для ГПС разработана базовая технология, включающая комбинированную схему, в которую входят флотация минералов цветных металлов и пиро-гидрометаллургическая переработка сульфидных концентратов. Сведения, касающиеся содержаний попутных и редких элементов, их поведения в процессе технологической переработки, восполнены в 2015 г.

исследованиями С.И.Ануфриевой и И.Г.Луговской (ФГБУ «ВИМС») двух проб ГПС, отобранных в рудном поле Петербургское в 34-м рейсе НИС «Профессор Логачев». Их химический состав приводится в табл. 5.

Руды ГПС, представленные пробами № 34Л95 и № 34Л176, характеризуются повышенным содержанием Cu (8,8 и 7,05% соответственно) и могут рассматриваться как природный черновой сульфидный концентрат, пригодный по составу для непосредственного пирометаллургического передела без предварительного обогащения. Обе пробы медно-колчеданной специализации (Cu-Fe) сложены пиритом, марказитом, халькопиритом. В незначительном количестве присутствуют Zn и Pb, повышенном – Co, промышленно значимом – Se.

В целях возможной концентрации редких и рассеянных элементов в продуктах технологической переработки использована флотация (табл. 6). Флотационная технология обогащения руд ГПС пирит-халькопирит-кварцевого (проба № 34Л95) и халькопирит-марказит-пиритового (№ 34Л176) типов обеспечивает как получение медных концентратов, отвечающих по содержанию меди и качеству требованиям промышленности, так и концентрирование в них до промышленных содержаний дефицитных редких элементов (Se, Bi), попутное извлечение которых может быть осуществлено в процессе основного медного производства (рис. 2; см. табл. 6).

При технологической переработке проб использованы варианты: плавка на штейн → конвертирование штейна на черновую медь → огневое электролитическое рафинирование меди. Окислительный обжиг является первой стадией традиционной технологии переработки сульфидного медного сырья на черновую медь. Его обычно применяют при переработке высокосернистых бедных по содержанию меди руд. Основные продукты плавки руды, концентрата, огарка – штейн и отвальный шлак. Извлечение Cu в штейн составляет 95–98%, содержание в штейне от 20–30 до 60%, в шлаке 0,4–0,5%. Конвертирование медных штейнов и рафинирование черновой меди обеспечивают получение катодной меди с качеством, требуемым промышленностью.

Основные компоненты медных штейнов – сульфиды меди и железа. Медные штейны являются хорошими коллекторами благородных металлов. Они содержат также Se, Te, Bi, Cd и другие при-

5. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РУДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБ, ВЗЯТЫХ В РУДНОМ ПОЛЕ ПЕТЕРБУРГСКОЕ

Компоненты	№ 34Л95	№ 34Л176
Содержание, %		
Fe _{общ.}	16,3	39,8
S _{общ.}	14,0	45,8
Cu	8,8	7,05
SiO ₂	55,8	0,56
MgO	1,0	0,11
Al ₂ O ₃	0,16	0,10
P ₂ O ₅	0,034	0,024
K ₂ O	0,073	0,059
CaO	0,10	0,073
TiO ₂	<0,010	<0,010
Cr ₂ O ₃	<0,020	0,034
MnO	<0,010	0,041
H ₂ O связанная	2,52	2,94
H ₂ O гигроскопическая	0,32	0,30
Содержание, г/т		
Co	700	350
Zn	420	1400
Pb	5,3	200
Se	120	93
V	14	11
Ga	0,87	3,5
Rb	0,26	0,38
Cd	1,3	3,5
Te	1,6	2,2
Re	0,26	0,022
Tl	0,16	30
Bi	2,7	4,0
U	4,5	0,62

меси. Среди элементов-спутников, присутствующих в рудах ГПС, промышленный интерес представляют Se и Ge. При отражательной плавке как сырых концентратов, так и огарков при переработке медьсодержащего сырья Ge более чем на 50% переходит в шлак, на 15–20% – в штейн и до 30% – в пыли. При конвертировании медных штейнов Ge в основном на 70–85% переходит в шлак и до 20% – в пыли уноса.

При фьюминговании шлаков Ge на 50–80% переходит в газовую фазу. В шлаках он не обнаруживается. Из-за отсутствия в настоящее время достоверных данных по содержанию германия в изучаемых рудах вопрос о возможности его извлечения требует специального рассмотрения.

При плавке на штейн независимо от степени обжига в штейн переходят 70–85% Se и 45–65% Te, в шлак – 5–15% Se и 10–20% Te, остальное возгоняется. При конвертировании штейнов большая часть Se и Te (65–85%) попадает в черновую медь, а при рафинировании – в анодные шламы, являющиеся в настоящее время основным источником получения Se и Te. Суммарный выход Se и Te в медьэлектролитные шламы из концентрата не более 30–40%, непосредственно из руды (проба № 34Л95) 55–60%.

Для руды ГПС (проба № 34Л95) и медного концентрата от её обогащения непосредственная плавка на штейн при комплексной переработке руды с получением, наряду с медью, селена обеспечивает более высокие показатели по извлечению селена в анодный шлам. Аналогичные показатели по распределению селена по продуктам плавки руды на штейн получены и для пробы № 34Л176.

Анодные шламы, образующиеся при плавке огарка (проба № 34Л176) на штейн, более бедны по содержанию Se (1,59%), а при плавке на штейн 20%-ного медного концентрата при обогащении руды содержат 1,26% Se. Извлечение Se из шламов составило 93% (с учётом оборотных продуктов), из руд – ~55,8%. Переработка одной тонны медьсодержащих руд ГПС (пробы № 34Л95, № 34Л176) обеспечивает попутное получение, наряду с медными концентратами, дефицитного селена (~6,7 и 5,2 кг соответственно), стоимость которого окупает все затраты на процесс рафинирования меди.

Таким образом, выявлена возможность попутного получения Se при переработке руд ГПС

и медных концентратов от их обогащения по комбинированной пиро-гидрометаллургической технологии, включающей операции: плавка на штейн – его конвертирование, рафинирование – окислительное спекание анодных (медьэлектролитных) шламов с содой – водное выщелачивание селена из огарка, осаждение селена из раствора сернистым газом. Попутно с катодной медью эта технология обеспечивает получение 99,6% Se от основного вещества, при извлечении от руды ~50%, от медного концентрата 30–37%.

Самостоятельный интерес представляют результаты изучения редких элементов по малым технологическим пробам отдельных рудных полей. Наличие ценных компонентов, в том числе редких, в рудах ГПС установлено для 188 проб, из них 100 – сплошных и прожилково-вкрапленных руд, металлоносных осадков и корок, 88 – богатых медно-колчеданных руд с разных рудных полей РРР-ГПС (СХ): Семенов-2, 4, 5, Ашадзе-1, 2, Зенит-Виктория, Логачев-1, Петербургское, Ириновское, Юбилейное, Пюи-де-Фоль, Краснов. В пробах определялись средние содержания Tl, Se, Te, Ga, Cd, Mo, Σ REE+Y.

Среднее содержание Tl в рудных полях составляет от 0,014 (Петербургское) до 14,44 (Краснов) г/т (рис. 3). Учитывая факт извлечения Tl в пиритный концентрат при флотации, можно оценить рудные поля Ашадзе-1, Семенов-2, 4, Юбилейное, Краснов как перспективные для его попутного получения.

Среднее содержание Te (см. рис. 3) в рудных полях составляет от 2,2 (Семенов-5) до 161,1 (Логачев-1) г/т, что ниже среднего, характерного для медно-колчеданных месторождений (34,2 г/т). Од-

6. РЕЗУЛЬТАТЫ ФЛОТАЦИИ ПРОБ ГПС ПО ОСНОВНЫМ КОМПОНЕНТАМ (рудное поле Петербургское)

Продукты флотации	Выход	Fe _{общ.} , %		Cu, %		Se, г/т		Bi, г/т	
		1	2	1	2	1	2	1	2
<i>Проба № 34Л95</i>									
Пенный продукт	21,85	33,0	44,25	27,0	67,0	200	34,4	4,6	37,15
Промпродукт	18,70	18,1	20,75	12,0	25,5	31	48,64	5,5	38,55
Камерный продукт	59,85	9,6	35,0	1,1	7,5	30	14,96	11,0	24,4
Исходная руда	100,0	16,3	100,0	8,8	100,0	120	100,0	2,7	100,0
<i>Проба № 34Л176</i>									
Пенный продукт	38,3	42,0	40,4	3,3	17,9	44,0	18,1	3,4	32,55
Промпродукт	47,4	39,8	47,35	6,2	41,5	127,8	65,0	2,4	28,13
Камерный продукт	14,3	34,0	12,25	20,0	40,6	110,0	16,9	11,0	39,32
Исходная руда	100,0	39,8	100,0	7,05	100,0	93,0	100,0	4,0	100,0

Примечание. 1 – содержание основного компонента в ГПС; 2 – извлечение основного компонента из ГПС.

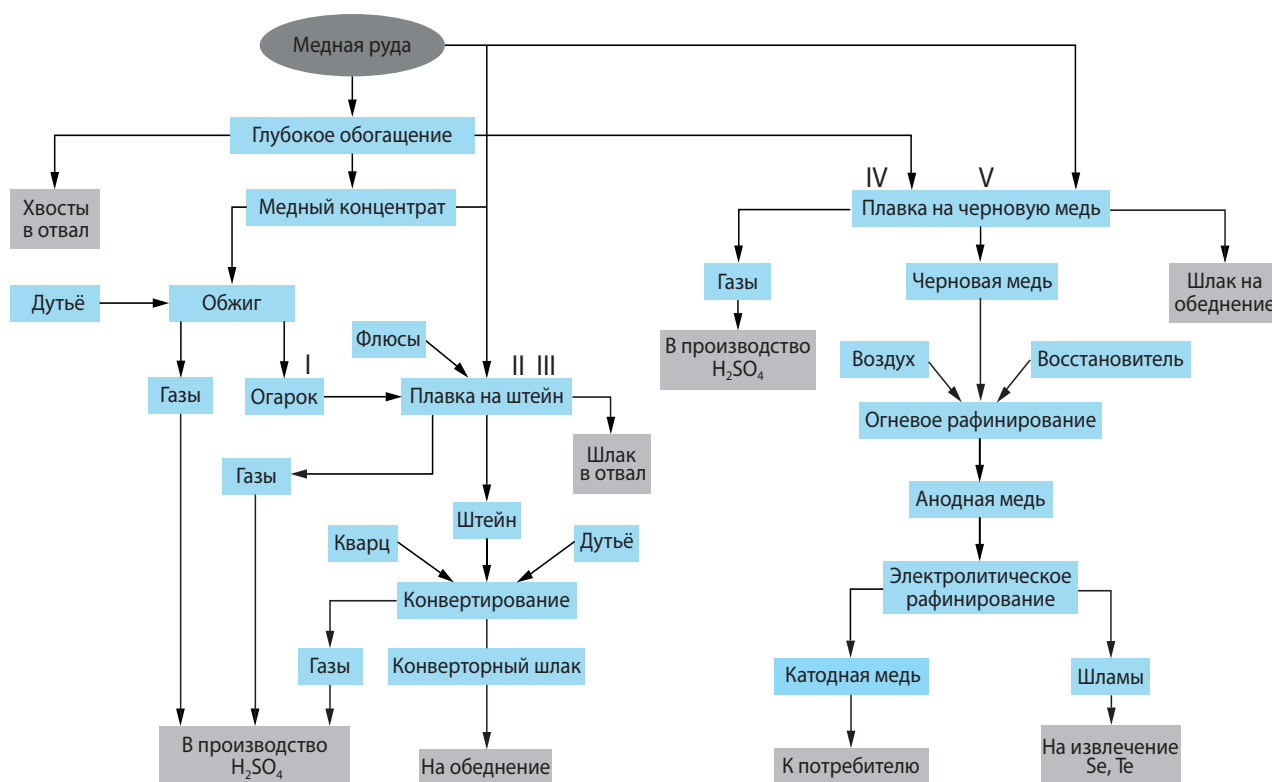


Рис. 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ МЕДИ ИЗ СУЛЬФИДНЫХ РУД:

I – обогащение – обжиг – плавка; II – обогащение – плавка концентрата на штейн; III – плавка руды на штейн; IV – плавка концентрата на штейн; V – плавка руды на черновую медь

нако в отдельных образцах его концентрация повышена, поэтому при выборочной добыче ГПС это сырьё может рассматриваться как перспективное при попутном извлечении металла в медном производстве.

В ГПС обнаружено значительное содержание Mo (см. рис. 3). Его средняя концентрация во всех рудных полях, за исключением Ашадзе-1, Семенов-4 и Ириновское, превосходит таковую в медно-порфировых месторождениях (50 г/т). Учитывая хорошую флотуруемость молибденита в процессе обогащения меди, можно ожидать получение, кроме медных, пиритовых и других концентратов, также и молибденового.

Содержание Cd в рудных пробах полей Ашадзе-1 и Краснов составляет соответственно 154,6 и 124,7 г/т. В ряде проб его содержание на уровне 380–1000 г/т. Кадмий связан с цинковым минералом – сфалеритом. Отмечается корреляция между содержаниями Cd и Zn. Пробы со значительным количеством Zn содержат и повышенное количе-

ство Cd, поэтому он может рассматриваться в качестве попутного компонента в случае получения цинкового концентрата.

Среднее содержание Se в пробах ГПС составляет от 3,4 (Зенит-Виктория) до 310,9 (Юбилейное) г/т (см. рис. 3). Практически все руды изучаемых полей можно отнести к промышленному типу сырья для его попутного извлечения при производстве медьсодержащих продуктов (за исключением полей Зенит-Виктория и Пюи-де-Фоль).

Среднее содержание Ga составляет от 4,1 (Петербургское) до 29,5 (Пюи-де-Фоль) г/т, что является нижним пределом средней концентрации для колчеданно-полиметаллических руд.

Вопрос о целесообразности технологической переработки ГПС с извлечением полезных и попутных, редких и рассеянных элементов должен решаться в сравнении с данными о переработке уже разведанных и эксплуатируемых месторождений, расположенных на суше, аналогичных океаническим по химическому и минеральному составам.

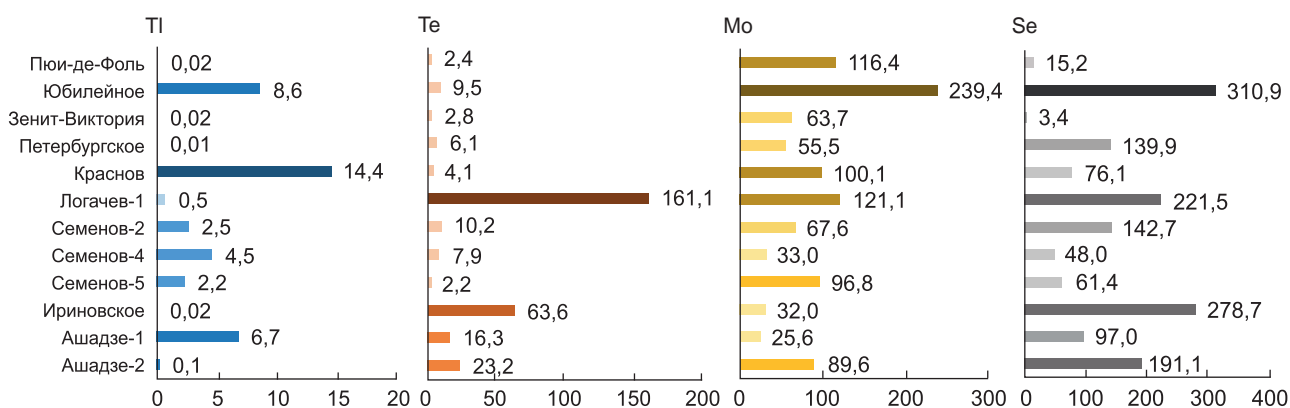


Рис. 3. СРЕДНЕЕ СОДЕРЖАНИЕ (г/т) ТАЛЛИЯ, ТЕЛЛУРА, МОЛИБДЕНА И СЕЛЕНА В ПРОБАХ ГПС РУДНЫХ ПОЛЕЙ РРР (результаты изучения редких элементов по малым технологическим пробам отдельных рудных полей, ФГБУ «ВИМС»)

По этим показателям ГПС могут сопоставляться с медными, медно-цинковыми, серно-колчеданными, сфалерит-халькопирит-пиритовыми и другими типами руд, в которых минералами-концентраторами редких металлов являются халькопирит (Se, Te), пирит (Se), сфалерит (Te, Tl, Ge, Ga, Cd).

При комбинированной пиро-гидрометаллургической переработке ценные редкие и рассеянные элементы главным образом концентрируются в товарных моноконцентратах Cu, Zn, Fe (пирита) и реже в хвостах флотационного процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев С.И. «Все на дно!» или гонка за лидером // Редкие земли. 2016. № 6. С. 27–39.
2. Аникеева Л.И., Александров П.А., Андреев С.И. Железомарганцевый рудогенез океана // Талассохимия рудогенеза Мирового океана. С-Пб., 2009. С. 118–141.

3. Антонов А.Е., Гамянин Г.Н. Сквозная океанически-континентальная система (СОКС) Якутии // Отечественная геология. 2015. № 6. С. 52–59.
4. Клименко Н.Г., Романчук А.И., Задорнов М.М., Ивановская В.П. Технологическая классификация глубоководных полиметаллических сульфидов (ГПС) // Руды и металлы. 1998. № 1. С. 62–67.
5. Металлогения гидротермальных сульфидных руд Мирового океана / С.И.Андреев, Л.И.Аникеева, В.Е.Казакова и др. // Тр. ВНИИОкеангеологии, С-Пб., 2014. Т. 224.
6. Пуцаровский Ю.М. Тектоника Земли. Этюды. Т. 1. Тектоника и геодинамика. – М.: Наука, 2005.
7. Mineralogy and composition of Kuroko deposits from northeastern Honchu and their possible modern analogues in Jzu-Ogasawara (Bonin) Arc South of Japan: implications for mode of formation / G.P.Glasby, K.Liz-asak, M.Hannington et al. // Ore Geology Review. 2008. Vol. 34 (1). P. 547–560.

REE COMPLEXES AS CONSTITUENTS OF THE WORLD OCEAN'S HYDROTHERMAL SULFIDE ORES

S.I.Andreev, S.F.Babaeva, V.E.Kazakova, N.L.Kolchina, A.A.Sukhanova, A.V.Firstova (VNIIOkeangeologia), S.I.Anufrieva, I.G.Lugovskaya (VIMS)

The most widespread rare, trace and rare-earth elements as constituents of the World ocean's deepsea polymetallic sulfides (DPS) are considered. A comparative analysis of their content in megastructures – ocean segments (Indo-Atlantic, Indo-Red Sea, Indo-Pacific) was performed defining segment-specific geochemical specialization. The paper presents study results for rare and trace elements in sulfide ores of the Russian prospecting area in the North Atlantic ridge and data on their behaviour in technological processing. Technological studies of DPS samples have shown flotation as the main pre-processing method.

Keywords: World ocean, Russian prospecting area, deepsea polymetallic sulfides, rare and trace elements, technological studies.

