

УДК 553.493.42.58

В.О. СЬОМКА

ЕЛЕМЕНТИ-ДОМІШКИ В МОЛІБДЕНІТАХ ІЗ ДОКЕМБРІЙСЬКИХ КОМПЛЕКСІВ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА

Вивчення структурно-мінералогічних особливостей молібденітів із родовищ, рудопроявів та проявів молібденової мінералізації Українського щита (УЩ) показали, що найбільш поширеною модифікацією серед них є політип 2H. Ромбодричний політип 3R, окрім Вербинського молібденового родовища, встановлений також на Сергіївському золоторудному родовищі. Нейтронно-активаційні та мас-спектрометричні дослідження молібденітових концентратів зафіксували високий вміст Re, Os, Ru, Se, Te та Ag у рудоносних утвореннях різних мегаблоків УЩ, що підвищує промислову цінність таких родовищ як Пержанське берилієве, Вербинське молібденове, Калинівське, Лозоватське та Южне уранові; Сергіївське і Сурозьке золоторудні.

ВСТУП

Молібденова мінералізація в УЩ дуже поширена і зустрічається у різноманітних породах, що формувались в широкому віковому діапазоні - від мезоархею до палеопротерозою [1-5]. Найбільш високий вміст молібдену в УЩ характерний для зон грейзенизації апікальних частин алохтонних граніт-порфірів та апліт-пегматоїдних гранітів. Головним концентратором Mo є молібденіт, зрідка - молібдошеєліт в апомагнезійних вапнякових скарнах Приазовського мегаблоку. В природі зустрічаються дві політипні модифікації молібденіту - 2H і 3R, але переважає 2H. Одні автори стверджують, що на утворення цих політипів впливає склад та кількість елементів-домішок [6, 7]. Зразки, які містять > 500 г/т елементів-домішок, представлені політипом 3R, який за геометрією структури менш стійкий, ніж політип 2H. Політип 3R росте за допомогою гвинтової дислокації, яка провокується напругою, спричиненою дією аномально високого вмісту елементів-домішок. Більш пізні метасоматичні зміни порід діють на ранній політип 3R так, що він трансформується в більш стійкий політип 2H. Експериментальні дані [8-12] вказують на відсутність залежності утворення модифікацій 3R і 2H молібденіту від характеру вихідних речовин, середовища, температури, тиску та вмісту ренію.

На УЩ вперше [12] політип 2H був визначений в молібденіті з пегматитів Коростенського плутону (Ігнатпільський кар'єр) в 1968 р. Найбільш повні дослідження політипів молібденіту та елементів-домішок у них проведені С.В. Нечаєвим зі співавторами [13, 14]. В цих роботах вперше встановлений політип 3R у Вербинському родовищі молібденіту, а також його домішки у Вирівському, Пержанському та Чернігівському рудопроявах молібденіту. Окрім того, автором в молібденітах визначені домішки W - 0-0,015 % (дані плазменної фотометрії) та Re - 0-0,2 (мікрозондові дані).

Для дослідження структурно-мінералогічних особливостей молібденітів із докембрійських комплексів УЩ нами вивчено близько 100 проявів молібденової мінералізації (ПММ), виконано 600 мікрозондових, 200 рентгеноструктурних, 25 мас-спектрометричних (мас-спектрометр VG-9000, Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України) і 26 нейтронно-активаційних аналізів (Інститут ядерних досліджень НАН України).

Проведені нами рентгеноструктурні дослідження молібденітів із родовищ, рудопроявів та проявів молібденової мінералізації показали, що найбільш поширеною модифікацією серед них є політип 2H, що зустрічається в різноманітних породах та геологоструктурних умовах. Ромбодричний політип 3R та зростання політипів 3R + 2H встановлені окрім вище згаданого Вербинського родовища, на Сергіївському золоторудному родовищі в кварцових прожилках і представлені середньозернистою відміною, хоча дрібнозернисті (сажоподібні) молібденіти тут представлені політипом 2H, у корі вивітрювання Капітанівського рудного поля зустрічаються зростання політипів 2H + 3R.

Монофракції молібденітів з різноманітних родовищ і проявів УЩ були проаналізовані за допомогою мікрорентгеноспектрального (окремі зерна), нейтронно-активаційного та мас-спектрометричними аналізу. В результаті цих досліджень виявлений значний спектр елементів-домішок (Re, Os, Ru, Se, Te та Ag), що зумовлено чистотою монофракцій молібденіту. Найбільш цікавими є дані щодо ренію та осмію, що ізоморфно входять до кристалічної ґратки молібденіту.

Реній. За геохімічними параметрами найбільш близький до молібдену, вони мають практично однакові розміри іонних радіусів, нм: Re⁺⁴ - 0,072, Mo⁺⁴ - 0,07; Re⁺⁷ і Mo⁺⁶ - 0,056, та однакові поляризаційні властивості, тому промисловий вміст ренію був знайдений в молібденіті. Реній має два ізотопи ¹⁸⁷Re (62,93 %) і ¹⁸⁵Re (37,07 %). Ізотоп ¹⁸⁷Re - слабо радіоактивний з періодом піврозпаду 4 1 × 12 роки. Найбільш збагачені ренієм молібденові, танталові та платинові руди. Реній у вигляді домішок зустрічається в самородних металах та інтерметалічних сполуках; сульфідах, оксидах і рідко утворює власні мінерали - оксид ренію, реніїт та джезканганіт. Найбільш високі концентрації ренію встановлені в молібденіті, повеліті та вульфеніті.

В молібденітах УЩ вміст ренію змінюється від 0,455 до 55,162 г/т (за мас-спектрометричними даними) і від 0,3 до 362 г/т (результати нейтронно-активаційного аналізу). Високий (до 0,2 %) вміст ренію в молібденітах, визначений завдяки мікрозондуванню, зумовлений значними похибками методу, що підвищують результат на один-два порядки. Завдяки локальності мікрозондового аналізу його можна використовувати для попередніх досліджень.

Найбільш високий вміст ренію (дані нейтронно-активаційного аналізу/дані мас-спектрометричного аналізу, в г/т) у Волинському мегаблоці характерний для Ясногірківського ПММ 38/19,555, Замисловицького ПММ 36/не визнач., Вирівського ПММ 15/6,647 та Вербинського молібденового родовища 2,3/0,814.

В Росинсько-Тікицькому мегаблоці найбільш цікавим є Соснівський ПММ з вмістом ренію 28/50,184.

Для Інгульського мегаблоку (Калинівське Мо-Th-U родовище встановлена концентрація ренію 4,5/15,848. В Приазовському мегаблоці високий вміст ренію відзначений у Сурозькому золоторудному родовищі 25/13,715 та Октябрському сієнітовому масиві - не визнач./65,738.

Особливо високий вміст ренію - 279/36,36 - відзначений на Сергіївському золоторудному родовищі (Придніпровський мегаблок). Варто відзначити, що [15], вміст ^{187}Re в молібденітах Сергіївського родовища досягає 96,3 г/т, а в Майському золоторудному родовищі - 105,3-182,3 г/т.

Осмій відноситься до групи платинових металів, з якими спостерігається разом. Має сім ізотопів ^{184}Os (0,02 %), ^{186}Os (1,58 %), ^{187}Os (1,6 %), ^{188}Os (13,3 %), ^{189}Os (16,1 %), ^{190}Os (26,4 %), ^{192}Os (41,0 %), причому ^{187}Os утворюється внаслідок радіоактивного розпаду ^{187}Re . Осмій утворює самостійні мінерали (іридоосмій, золотоосмій), а також зустрічається у вигляді домішок у спериліті, брегиті, лауриті та молібденіті.

Проведені дослідження молібденітових концентратів показали, що концентрація Os становить 0,331-277, 75 г/т (дані мас-спектрометричного аналізу) і 0,3-24,0 г/т (дані нейтронно-активаційного аналізу). Результати обох видів аналізу суттєво відрізняються, що зумовлено принципово різними методами досліджень. Так, при опроміненні нейтронами молібденітових проб утворюються довго- і короткоживучі ізотопи Os, спектри наведеної γ -активності останніх не фіксуються детекторами спектрометра, що значно занижує кількість сумарного осмію в пробах. Тому більш вірогідними, на наш погляд, є дані мас-спектрометричного аналізу.

У Волинському мегаблоці УЩ найбільш збагачені осмієм молібденітові концентрати в наступних проявах (нейтронно-активаційний аналіз / мас-спектрометричний аналіз, г/т: Ясногірківський ПММ 1,7/3,182; Вирівський ПММ 1,0/6,558; Пержанське берилієве родовище 0,95/1,36; Вербинське молібденове родовище 4,6/4,095. В Соснівському ПММ (Росинсько-Тікицький мегаблок) вміст осмію досягає 0,47/12,783.

Для Інгульського мегаблоку встановлені наступні концентрації осмію: Полохівське родовище літію - 12,6/не визнач., Калинівське Мо-Th-U родовище - 1,6/4,283, Мо-Th-U родовище Южне - не визнач./22,637.

У Приазовському мегаблоці підвищена концентрація Os визначена в Сурозькому золоторудному родовищі - 1,8/46,587 та Чернігівському карбонатитовому масиві - 3,0/1,509.

Найбільш високий вміст Os відзначений в Сергіївському золоторудному родовищі - 1,2/51,665. За даними мас-спектрометричного аналізу, вміст осмію в молібденітових концентратах змінюється від 0,8 до 277,775 г/т і в середньому становить 51,665 г/т. За

даними [15], вміст ^{187}Os в молібденітах Сергіївського золоторудного родовища досягає 3,238 г/т, а в молібденітах Майського золоторудного родовища змінюється в межах 2,504-4,002 г/т.

Як показує аналіз отриманих результатів, прямого зв'язку між відсотковим вмістом молібдену в монофракціях і кількістю осмію в пробі не існує. Проте спостерігається пряма залежність між вмістом заліза і міді та кількістю осмію в пробі, що свідчить про присутність осмію в піротині, халькопіриті, піриті та інших сульфідах, якими забруднені монофракції молібденіту.

Нейтронно-активаційні дослідження показали наявність у молібденітових концентратах підвищений вміст Ru, Se, Te і Ag.

Рутеній відноситься до групи платинових металів і часто зустрічається разом з осмієм. В молібденітових концентратах УЩ рутеній присутній у чотирьох проявах молібденової мінералізації: 1) в Пержанському берилієвому родовищі його вміст змінюється в межах 12-13 г/т; 2) для Вербинського молібденового родовища концентрація рутенію змінюється від 0 до 22 г/т і в середньому становить 4,6 г/т; 3) феніти Чернігівського карбонатитового масиву характеризуються вмістом рутенію 7,6-93 г/т (в середньому 50,3). В Калинівському Мо-Th-U родовищі вміст рутенію змінюється від 23 до 330 г/т і в середньому становить 194 г/т. Очевидно, підвищений вміст рутенію пов'язаний з присутністю в молібденітових концентратах власних мінералів типу лауриту та сисертськіту, що важко діагностуються при мінералогічних дослідженнях.

Селен. Вміст селену в молібденітах УЩ змінюється від 15 до 470 г/т. Найбільш високі значення встановлені в молібденітах з камерних пегматитів Волині (470 г/т), лігівих пегматитах Полохівського (220 г/т), Вербинського (151,2 г/т в середньому), Сергіївського золоторудного 140 г/т в середньому) і Калинівського Мо-Th-U родовищ (102 г/т в середньому). Для інших проявів молібденової мінералізації вміст селену коливається в межах від 19 до 70 г/т. Варто відзначити, що молібденіти Волинського мегаблоку найбільш збагачені селеном.

Телур. Вміст телуру в сульфідних мінералах рідко досягає десятих часток відсотка, частіше він знаходиться в межах сотих і тисячних. При детальному мікроскопічному дослідженні полірованих шліфів найчастіше спостерігаються субмікроскопічні включення телуридів. Менший вміст телуру в сульфідах порівняно з вмістом в них селену пояснюється відмінністю властивостей цих елементів. Телур має яскраво виражені металічні властивості, значно більшу атомну вагу, меншу електронегативність, більший іонний і ковалентний радіуси, внаслідок чого він не так легко, як селен, входить до структури сульфідів. Вміст Те в молібденітах УЩ - від 0 до 2300 г/т. Підвищений вміст телуру установлений у молібденітах Пержанського (в середньому 95 г/т) і Вербинського родовищ (383 г/т в середньому). Дуже високий вміст телуру (170-2300 в середньому 1323 г/т) визначений у молібденітових концентратах Калинівського Мо-Th-U родовища, що свідчить про присутність у пробах власних мінералів телуру, широко розвинутих на сусідніх ділянках. Наприклад, в Бандурківському рудопрояві золота зустрінуті жозейт В і тетрадіміт.

Срібло. В молібденітових концентратах встановлений високий вміст срібла - до 430 г/т в окремих пробах. Найбільш висока концентрація срібла (в середньому 233 г/т) встановлена в Пержанському берилієвому родовищі. Підвищений вміст срібла характерний для таких родовищ: Вербинське молібденове - 88 г/т, Калинівське Мо-Th-U - 47,4 та Сергіївське золоторудне 22 г/т. Присутність срібла зумовлена перш за все субмікроскопічними вклученнями самородного срібла, бетехтеніту, бенжаменіту та телуридів срібла в матриці молібденіту.

ВИСНОВКИ

Проведені дослідження структурно-типоморфних властивостей молібденітів з молібденітових родовищ, рудопроявів та проявів молібденітової мінералізації різних геоблоків УЩ показали:

1. Найбільш поширеним серед молібденітів є політип 2H, зафіксований у різноманітних породах та геолого-структурних умовах.

2. Ромбодричний політип 3R, окрім Вербинського родовища, зустрічається також на Сергіївському золоторудному родовищі в кварцових прожилках і представлений середньозернистою відміною, хоча дрібнозернисті (сажоподібні) молібденіти тут представлені політипом 2H. В корі вивітрювання Капітанівського рудного поля встановлене зростання обох політипів (2H + 3R).

3. Прямого зв'язку між вмістом ренію та політипами модифікацій молібденіту не спостерігається, хоча іноді модифікація 3R більш багата на осмію, ніж політип 2H.

4. Знахідка політипної модифікації молібденіту 3R на Вербинському та Сергіївському родовищах може свідчити про те, що останні сформувались за порівняно низькотемпературних умов і мають незначний рівень ерозійної зрізу.

В результаті нейтронно-активаційного та мас-спектрометричного досліджень молібденітових концентратів із родовищ та рудопроявів УЩ встановлено:

1. Підвищений вміст ренію визначений у Волинському мегаблці (Ясногірківський, Замисловицький ПММ, Вирівський рудопрояв молібдену); Росинсько-Тікицькому мегаблці (Соснівський рудопрояв молібдену); Інгульському мегаблці (Калинівське Мо-Th-U родовище); Приазовському мегаблці (Сурозьке золоторудне родовище, Октябрський сієнітовий масив). Особливо високий вміст характерний для Сергіївського золоторудного родовища (Придніпровський мегаблок).

2. Найбільш збагачені осмієм молібденітові концентрати встановлено у Волинському мегаблці (Ясногірківський, Вирівський рудопрояви молібдену, Пержанське берилієве та Вербинське молібденове родовища); Росинсько-Тікицькому мегаблці (Соснівський рудопрояв молібдену); Інгульському мегаблці (Полохівське літєве, Калинівське і Южне Мо-Th-U родовища); Приазовському мегаблці (Сурозьке золоторудне родовище та Чернігівський карбонатитовий масив). Найбільш високий вміст осмію визначений у Сергіївському золоторудному родовищі.

3. Встановлений підвищений вміст рутенію в Пержанському берилієвому, Вербинському молібденівому і Калинівському U-Mo-TR-Th родовищах та фенітах Чернігівського карбонатитового масиву.

Особливо високий вміст рутенію відзначений в Калинівському Мо-Th-U родовищі.

4. Висока концентрація селену встановлена в молібденітах з камерних пегматитів Волині, Полохівського літєвого, Вербинського молібденівого, Сергіївського золоторудного та Калинівського Мо-Th-U родовищ.

5. Підвищений вміст телуру встановлений у молібденітах Пержанського берилієвого і Вербинського молібденівого родовищ. Аномально високий вміст телуру (в середньому 1323 г/т) визначений у молібденітових концентратах Калинівського Мо-Th-U родовища.

6. Встановлений підвищений вміст срібла у Вербинському молібденівому, Калинівському U-Mo-TR-Th та Сергіївському золоторудному родовищах. Особливо значний (233 г/т) вміст срібла характерний для молібденітових концентратів Пержанського берилієвого родовища.

Таким чином, присутність у молібденітових концентратах ренію та осмію, рутенію, селену, телуру та срібла значно підвищує промислову цінність таких родовищ як Пержанське берилієве, Вербинське молібденове, Калинівське, Лозоватське та Южне уранові, Сергіївське та Сурозьке золоторудні.

ЛІТЕРАТУРА

1. Сёмка В.А. Месторождения и рудопроявления молибдена в Украинском щите // Тез. Междунар. конф. "Полезные ископаемые - формирование, прогноз, ресурсы", Санкт-Петербург, 5-8 июня, 1999 г. - СПб., 1999. - С. 114.

2. Syomka V.A. Genetic types of molybdenum mineralization in the Ukrainian Shield Precambrian. International Symposium organized by Ukrainian State Geological Survey and Ukrainian Nat. Academy of Sci. (Kyiv, Ukraine, Septem., 13-26, 2002). - Kyiv, 2002. - P. 95.

3. Сьомка В.О., Бондаренко С.М., Паталаха М.Є., Ващенко В.П. Комплексне уран-рідкіснометальне зруденіння центральної частини Кочерівської тектонічної зони // Геологія та генезис рудних родовищ України (сучасний стан, нові підходи, проблеми, рішення). - Матеріали наук.-техн. наради. - Київ, Департамент Державної геологічної служби Державного комітету природних ресурсів України (27-29 квіт. 2004 р.). - К., 2004. - С. 79-81.

4. Сьомка В.О., Бондаренко С.М., Паталаха М.Є. та ін. Новий рудопрояв калій-уранової формації в Кочерівській тектонічній зоні (Північно-Західний район Українського щита) // Мінерал. журн. - 2006. - 28, № 4. - С. 59-75.

5. Сьомка В.О. Молібденітоносність докембрійських комплексів Українського щита // Геологія та питання геологічного картування і вивчення докембрійських утворень Українського щита. - Матеріали IV наук.-виробн. наради геологів-зйомщиків України (8-12 жовт. 2007 р., Кривий Пир). - Дніпропетровськ, 2007. - С. 157-161.

6. Nemberry Rainer J.J. Politypism in molibdenite (I): a nonequilibrium impurity - induced phenomenon // Amer. Mineral. - 1979. - 64, No 7/8. - P. 758-767.

7. Nemberry Rainer J.J. Politypism in molibdenite (II): relationships between politypism, ore deposition (alteration stages and rhenium contents) // Amer. Mineral. - 1979. - 64, No 7/8. - P. 768-775.

8. Morimoto N., Kullrud G. The Mo-S-system // Carnegie Inst. Washington, Year book. - 1961-1962. - 61.

9. Роде Е.Я., Лебедев Б.А. Физико-химическое изучение трисульфида молибдена и продуктов его термического разложения // Неорг. химия. - 1961. - 6, № 5.

10. Арутюнян Л.А., Хуришудян Э.Х. Синтез дисульфида молибдена из тиомолибдатных растворов при высокой температуре // Геохимия. - 1966. - № 6.

11. Grasser S. Über Funde der neuen rhombohedrischen MoS₂ - Modification (Molybdanit 3R) und von Tungstenit in den Alpen, Schweiz // Schweiz. Min. Petr. Mitt. - 1964. - 44, № 1.

12. Чухров Ф.В., Звягин Б.Б., Ермилова Л.П. и др. Политипы молибденита и их нахождение в рудах // Геология рудн. месторождений. - 1968. - 10, № 2. - С. 12-26.

13. Нечаев С.В., Бондаренко С.Н., Бучинская К.М. Ромбоэдрический политип молибденита в Украинском щите и его прогнозно-поисковое значение // Докл. АН УССР. Сер. Б. - 1985. - № 7. - С. 20-23.

14. Нечаев С.В., Егорова Л.И., Шаркин О.П. Политипия и рениенность молибденита Украинского щита, их прикладное и научное значение // Геол. журн. - 1987. - 47, № 1. - С. 78-88.

15. Stein H.J., Markey R.J., Sundblad K. et al. ¹⁸⁷Re - ¹⁸⁷Os Ages for Molybdenites from the Maiske and Sergeevske Au deposits, Ukraine // Геофиз. журн. - 1998. - 20, № 4. - С. 114-117.

РЕЗЮМЕ

Изучение структурно-минералогических особенностей молибденита из месторождений, рудопроявлений и проявлений молибденовой минерализации Украинского щита показали, что наиболее распростра-

ненной модификацией среди них является политип 2Н. Ромбоэдрический политип 3R, кроме Вербинского молибденового месторождения, установлен также на Сергеевском золоторудном месторождении. Нейтронно-активационные и масс-спектрометрические исследования молибденитовых концентратов зафиксировали высокое содержание Re, Os, Ru, Se, Te и Ag в рудоносных образованиях разных мегаблоков УЩ, что повышает промышленную ценность таких месторождений как Пержанское бериллиевое; Вербинское молибденовое; Калиновское, Лозоватское и Южное урановые; Сергеевское и Сурожское - золоторудные.

SUMMARY

Studying of structure-mineralogical features of molybdenite from deposits and ore occurrences of molybdenum mineralization in the Ukrainian Shield has shown that the polytype 2H is the most widespread modification among them. Rhombohedral polytype 3R, except Verba molybdenum-ore deposit, was also established in Sergeevske gold-ore deposit. Neutron-activation and mass-spectrometric researches of molybdenite concentrates have fixed high contents of Re, Os, Ru, Se, Te and Ag in ore-bearing formations of different megablocks of the Ukrainian Shield, that raises industrial value of such deposits as Perga beryllium-ore deposit; Verba molybdenum-

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, м. Київ
e-mail: syomka@igmof.gov.ua*

УДК 549.(477.61)

О. ЦІЛЬМАК., Л. СКАКУН, О. ЛИТВИНОВИЧ, Р. СЕРКІЗ

ПОПУЛЯЦІЇ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА В КВАРЦ-КАРБОНАТ-СУЛЬФІДНИХ АГРЕГАТАХ БОБРИКІВСЬКОГО ЗОЛОТОРУДНОГО РОДОВИЩА

За позицією у кварц-карбонат-сульфідному агрегаті виділено популяції золота: у бурноніті, у міжзерновому просторі в кварці, золото в піриті, арсенопіриті, сфалериті, утворене шляхом заміщення галеніту, піротину, халькопіриту. З'ясовано, що головним механізмом формування золота є заміщення, що зумовлює успадковану форму і розмір зерен. Розмір зерен золота збільшується від популяції в бурноніті до популяції у кварці. Від початку до кінця мінералоутворювального процесу концентрація срібла в системі зменшилась.

ВСТУП

Бобріківське золоторудне родовище належить до золото-кварц(карбонат)-сульфідної субформації золото-сульфідно-вуглистої формації [1] і розміщене в межах Нагольного рудного району. Це середньглибинне утворення, мінералізація якого формувалася в широкому інтервалі значень температур [2, 3]. Рудні тіла родовища представлені кварц-карбонат-сульфідними жилами й штокверкоподібними тілами. Жильна мінералізація представлена кварцом, анкеритом, сидеритом, піритом, сфалеритом, галенітом, арсенопіритом, бурнонітом, халькопіритом, тетраедритом, піротином, герсдорфітом, самородним золотом.

Раніше з'ясовано, що головними мінералами-кон-

центраторами золота у Бобріківському родовищі є пірит і арсенопірит [3-6]. Присутність золота у тонкодисперсній формі в складі мінералів пірит-арсенопіритової асоціації базувалась на тому, що у багатьох зразках піриту й арсенопіриту з високим, за даними пробірних аналізів, вмістом золота, під мікроскопом воно або не виявлене, або зафіксоване у вигляді поодиноких зерен, які кількісно не відповідали вмісту золота, хімічно визначеному в цих зразках [6]. Проте на сьогоднішній день у літературі, яка стосується Бобріківського родовища, нема мінералогічних підтверджень наявності ранньої генерації золота, представленої тонкодисперсним класом у піриті та арсенопіриті. Тому під час досліджень перед нами постало питання генетичного зв'язку золо-