

МОЛІБДЕНІТ ІЗ МЕТАСОМАТИТІВ РУДОПРОЯВУ ТОВСТИЙ ВЕРХ (ВИГОРЛАТ-ГУТИНСЬКЕ ПАСМО, ЗАКАРПАТТЯ)

Вивчено молібденіт із метасоматитів рудопрояву Товстий Верх (Вигорлат-Гутинське пасмо, Закарпаття). Мінерал знаходиться у тісній асоціації з кальцитом і піритом як у матриці породи, так і в прожилках та порожнинах. Молібденіт утворює пінакоїдальні кристали у вигляді тонких гексагональних пластинок та їх скупчень. Розміри кристалів досягають 1,5 мм, скупчень — 9–15 мм. На гранях $\{0001\}$ молібденіту часто проявлені елементи пошарового росту — тонка гексагональна чи тригональна штриховка. За даними рентгеноструктурного дослідження молібденіт належить до ромбодричного політипу 3R. Наявність у молібденіті домішок ренію й селену і дефіцит сірки також засвідчують належність мінералу до політипу 3R.

Кальцит в породи і прожилках утворює ксеноморфні виділення, а в порожнинах — ромбодро-скаленодричні кристали з гранями форм $\{0112\}$ – $\{21\bar{3}1\}$ розмірами до 0,5 мм. Він нерідко зростається з молібденітом. Дрібні кристали піриту до 0,5 мм часто наростають на ксеноморфний кальцит. Вони представлені кубічними і складнішими за формою кристалами з комбінацією форм куба, октаедра і пентагон-додекаедра $\{210\}$.

Вказана асоціація мінералів належить до низькотемпературних гідротермальних утворень, яка виникла внаслідок метасоматичної переробки андезито-базальтів і діорит-порфіритів. Вона є кінцевою гідротермальною стадією мінералізації, яка супроводжувалася інтенсивною карбонатизацією, утворенням молібденіту та піритизацією.

Ключові слова: молібденіт, морфологія, хімічний склад, домішки ренію, політип 3R, метасоматити, Вигорлат-Гутинське пасмо, Закарпаття.

Вступ. Відомості про знахідки, поширення та мінералогію молібденіту в Українських Карпатах обмежені [1–4, 6]. Згідно з [1], молібденіт на території Українських Карпат було знайдено в двох місцях: на ділянці Туриш Вишківського рудного поля і в рудопрові Полонське у кристалічних породах Рахівського р-ну Закарпатської обл. Одиначні знахідки молібденіту в шліхах, кварцових прожилках тощо в цьому регіоні зафіксували В.М. Зайцева і Е.А. Лазаренко. В.В. Науменко [4] відзначає молібденіт у складі альпійської золото-молібденової і каледоно-герцинської рідкісно-металевої формації Українських Карпат.

У 1970-х роках геологи Закарпатської геологорозвідвальної експедиції Е.Л. Спиридонов і І.М. Галахов під час проведення детальних робіт у межах Вигорлат-Гутинського вулканічного пасма виявили пункти мінералізації рідкісних металів — бісмуту та молібдену. Мінералізація

молібденіту розвинута в метасоматитах на контакті дацитів і гідротермально змінених ефузивів [6]. Вона представлена скупченнями молібденіту в асоціації з кварцом, піритом, флюоритом і слюдами. У 1985—1990 рр. Б.В. Мацьків та інші закарпатські геологи вивчали перспективи рудоносності цієї площі.

Проте молібденіт з усіх вищевказаних місць як мінерал детально не досліджено. Нижче наведено результати його дослідження із метасоматитів рудопрояву Товстий Верх, зі св. 351, пробуреної пізніше поряд із раніше встановленою мінералізацією [6].

Геологія. Рудопрояв Товстий Верх розміщується у центральній частині гірського масиву Великий Шолес у межиріччі Боржави, Тиси та Ріки, в 5 км від с. Рокосове. За даними Е.Л. Спиридонова й І.М. Галахова, рудопрояв належить до однойменної інтрузивно-купольної структури, що утворилася в навколожерловій частині полігенного вулкана матековсько-обавського ритму. Початок ритму характеризувався матековською фазою базальт-андезитобазальтових страговулканів, слідом за якою відбулося осідання структури, що супроводжувалося екструзіями кислих лав синякської фази. Завершальні вулканічні виверження обавської фази проявилися у вигляді відносно слабких ефузивних виливів базальтів з головного кратера вулкана Товстий Верх. Загальна максимальна потужність вулканічної товщі близько 1300 м.

Формування купольної структури ділянки пов'язане зі становленням плутону габро-гранодіоритового складу, що завершив магматичний ритм. Вважають, що з його еволюцією пов'язана фаза гідротермальної діяльності, що супроводжувалася утворенням золото-бісмут-молібденового зруденіння. За даними гравірозвідки і аеромагнітного знімання під вулканом Товстий Верх залягає великий плутон, верхня кромка якого знаходиться на глибині 1,5—1,8 км від сучасної поверхні. У плані плутон має форму овалу, витягнутого в меридіональному напрямку згідно з магмоконтролюючим регіональним Оашським розломом. Під жерловою зоною вулкана на глибині 300—500 м від поверхні простежується куполоподібне інтрузивне тіло. Передбачають, що це сателіт плутону, апікальна частина якого увінчана експлозивною жерловиною, що вміщує штоки і дайки андезитів і андезитодацитів. Жерло виповнено дрібноуламковою брекчією, яка містить уламки середньо-основних і кислих порід, зцементованих тонким літокластичним матеріалом. Штоки і дайки на глибині 180—500 м змінюються масивом діоритових і кварцових діоритових порфіритів. Експлозивне жерло є центром близькоповерхневої рудно-гідротермальної системи. Породи жерла та її рами зазнали гідротермально-метасоматичної переробки, особливо інтенсивно в приконтактних зонах інтрузивних тіл, які проривають брекчію. Положення жерла і купольної структури в цілому визначається вузлом перетину зон розломів меридіонального і північно-східного напрямків, які відігравали провідну роль як підвідні канали у циркуляції гідротерм.

За даними закарпатських геологів, молібденітова мінералізація структурно пов'язана з контактними зонами дайко- і штокоподібних тіл середнього складу, які є апофізами прихованого інтрузиву. Молібденоносні зони розміщуються в топазвмісних метасоматитах кварц-гідрослюдистого і карбонат-пірит-гідрослюдисто-кварцового складу.

Досліджений молібденіт у вигляді макровиділень (скупчень кристалів) розміром до 9—15 мм був зустрінутий нами в свердловині 351, пробуреної в центральній частині вершинної кальдери Товстий Верх. Породи, розкриті свердловиною, по всій глибині інтенсивно і нерівномірно змінені. Вихідні породи представлені андезитобазальтовим туфом (до глибина 37,8 м); субвулканічним андезитобазальтовим порфіритом (до глибини 285,5 м); двопіроксеновими діорит-порфіритами (до глибини 360 м); кварцовими діорит-порфіритами та їх автобрекчіями (до вибою –722 м).

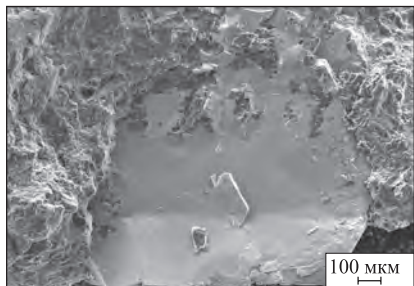


Рис. 1. Кристал молібденіту в метасоматиті
Fig 1. Molybdenite crystal in metasomatite

Метасоматична колонка в цій свердловині представлена утвореннями трьох стадій гідротермального процесу: ранньої — пропілітизації, середньої — біотитизації і калішпатизації і кінцевої — аргілізації і березитизації. Характерне телескопування метасоматичних фацій: повне перекриття ранніх пропілітових фацій біотитовими і аргілізит-березитовими. В інтервалі 463—473 м у карбонатному прожилку і у вигляді гнізд в інтенсивно зміненій породі візуально встановлено молібденіт (рис. 1). Він утворює рідкісні, нерівномірно розподілені вкраплення в асоціації з кальцитом, піритом і галенітом.

Вмісна порода є аргілізитом, складена кварц-гідрослюдиисто-монтморилонітовим агрегатом з карбонатом (гнізда і прожилки) і незначною кількістю калієвого польового шпату, каолініту, серициту, топазу, лейкоксену і циркону. Порода має неоднорідну будову, нерівномірностерниста. Співвідношення мінералів не постійне. Структура породи гранобластова, зубчаста на мікроділянках з домінуванням кварцу. На окремих мікроділянках спостерігається реліктова порфірова структура, де вкрапленики плагіоклазу псевдоморфно заміщені гідрослюдиистоглинистим агрегатом, трапляються тонкі прожилки молібденіт-пірит-карбонатного і карбонат-кварцового (з рідкісними лусочками серициту) складу.

За даними рентгенофазового аналізу, до складу зразків породи, з яких відібрано молібденіт для подальшого вивчення, входять каолініт, монтморилоніт, кальцит, калієвий польовий шпат і кварц. За даними спектрального аналізу, вміст у зразках домішок такий, г/т: Mn 100—200; Ni 4; Ti 3000—4000; V 100—200; Cr 8—10; Mo 3—4; Zr 300—500; Nb 5—8; Cu 30; Pb 50—80; Bi 1; Ga 6; Be 6; Sc 20; Ce 100; La 80—100; Y 80; Yb 4. Збагачення Mn, Ti, V, Mo, Cu і Pb помітно також за даними спектрального аналізу карбонатного прожилку з молібденітом і піритом на цьому горизонті, г/т: Mn 15; Ni 2; Ti 500; V 50; Cr 6; Mo 100; Zr 3; Nb 3; Cu 60; Pb 30; Bi 3; Ga 8; Be 6; Sc 8; Ce 0; La 0; Y 10.

Методи досліджень. Для вивчення мінералів застосовано такі методи: гоніометричний (гоніометр ГД-1), растрову електронну мікроскопію (електронний мікроскоп JSM-6700), рентгеноструктурний (ДРОН-2(3М), аналітик О.Є. Гречанівська), рентгенофлюоресцентний (рентгено-флюоресцентний аналізатор Elvatex, аналітик О.В. Андреев) та мікрозондовий (ЕДС-JED-2300, аналітик І.В. Гурненко) аналізи.

Мінералогія. Досліджений нами молібденіт представлений тонкими пінакоїдальними кристалами у вигляді шестикутних пластинок та їх зростків (рис. 2, 1). Дослідження мікрорельєфу граней (0001) показало, що найпоширенішими елементами є відносно грубошаруваті скульптури — сходинки росту вздовж [0001] (рис. 2, 3, 4). Рідше на поверхні грані (0001) можна спостерігати шестикутні фігури росту з плоскою тонкошаруватою поверхнею та східчастим мікрорельєфом торців (рис. 2, 2). Зменшення товщини шарів росту, особливо на грані (0001) кристалів молібденіту, може свідчити про зміну умов мінералоутворення, а саме про зменшення пересичення розчину в процесі формування кристалів, зниження швидкості кристалізації, поступове повільне зниження температури та тиску кристалізації.

Молібденіт представлений ромбоєдричним політипом 3R (див. таблицю). За даними рентгеноструктурного аналізу, параметри комірки мінералу такі: $a = 3,162(1)$ нм; $c = 18,374(6)$ нм; $V = 159,134$.

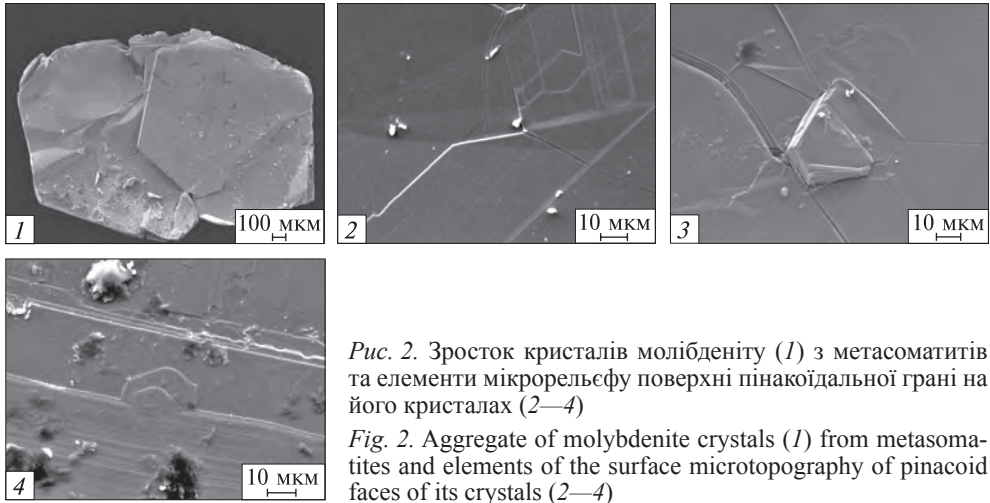
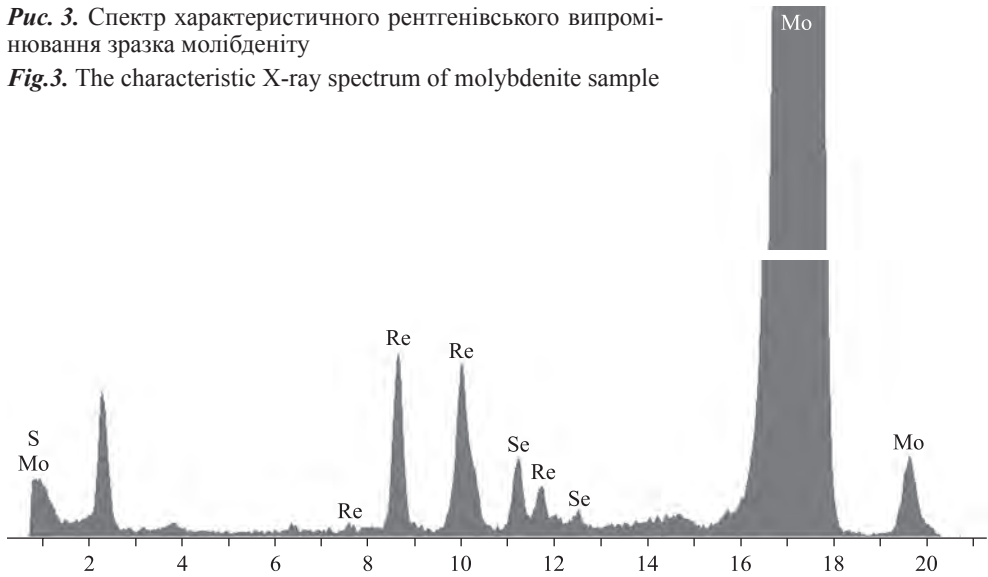


Рис. 2. Зросток кристалів молібденіту (1) з метасоматитів та елементи мікрорельєфу поверхні пінакоїдальної грані на його кристалах (2—4)
 Fig. 2. Aggregate of molybdenite crystals (1) from metasomites and elements of the surface microtopography of pinacoid faces of its crystals (2—4)

Рис. 3. Спектр характеристичного рентгенівського випромінювання зразка молібденіту
 Fig.3. The characteristic X-ray spectrum of molybdenite sample



Результати рентгеноструктурного аналізу молібденіту
X-ray molybdenite study results

<i>hkl</i>	104	015	009	107	018	110	0.0.12	0.1.11	119	0.0.15	0.1.14	1.1.12
<i>d</i> , нм	0,235	0,2201	0,2044	0,1892	0,1759	0,1580	0,1531	0,1425	0,1251	0,1225	0,1183	0,10999

Дані хімічного аналізу підтверджують наявність політипу 3R, оскільки склад дещо відхиляється у бік вищого вмісту молібдену, %: Mo 61,47; S 38,53. Спектральним аналізом у молібденіті встановлені домішки, г/т: Mn 20; Ti 200; Zr 100; Cu 6; Ge 350; La 60; Y 10. Перелік і вміст цих елементів досить близький до даних спектрального аналізу породи, з якої вилучено молібденіт. За даними рентгенофлуоресцентного аналізу, в молібденіті встановлено домішки Re та Se (рис. 3).

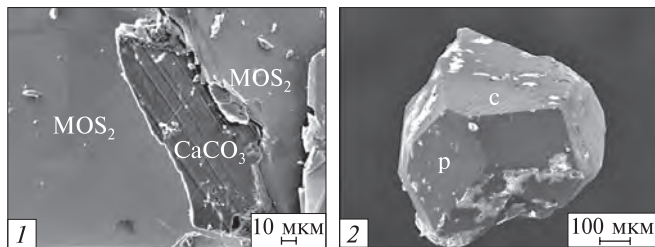


Рис. 4. Виділення кальциту: зросток кальциту (темне) з молибденітом (1) та ромбоєдро-скаленоєдричний кристал кальциту з гранями форм $\{01\bar{1}2\}$ - $\{21\bar{3}1\}$ (2, вигляд зверху). Позначення граней: р — ромбоєдра, с — скаленоєдра

Fig. 4. Calcite: Aggregate of calcite (dark) with molybdenite (1) and rhombohedral-scalenohedral calcite crystals with the faces of forms $\{01\bar{1}2\}$ - $\{21\bar{3}1\}$ (2, top view). Mark faces: p — rhombohedron, c — scalenohedron



Рис. 5. Кристали піриту: 1 — недосконалий кристал (зліва) поряд із молибденітом (справа); 2 — зросток кубів; 3 — куб піриту з другорядними гранями октаєдра на кальциті; 4 — куби піриту з добре розвинутими гранями октаєдра і пентагон-додекаєдра $\{210\}$. Позначення граней: к — куба, о — октаєдра, п — пентагон-додекаєдра

Fig. 5. Pyrite crystals: 1 — pyrite imperfect crystal in the rock (left) with molybdenite (right), 2 — aggregate of pyrite cubes, 3 — pyrite cube with minor octahedron faces on calcite, 4 — pyrite cubes with well developed faces of octahedron and pentagonal dodecahedron $\{210\}$. Mark faces: к — cube, о — octahedron, п — pentagonal-dodecahedron

Молибденіт тісно асоціює з кальцитом і піритом, з першим мінералом утворює зростки (рис. 4, 1). В тріщинах і порожнинах кристали піриту часто наростають на ксеноморфний кальцит. Там само спостерігаються дрібні (до 0,5 мм) кристали кальциту ромбоєдро-скаленоєдричного габітусу (рис. 4, 2). Хімічний склад кальциту близький до стехіометричного, %: CaO 56,31; CO₂ 43,69.

Пірит представлений добре ограненими дрібними (до 0,5 мм) кристалами кубічного та складнішого комбінаційного габітусу ($\{100\} + \{111\} + \{210\}$), а також їх зростками (рис. 5). Менш досконалі кристали піриту знаходяться разом з молибденітом у матриці породи. За даними хімічного аналізу, склад піриту близький до стехіометричного, %: Fe 46,78; S 53,22.

Гомогенізація первинно-вторинних газово-рідких включень у рідку фазу (аналітик Н.М. Гостяєва) для різних зразків кальциту із глибших горизонтів свердловини (зони пропілітизації) відбувається при 250—230 °C і 240—160 °C. В окремих зернах кальциту гомогенізація включень проходить в інтервалі 275—210 °C. У складі флюїду встановлені хлор-іон, хлорид-іон разом з вуглеводнями (аналітики Ж.В. Кулик, В.І. Блажко). Фтор-іон і фторид-іон разом з вуглеводнями не зафіксовані. До складу газової фази включень входять N₂,

CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_6 і H_2S . Домінують компоненти, мл/кг: CO_2 71,28—77,00; CO 7,90—8,53; H_2S 5,52—7,25 і N_2 1,30—2,13. Початкову температуру кристалізації кальциту можна оцінити, як 275—240 °С, кінцеву — як 160 °С. Найінтенсивніше кристалізація кальциту проходила при 250—230 °С. Можливо, що близькі за складом гідротермальні розчини змінювали вмісні породи й більш верхніх горизонтів та несли молибден і сірку.

Обговорення та висновки. Розглянута асоціація мінералів належить до відносно низькотемпературних гідротермальних утворень і виникла внаслідок метасоматичної переробки андезитобазальтів і діорит-порфіритів. Вона представляє завершальну гідротермальну стадію мінералізації, яка супроводжувалася карбонатизацією, утворенням молибденіту та піритизацією. Температурний режим утворення молибденіту, ймовірно, мав межі дещо нижчі, ніж температурні умови інтенсивної кристалізації кальциту.

Результати мікрокристаломорфологічних досліджень молибденіту свідчать про принаймні два етапи його утворення: на першому етапі за вищих температур та високого пересичення розчину формувалися крупні гранні геометрично гірше оформлені мікроскульптури, на другому — за умови зменшення пересичення утворювався тонкий чіткий геометричний мікрорельєф.

Для молибденіту характерні два політипи: гексагональний 2Н і ромбоєдричний 3R. Вивчений нами молибденіт належить до ромбоєдричного 3R політипу. Цей політип не є рідкісним мінералом, він трапляється на родовищах і рудопроявах різних генетичних типів. Все ж молибденіт 3R характерніший для низькотемпературних мінеральних асоціацій, тоді як політип 2Н — для високотемпературних. Молибденіт 3R багатий на вміст ренію, за збільшення вмісту ренію в молибденіті зростає вміст політипу 3R. Також молибденіт 3R бідніший на сірку порівняно з політипом 2Н, у ромбоєдричному політипі є недостача атомів сірки у кристалічній ґратці мінералу.

Проте причини, що приводять до появи ромбоєдричного 3R чи гексагонального політипу 2Н молибденіту, остаточно не з'ясовані [5].

Згідно з даними [7], типовою домішкою політипу 3R є реній (від 1 до 500 ppm). Окремі дослідники вважають, що саме високі концентрації Re сприяють утворенню політипу 3R. Крім того, високі концентрації домішок Ti, Bi, W та Fe в молибденіті також корелюються з наявністю в ньому політипу 3R, тоді як політип 2Н є відносно чистим від домішок. Однак утворення політипу 3R пов'язують і з кінетичними факторами та подальшою термічною історією мінералу після його утворення. Існують також уявлення про те, що політип 3R має виникати за нижчої активності сірки, що у досліджених нами зразках виразно не спостерігається.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лазаренко Е.К., Лазаренко Э.А., Барышников Э.К., Малыгина О.А. Минералогия Закарпаття. — Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1963. — 614 с.
2. *Мінерали України*. Краткий справочник / Отв. ред. Н.П. Щербак. — Киев: Наук. думка, 1990. — 408 с.
3. *Мінерали Украинских Карпат*. Простые вещества, теллуриды и сульфиды / Отв. ред. Н.П. Щербак. — Киев: Наук. думка, 1990. — 152 с.
4. Науменко В.В. Закономерности размещения и формирования эндогенного оруденения Советских Карпат. — Киев: Наук. думка, 1974. — 200 с.
5. Рехарский В.И., Розбианская А.А. Условия образования сульфидов разновалентного молибдена // Особенности геологии рудных месторождений. — М.: Наука, 1978. — С. 100—111.

6. Черницын В.Б., Кирикилица С.И., Спиридонов Е.Л. и др. Новые данные о металлогении Восточных Карпат // Докл. АН СССР. — 1978. — Т. 21, № 4. — С. 909—910.
7. Newberry R.J.J. Polytypism in molybdenite (I): a non-equilibrium impurity-induced phenomenon // Amer. Mineralogist. — 1979. — Vol. 64. — P. 758—767.

Надійшла 04.05.2012

И.В. Квасниця, Т.И. Шемьякина

МОЛИБДЕНИТ ИЗ МЕТАСОМАТИТОВ РУДОПРОЯВЛЕНИЯ ТОЛСТЫЙ ВЕРХ (Вигорлат-Гутинская гряда, Закарпатье)

Изучен молибденит из метасоматитов рудопроявления Толстый Верх (Вигорлат-Гутинская гряда, Закарпатье). Минерал находится в тесной ассоциации с кальцитом и пиритом как в матрице породы, так и в прожилках и полостях. Молибденит образует пинакоидальные кристаллы в виде тонких гексагональных пластинок и их скоплений. Размеры кристаллов достигают 1,5 мм, скоплений — 9—15 мм. На гранях {0001} молибденита часто проявлены элементы послынного роста — тонкая гексагональная или тригональная штриховка. По рентгеноструктурным данным, молибденит относится к ромбоэдрическому поли типу 3R. Наличие в молибдените примесей рения и селена и дефицит серы также свидетельствуют о принадлежности минерала к поли типу 3R.

Кальцит в породе и прожилках образует ксеноморфные выделения, а в полостях — ромбоэдро-скаленоэдрические кристаллы с гранями форм {0112}—{2131} размерами до 0,5 мм. Он нередко образует сростки с молибденитом. Мелкие кристаллы пирита (до 0,5 мм) часто нарастают на ксеноморфный кальцит. Они представлены кубическими и более сложными по форме кристаллами с комбинацией форм куба, октаэдра и пентагон-додекаэдра {210}.

Указанная ассоциация минералов относится к низкотемпературным гидротермальным образованиям, возникшим вследствие метасоматической переработки андезитобазальтов и диорит-порфиритов. Она представляет завершающую гидротермальную стадию минерализации, которая сопровождалась интенсивной карбонатизацией, образованием молибденита и пиритизацией.

Ключевые слова: молибденит, морфология, химический состав, примеси рения, поли тип 3R, метасоматиты, Вигорлат-Гутинская гряда, Закарпатье.

I.V. Kvasnytsya, T.I. Shemyakina

MOLYBDENITE FROM METASOMATITES OF ORE OCCURRENCE TOVSTYI VERH (Vyhorlat-Hutyn ridge, Transcarpathia)

Molybdenite from metasomatites of ore occurrence Tovsty Verh (Vyhorlat-Hutyn ridge, Transcarpathia) was studied. It is closely associated with calcite and pyrite both in the rock matrix, and in veins and cavities. Molybdenite forms pinacoid crystals as thin hexagonal plates and their clusters. Dimensions of crystals reach 1.5 mm, and clusters — 9-15 mm. Elements of layer growth (thin hexagonal or trigonal hatching) are often manifested on the molybdenite {0001} faces. According to X-ray study molybdenite belongs to rhombohedral polytype 3R. The presence of rhenium and selenium with sulfur deficiency shows also mineral belonging to polytype 3R.

Calcite forms xenomorphic selection in rock and veins, and rhombohedral-scalenohedral crystals with the faces of forms {0112}—{2131} up to 0.5 mm — in cavities. It rarely grows together with molybdenite.

Small pyrite crystals up to 0.5 mm often grow on xenomorphic calcite. They are cubic and more complex in shape crystals with form combination of cube, octahedron and pentagonal dodecahedron {210}.

This association of minerals is related to the low hydrothermal formations, caused by metasomatic process of andesite-basalt and diorite porphyries. It represents the latest stage of hydrothermal mineralization, which was accompanied by intense carbonatization, the formation of molybdenite and pyritization.

Keywords: molybdenite, morphology, chemical composition, Re impurities, polytype 3R, metasomatites, Vyhorlat-Hutyn ridge, Transcarpathia.