- 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., Хуршудян Э.Х. Синтез дисульфида молибдена из тиомолибдатных растворов при высокой температуре // Геохимия. 1966. № 6.
- 11. Grasser S. Uber Funde der neuen rhombohedrischen MoS2 Modification (Molybdanit 3R) und von Tungstenit in den Alpen, Schweiz // Schweiz. Min. Petr. Mitt. 1964. 44, No 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.

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. По-

14. Нечаев С.В., Егорова Л.И., Шаркин О.П. Политипия и рениеносность 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 распространенной модификацией среди них является политип 2H. 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 беридлиевое; 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 molibdenite 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

Бобриківське золоторудне родовище належить до золото-кварц(карбонат)-сульфідної субформації золото-сульфідно-вуглистої формації [1] і розміщене в межах Нагольного рудного району. Це середньоглибинне утворення, мінералізація якого формувалася в широкому інтервалі значень температур [2, 3]. Рудні тіла родовища представлені кварц-карбонатсульфідними 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 Бобриківському 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 Бобриківського 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-

та і мінералу, в якому воно знаходиться або просторово асоціює, актуальною стала об'єктивність визначення позиції золота в мінеральному агрегаті.

Метою досліджень стало вивчення просторовочасових взаємовідношень золота з мінералами, які складають кварц-карбонат-сульфідні агрегати в рудах Бобриківського родовища, визначення відносного часу його формування і виділення на цій основі популяцій золота залежно від позицій у мінеральному агрегаті та особливості хімічного складу золота в межах кожної популяції.

Термін "популяція" у геологічну науку ввів Б. Марш [7], досліджуючи розподіл кристалів плагіоклазу різного розміру в лаві вулкану Кілауеа, на даний час цей термін у геології широко використовується [8, 9]. У даній статті термін "популяція" вжитий для означення сукупності зерен золота з кожної позиції у кварц-карбонат-сульфідному агрегаті в рудах Бобриківського родовища.

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

У виборі методів дослідження головну увагу надали онтогенічному методу мінералогії, який у випадку дослідження мінеральних агрегатів оперує статистичними даними. Нами статистично вивчено такі характеристики золота як позиція в мінеральному агрегаті, розмір виділень та хімічний склад.

Позицію золота фіксували методом рудної мікроскопії у тридцяти полірованих шліфах, виготовлених з кернового матеріалу св. 2Т, 634, 644, 689, 730, 731, 734. Відмітили позицію близько ста п'ятдесяти виділень золота.

Для точного визначення розміру кожне виділення золота сфотографували. За допомогою програми *ImageJ* здійснили комп'ютерну обробку цифрових зображень і визначили площу виділень золота. Виходячи з переважно заокруглених форм зерен золота, визначені площі прирівняли до площі круга і вирахували розмір виділень.

Мікрозондовий рентгеноспектральний аналіз дозволив дослідити хімічний склад виділень золота у шести полірованих шліфах зі св. 2Т, 644, 689, 730, в яких зустрічались всі популяції золота. Отримали тридцять три точки аналізу. Хімічний склад золота досліджено за допомогою растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора PEMMA-102-02 з використанням термоемісійного W-детектора (аналітик Р.Я. Серкіз). Напруга електронного променя - 20 кВ. Для цього використано аналітичні лінії: K_{α} для Cu, L_{α} для Ag та M_{α} для Au.

ПОЗИЦІЯ ЗОЛОТА В КВАРЦ-КАРБОНАТ-СУЛЬ-ФІДНОМУ АГРЕГАТІ

Мінераграфічні дослідження полімінеральних агрегатів Бобриківського родовища засвідчили, що основною матрицею для виділень золота є мінеральні агрегати ранньої пірит-арсенопіритової асоціації. У цьому разі зерна золота містяться у тріщинуватих кристалах піриту і арсенопіриту (рис. 1), нерідко в периферійних частинах, або знаходяться у кристалах, яким властива пойкілітова внутрішня будова (рис. 2). Зерна золота, які містяться у піриті й арсенопіриті, часто просторово асоціюють з невеликими виділеннями галеніту (рис. 3), піротину і халькопіриту (рис. 4). Наступною за поширенням є позиція золота, яку воно займає у сфалериті. У цьому разі золо-

то часто знаходиться на границі сфалериту з піритом (рис. 5) або арсенопіритом, наростаючи на рівних і нерівних поверхнях їхніх кристалів, рідше спостерігаються виділення золота, які розвиваються по тріщинах у сфалериті (рис. 6). Виділення золота у бурноніті (рис. 7) та бляклій руді є однаково поширеними у тріщинах мінералів попередніх асоціацій. Найменш поширеною є позиція золота у кварці. У цьому випадку воно займає міжзерновий простір (рис. 8).

Форма виділень золота головним чином контролюється мінералом-господарем та формою тріщин. Найпоширенішими є округла, видовжена і неправильна (дендрито-, амебоподібна) форми зерен. Виділення золота округлої форми зустрічаються у кварці, бурноніті, галеніті. Видовжена форма властива виділенням золота, які містяться у тріщинах мінералів.

Для золота у Бобриківському родовищі властивий нормальний розподіл розмірності зерен (рис. 9). Наявність окремих зерен більшого розміру свідчить про доростання або перекристалізацію. Тому для відображення внеску популяцій у загальну картину розподілу золота в кварц-карбонат-сульфідному агрегаті побудували окремі графіки для трьох найпоширеніших популяцій: у бурноніті, у кварці і з галенітом. Популяції золота в тетраедриті та з піротином є менш поширеними і їхня частка не перевищує 2 %, тому їх не взято до уваги.

Для популяції золота в бурноніті властивий найменший розмір зерен (< 30 мкм) (рис. 10, a) і найменша щільність популяції. Популяція золота в кварці має розмір зерен до 40 мкм, проте наявні одиничні зерна більшоо розміру (рис. 10, 6). Привертає увагу щільність популяції в інтервалі найменшого розміру зерен. Для популяції золота в асоціації з галенітом характерні ширший інтервал розмірності, поступова зміна щільності популяції і зміщений вправо пік розподілу (рис. 10, 6).

Головною ізоморфною домішкою в золоті є срібло. Концентрація його змінюється від 6 до 33 %. Спостерігається тенденція до зменшення вмісту срібла зі збільшенням розміру зерен золота. Існує також залежність складу золота при переході від популяції в бурноніті (31,5-33,3 % Ag) до популяції в кварці (6,6-15 % Ag). Популяції золота в просторовій асоціації з тетраедритом і піротином подібні за складом до популяції золота в просторовій асоціації з галенітом (рис. 11).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Під час детальних мікроскопічних досліджень ми не виявили сингенних виділень видимого золота в ранніх агрегатах піриту й арсенопіриту. Дані мікрозондового рентгеноспектрального аналізу дають змогу стверджувати, що в цих агрегатах нема золота й у вигляді ізоморфних домішок. Проте виявлено парагенетичний зв'язок золота з бурнонітом, тетраедритом, герсдорфітом, арсенистим піритом, галенітом (ІІ) і кварцом у межах мінеральної асоціації, утвореної на завершальній стадії процесу мінералоутворення [10]. У цьому разі в ході однієї генерації відбулось зародження золота в різних позиціях мінерального агрегату.

Оскільки золото у Бобриківському родовищі сформувалось наприкінці мінералоутворювального процесу, його виділення зустрічаються у всьому полімінеральному агрегаті й нерідко просторово асоціюють з мінералами, які не входять до його параге-

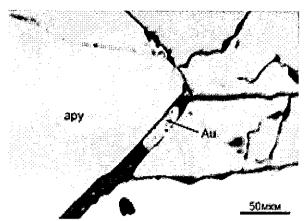


Рис. 1. Золото (Au) в тріщині в арсенопіриті (ару). Св. 731, гл. 509,0 м

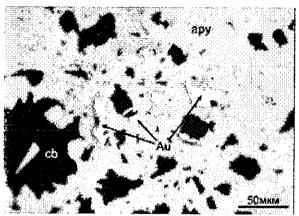


Рис. 2. Виділення золота (Au) і карбонату (cb) в арсенопіриті (ару) пойкілітової структури. Св. 689, гл. 807,0 м

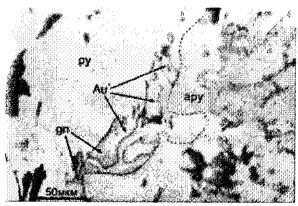


Рис. 3. Золото (Au) заміщує галеніт (gn) на границі піриту (ру) і арсенопіриту (ару). Св. 689, гл. 748,5 м

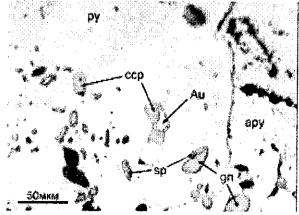


Рис. 4. Золото (Au) заміщує зерно халькопіриту (сср) у піриті (ру). Св. 689, гл. 682,2 м

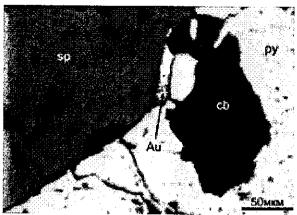


Рис. 5. Виділення золота (Au) на границі піриту (ру) й сфалериту (sp). Св. 634, гл. 1285,0 м

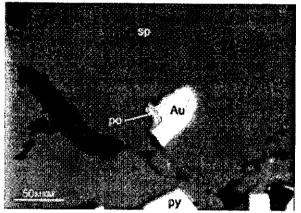


Рис. 6. Зерно золота (Au) в тріщині у сфалериті (sp), утворене шляхом заміщення піротину (ро). Св. 2Т, гл. 182,0 м

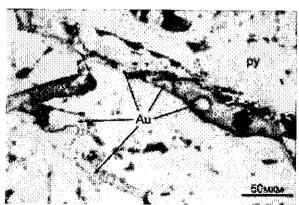


Рис. 7. Сингенні виділення золота (Au) у бурноніті (bпп), який виповнює тріщини у піриті (ру). Св. 634, гл. 1089,0 м.

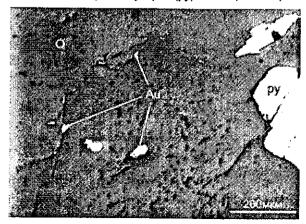


Рис. 8. Виділення золота (Au) в міжзерновому просторі кварцу (Q). Св. 644, гл. 712,0 м.

незису. Існують дві можливості знаходження золота в просторовій асоціації з мінералом, який не входить до його парагенезису. Перша передбачає осадження золота на поверхні мінералу-господаря з наступним доростанням; друга полягає у заміщенні, тобто розчиненні одного мінералу і осадженні на його місці золота. Мінераграфічні дослідження засвідчили, що частина золота у Бобриківському родо-

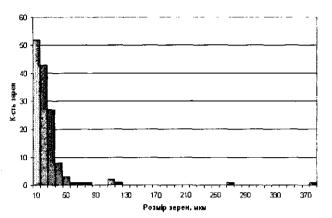


Рис. 9. Розподіл розмірності зерен золота у Бобриківському родовищі

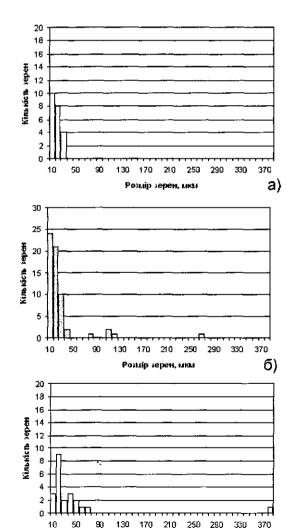


Рис. 10. Розподіл розмірності зерен золота найпощиреніших популяцій: а) - у бурноніті; б) - розміщеної у міжзерновому просторі кварцу; в) - утвореної шляхом заміщення галеніту

Розмір зерен, шки

вищі сформувалась шляхом заміщення мінералів попередніх асоціацій. Часто спостерігається майже повне заміщення виділень галеніту (рис. 3), халькопіриту (рис. 4) і піротину (рис. 6), у цьому разі розмір і форма зерен золота є успадкованими. Додатковим підтвердженням цього є широкий інтервал розмірності зерен цієї популяції (рис. 10, в).

висновки

Кожна позиція, яку займає золото в мінеральному агрегаті, має певні характеристики: кількість зерен, варіації розміру, особливості хімічного складу. На цій підставі виділили щонайменше три популяції самородного золота в рудах Бобриківського родовища: перша популяція складена сингенними виділеннями золота у бурноніті, друга сформована шляхом заміщення мінералів попередньої асоціації, третю складають зерна золота, які знаходяться у міжзерновому просторі кварцу.

Відомо, що кожен акт кристалізації речовини характеризується закономірністю, яка описується кривою Гауса. На початку мінералоутворювального процесу, у зв'язку з високим перенасиченням в системі, виникає багато дрібних зерен, наприкінці процесу формуються поодинокі зерна великого розміру (рис. 9). Виходячи з того, що від популяції золота у бурноніті до популяції, яка просторово асоціює з кварцом, розмір виділень збільшується, можна

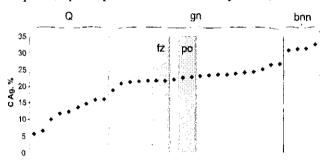


Рис. 11. Варіації вмісту срібла в різних популяціях самородного золота у Бобриківському родовищі.

стверджувати, що формування значної частини популяції золота в бурноніті відбулось на початку, а популяції у міжзерновому просторі кварцу - наприкінці мінералоутворювального процесу. Формування основної частини популяції золота, утвореної шляхом заміщення галеніту, халькопіриту, піротину, припало на середину процесу мінералоутворення, оскільки для неї властивий проміжний між двома вищезгаданими популяціями розмір виділень. Тенденція зменшення концентрації срібла у золоті в бік збільшення розміру виділень від популяції золота у бурноніті до популяції, яка просторово асоціаціює з кварцом, свідчить про високу концентрацію срібла у мінералоутворювальному розчині на початку процесу й поступове її зниження до завершення процесу (рис. 11).

Розчини, з яких осадилось золото у Бобриківському родовищі, були нерівноважними з мінералами попередньої асоціації, складеної піротином, галенітом, сфалеритом, фрейбергітом. У результаті цього відбулось розчинення цих мінералів і осадження на їхньому місці мінералів золотовмісного парагенезису.

ЛІТЕРАТУРА

B)

1. Шумлянський В.О., Жикаляк М.В., Белявський

В.В. та ін. Золоторудна мінералізація Донецької складчастої споруди (ДСС) // Наук. праці Ін-ту фундаментальних досліджень. - К., 1998.

2. Кузнецов Ю.А., Гуревич Д.В., Кулик Ж.В., Савиченко Я.В. К характеристике физико-химических условий минералообразования рудных месторождений Нагольного кряжа // Вопр. геохимии, минералогии, петрологии и рудообразования. - К., 1974. - С. 87-90.

3. Шумлянский В.А., Демихов Ю.Н., Деревская Е.И. и др. Геолого-генетическая модель Бобриковского золото-полиметаллического месторождения // Геол. журн. - 1994. - № 3. - С. 95-106.

4. Гойжевский А.А., Скаржинский В.И., Шумлянский В.А. и др. Металлогения фанерозоя платфор-

менной части Украины. - К., 1984.

5. Кузнецов Ю.А., Кузнецова С.В., Резников А.И. Некоторые вопросы рудоносности Бобриковского рудопроявления в Нагольном кряже (Донбасс) // Вопр. геохимии, минералогии, петрологии и рудообразования. - К., 1974. - С. 36-38.

6. *Лазаренко Е.К., Панов Б.С., Груба В.И.* Минералогия Донецкого бассейна. Ч. 1. - К., 1975.

- 7. Marsh B.D. Crystal size distribution (CSD) in rocks and the kinetics and dynamics of crystallization // Contrib. Mineral. Petrol. 1988. Vol. 99. P. 277-291.
- 8. Chapman R.J., Leake R.C., Moles N.R. et al. The application of microchemical analysis of alluvial gold grains to the understanding of complex local and regional gold mineralization: A case study in the Irish and Scottish Caledonides // Econ. Geol. 2000. Vol. 95. P. 1753-1773.
- 9. Knight J.B., Mortensen J.K., Morison S.R. Lode and placer gold composition in the Klondike district, Yukon Territory, Canada: Implications for the nature and genesis of Klondike placer and lode gold deposits // Econ. Geol. 1999. Vol. 94. P. 649-664.

10. *Цабан О.В., Скакун Л.З., Литвинович О.Р. та ін.* Золотовмісний мінеральний парагенезис у рудах Бобриківського родовища // Мінерал. зб. - 2007. - № 57, вип. 2. - С. 60-69.

РЕЗЮМЕ

Согласно позиции в кварц-карбонат-сульфидном агрегате, выделены популяции золота: в бурноните, в межзерновом пространстве в кварце; золото в пирите, арсенопирите, сфалерите, образованное путем замещения галенита, пирротина, халькопирита. Выяснено, что главным механизмом формирования золота служит замещение, что предопределяет унаследованную форму и размер зерен. Размер зерен золота увеличивается от популяции в бурноните к популяции в кварце. От начала до конца минералообразующего процесса концентрация серебра в системе уменьшилась.

SUMMARY

Populations of gold devided on basis of distribution in quartz-carbonate-sulphide aggregates are: a) in bournonite, b) in assemblages of quartz, c) gold granes formed by replacement of galena, pyrrhotite, chalcopyrite. A replacement is the main way of forming of gold, that made for inherited shape and size of gold granes. The size of gold granes increases from population in bournonite to in quartz. A concentration of silver in system was decreased from beginning to the end of mineral-forming process.

Львівський національний університет імені Івана Франка. м. Львів

E-mail: mineral@franko.lviv.ua