

ЕРЕВАНСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Э.Х.ХУРШУДЯН

ПОЛИТИПНАЯ МОЛИБДЕНИТА КАК ТИПОМОРФНОЕ СВОЙСТВО
(на примере месторождений медно-молибденового
пояса Армянской ССР)

(Диссертация на русском языке)

(04.127 - петрография, литология и минералогия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Е р е в а н
1 9 7 2

ЕРЕВАНСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Э.Х.ХУРШУДЯН

ПОЛИТИПИЯ МОЛИБДЕНИТА КАК ТИПОМОРФНОЕ СВОЙСТВО
(на примере месторождений медно-молибденового
пояса Армянской ССР)

(Диссертация на русском языке)

(04.127 - петрография, литология и минералогия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Е р е в а н
1 9 7 2



Ереванский государственный университет направляет Вам автореферат диссертации Э.Х.Хуршудян "Политипия молибденита, как типоморфное свойство (на примере медно-молибденового пояса Армянской ССР), представленной на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук.

Работа выполнена в Институте геологических наук Академии наук Армянской ССР.

Официальные оппоненты:

1. Доктор геолого-минералогических наук, профессор
В.А.ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ

2. Кандидат геолого-минералогических наук Э.Х.ГУЛБЯН
Работа направлена на отзыв в АрмНИИПрогмет.

Автореферат разослан "29 апреля" 1972 г.

Защита диссертации состоится "31" мая 1972 г. на заседании Объединенного совета по присуждению ученых степеней геологического и географического факультетов Ереванского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета.

С диссертацией можно ознакомиться в кабинете научных работников университета.

Ваш отзыв (в двух экземплярах с заверенной подписью) просим прислать по адресу: 375049, г.Ереван, ул. Мравяна, 1, Ереванский государственный университет.

Ученый секретарь совета
университета

Г.М.Инацакян

ВВЕДЕНИЕ

Существование в природных образованиях двух полиморфов молибденита (MoS_2) давало основания искать возможности для использования этого минерала, как типоморфного индикатора условий образования. Для этого необходимо установить условия при которых образуется данный полиморф как в природе, так и в лаборатории.

Широко представленный медно-молибденовый пояс в Армянской ССР оказался хорошей базой для проведения подобного исследования, а богатый экспериментальный материал значительно повысил достоверность данных.

Были изучены молибдениты из двух различных по условиям образования рудных районов - Зангезурского и Айодзорского. Анализируются акцессорный молибденит из пород многофазных Мегринского и Памбакского интрузивных массивов, с которыми генетически (или парагенетически) связаны многочисленные молибденовые и медно-молибденовые месторождения и рудопроявления. Для сравнения были опробованы также некоторые, аналогичные армянским, месторождения Азербайджана и Узбекистана.

Кроме того был проведен синтез дисульфида молибдена в гидротермальных (проводится впервые) и в сухих условиях.

Приводятся также результаты исследования формы нахождения в молибдените, поскольку в гидротермальном процессе рудоотложения рений является спутником молибдена, накапливаясь в молибдените.

Работа выполнена в рентгеновской лаборатории Института геологических наук АН Арм.ССР. Она изложена на 150 страницах машинописного текста: состоит из введения, 5 глав, анализа результатов исследования и основных выводов. В списке литературы 195 названий.

1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Кристаллическая структура молибденита построена из тригональных призм MoS_2 , связанных друг с другом боковыми ребрами. Тома смежных слоев серы расположены по принципу плотнейшей упаковки. Силы связи между пакетами MoS_2 вандерваальсовские, чем обусловлена типично слоистая структура минерала.

Молибденит до недавнего времени был известен как двуслойный гексагональный минерал (2H) с пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$.

В 1957 году Беллом и Херффертом искусственно, а в 1963 году

Трайлем (в Канаде) и нами (в Армянской ССР) одновременно в природных образованиях, был открыт второй политип молибденита с трехслойной ромбоэдрической структурой ($3R$) с пространственной группой $R3m$.

Последнее оказалось причиной повышения интереса к молибдениту со стороны как минералогов, так и кристаллографов. Появились работы, посвященные теоретическим вопросам политипии молибденита — были рассчитаны все возможные его поли типы. Появлялись все новые сообщения о находках ромбоэдрического поли типа молибденита. Таким образом, стало очевидным, что он не такая редкость, как предполагалось вначале, особенно в гидротермальных образованиях.

Естественно, особый интерес представлял вопрос условий образования поли типов.

В работе приводится детальный обзор всей литературы, касающейся условий природного и синтетического образования поли типов молибденита. Делается вывод, что из-за недостаточности и несистематизированности фактического материала (часто вывод сделан по единичной пробе) достаточно достоверные выводы о генетической приуроченности поли типов MoS_2 отсутствуют.

Кроме высказанного нами мнения о связи поли типов с температурой их образования, существуют еще два: 1) влияние структурных примесей (Бойль, 1968; Сомина, 1966) и 2) скорости кристаллизации (Ф.В. Чухров и др., 1968).

Многочисленные молибденовые и медно-молибденовые месторождения и рудопроявления в республике представляют богатый материал для систематизированного изучения и решения вопроса генезиса поли типов молибденита.

П. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Отбор проб на месторождениях проводился с учетом геологической обстановки — типа оруденения, глубины залегания, характера гидротермального изменения вмещающей породы, минерального состава штуфа, принадлежности оруденения к той или другой стадии минерализации и др.

Почти все пробы были охарактеризованы химически на рений. Для большинства проб был проведен приближенно-количественный спектральный анализ с целью выявления влияния других элементов-примесей.

Были изготовлены полированные шлифы (особенно для синтетических продуктов) для изучения структурно-текстурных особенностей руд и их минерального состава.

Пробы молибденитов из изверженных пород (аксессуарный молибденит) извлекались из искусственных шлихов, полученных после измельчения породы до 0,25 мм, протолочек весом 10-12 кг. Отбирались свежие, незатронутые поздними наложенными гидротермальными процессами образцы пород, вдали от рудопроявлений.

Определение структурной разновидности осуществлялось методом рентгеновской дифракции. Около двух десятков проб анализировались также электронографически.

Рентгеновская диагностика полиморфов проводилась по дебаеграммам в камерах РКД-57,3. Образцы готовились в виде резиновых шариков, чтобы избежать текстурированности и получить отражения общего типа (hkl).

Поскольку молибденит встречается в виде двух полиморфов, отличающихся по своей симметрии ($P6_3/mmc$ и $R3m$), то их отличие сводилось к выявлению раздвоения линий ($10\bar{1}l$) с l нечетным значением в полиморфе $3R$. В частности, использовались линии ($10\bar{1}3$) и ($10\bar{1}5$) с $d = 2,26$ и $1,82$, которые в полиморфе $3R$ расщепляются на ($10\bar{1}4$), ($10\bar{1}5$) и ($10\bar{1}7$), ($10\bar{1}8$) соответственно.

Приводятся межплоскостные расстояния и интенсивности обоих полиморфов и их смесей.

Исследование показало, что как в природных образованиях, так и при искусственном получении MoS_2 очень часты смеси полиморфов. Для установления их количественных соотношений был проведен количественный анализ, который основан на сравнении относительных интенсивностей определенных отражений каждой фазы смеси с интенсивностями отражения смесей известного состава. Были составлены графики для линий ($10\bar{1}3$) полиморфа $2H$ и ($10\bar{1}4$) и ($10\bar{1}5$) для полиморфа $3R$. С учетом данных графиков осуществлялось полуколичественное определение полиморфов по семибалльной шкале: $2H \gg 3R$, $2H > 3R$, $2H \approx 3R$, $2H < 3R$, $2H \ll 3R$ и $3R$.

Определение параметров элементарной ячейки молибденита проводилось в камере РКУ-114. Образцы снимались дважды - в чистом виде и с внутренним стандартом ($NaCl$), что позволяло исключить как систематические, так и случайные ошибки. В результате ошибки параметра a составили $0,0004 \text{ \AA}$, а c - $0,003 \text{ \AA}$.

Ш. ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛИБДЕНИТА В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ МЕДНО-МОЛИБДЕНОВОГО ПОЯСА АРМЯНСКОЙ ССР И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ СОЮЗА

Согласно данным И.Г.Магакьяна и С.С.Миртчяна (1957), медно-молибденовое оруденение Армянской ССР локализовано в Памбак-Зангезурской структурно-металлогенической зоне, протягивающейся вдоль республики около 300 км при ширине около 40 км.

В структурном отношении указанная зона представляет крупный антиклинорий общекавказского простирания, в строении которого выделяются два яруса: нижний, сложенный метаморфическими комплексами палеозоя, и верхний, сложенный вулканогенной толщей палеогена и более молодых образований вплоть до четвертичных. Породы обоих комплексов прорваны умереннокислыми гранитоидами, слагающими массивы до 1000 кв. км. площади.

Ось антиклинория ундулирует. На юго-востоке (Зангезурский рудный район) она вздымается и эрозией вскрываются палеозойские толщи, большие массивы гранитоидов, с которыми связаны наиболее крупные медно-молибденовые месторождения, локализуемые среди интрузивных пород, а частью в породах кровли. Это молибденовые и медно-молибденовые месторождения образованные в условиях высоко-средних температур (в основном средних) и умеренных глубин.

К северо-западу (Айюцзорский рудный район) ось антиклинория погружается, в связи с чем здесь вскрываются вулканогенные породы палеогена, прорываемые небольшими штоками гранитоидов. С последними связана полиметаллическая (Газма, Гюмушхана), свинцово-сурьмяная (Азатек), медная с цинком (Каялу) и отчасти медно-молибденовая и молибденовая (Варденис, Элиин и др.) минерализация. Будучи слабо размыты, Айюцзорский рудный район обогащен полиметаллами и беден медью и особенно молибденом. Лишь в ущельях рек где эрозионный срез сравнительно глубже, устанавливается медная и молибденовая минерализация с подчиненной ролью свинца и цинка. Мнение исследователей едино об условиях образования месторождений и рудопроявлений района - это средне-низкотемпературные месторождения небольших и малых глубин.

Еще далее к северо-западу зона скрывается под мощным покровом лав Гегамского вулканического нагорья и вновь вздымается в бассейне р.Мармарик, где обнажается древний комплекс пород, перекрытый породами верхнего мела и эоцена. Последние прорываются

гранитоидами, с которыми также связаны небольшие скарновые залежи и медно-молибденовые месторождения.

1. Зангезурский рудный район

а. Каджаранское месторождение. Является самым крупным медно-молибденовым месторождением республики.

В строении рудного поля и месторождения принимают участие вулканогенно-осадочные породы нижнего эоцена и прорывающие их монзониты и порфировидные граниты и гранодиориты. В рудном поле и в самом месторождении довольно широко развиты жильные пегматиты и пегматит-аплиты, часто несущие молибденовую и медно-молибденовую минерализацию. Вмещающие породы сильно гидротермально изменены, в основном, полевошпатизацией, окварцеванием, серицитизацией и аргиллизацией.

Морфологически оруденение представлено крупным штокверком прослеженным на большой площади и на большую глубину. Подчиненное значение имеет жильный тип оруденения. Отношение $Cu:Mo$ в рудах составляет 10:1. К числу главных рудобразующих минералов относятся молибденит, халькопирит, пирит, сфалерит, галенит, магнетит. Второстепенные - энаргит, люцит, висмутин, медно-висмутовые минералы. Редкие минералы - алтаит, гессит, петцит, теллуrowисмутит, самородные золото, серебро и теллур. Жильные минералы - кварц, карбонат, серицит и каолинит.

Кроме основных компонентов - молибдена и меди, в рудах установлены повышенные содержания рения, селена, теллура и др. Содержание Re и Se в молибденитах месторождения колеблется в пределах 0,02-0,03%, хотя в единичных пробах достигает 0,15%.

Руды месторождения сформировались в десять стадий минерализации (Карамаян, Пармазян, 1960), из которых промышленную ценность представляют: III (кварц-молибденитовая), IV (кварц-молибденит-халькопиритовая) и V (кварц-халькопиритовая).

Молибденит встречается преимущественно в кварц-сульфидных прожилках и жилах. Подчиненное значение имеет его рассеянная вкрапленность в сильно гидротермально измененных породах. Наиболее широко распространенным парагенезисом молибденита является кварц-халькопирит-пирит. Очень редко он встречается в рудах кварц-сфалерит-галенитовой стадии минерализации.

Из руд месторождения для структурного исследования было отобрано 100 проб из 55 молибденитсодержащих образцов, которые

представляли руды различных стадий минерализации, структурных рисунков, а также отдельных участков и горизонтов (табл. I).

Результаты рентгеновского исследования показали исключительное постоянство в отношении структурного типа: все пробы, независимо от каких-либо факторов, представлены гексагональным политипом. Исключение составил один образец, взятый из прожилка полиметаллической стадии минерализации, который оказался смесью политипов ($2H \ll 3R$).

б. Агарацкое месторождение. В строении месторождения принимают участие главным образом интрузивные породы - монцититы и граносиениты. Собственно рудовмещающими породами являются сильно гидротермально измененные (окварцованные, серицитизированные, каолинизированные) сиенито-граниты и шток гранодиорит-порфиров, несущих большое количество частично переработанных ксенолитов кровли - порфиритов.

Руды месторождения относятся к прожилково-вкрапленному типу, при этом медная минерализация представлена преимущественно мелкой вкрапленностью, тогда как молибденовая минерализация наряду с вкрапленностью развивается в системах тонких кварц-молибденитовых и молибденитовых прожилков.

В последовательности формирования руд выделяют шесть стадий минерализации, из которых наиболее важное значение имеют II (молибденовая) и III (медная). По валовому содержанию меди и молибдена руды Агарака отличаются от каджаранских: $Cu:Mo \approx 20:1$. Отличаются они также и по содержанию Re и Se в молибденитах. Содержание рения здесь составляет в среднем 0,04-0,05%, достигая иногда до 0,08%, а селена - 0,01-0,02%.

Минеральный состав руд в основном такой же, как и в Каджаране. Однако, в отличие от Каджарана, здесь в медной и серноколчеданной стадиях минерализации достаточно широко развиты халькозин, марказит, мельниковит, часто имеющие почковидное коллоидное строение.

Результаты анализа 5I пробы молибденитов показали, что на месторождении широко распространены оба политипа, причем роль ромбоэдрического политипа растет к более поздним стадиям минерализации (табл. I). В отношении элементов-примесей исключение составляет рений. Наблюдается закономерное увеличение количества фазы $3R$ с повышением содержания рения, хотя встречаются об-

разцы, не подчинявшиеся этой закономерности.

в. Дастакертское месторождение. В строении месторождения участвуют нижнеэоценовые порфириды и прорывающие их гранодиориты и кварцевые диориты. Участок месторождения приурочен к южной части останца кровли порфиров, которые под воздействием интрузии гранодиоритов превращены в роговики.

Оруденение приурочено в основном к ороговикованным порфиридам экзоконтакта, иногда распространяясь в пределы эндоконтактовой полосы гранодиоритов. Гидротермальное изменение пород представлено в основном серицитизацией, карбонатизацией и каолинизацией. Процессы формирования руд происходили в ряд стадий минерализации. К.А. Карамян (1958) выделяет десять стадий минерализации, из которых главными являются медная, I и II медно-молибденовые. Оруденение здесь представлено прожилковым и брекчиевидным типом.

Руды более ранних стадий представлены преимущественно зернистыми агрегатами, хотя нередко и здесь устанавливаются скрытокристаллические колломорфные образования пирита. Для поздних стадий последние структуры более частое явление.

Минеральный состав руд характеризуется многообразием гипогенных минералов - молибденит, халькопирит, пирит, борнит. К второстепенным относятся сфалерит, галенит, блеклые руды, энаргит и др. Редкие минералы представлены германитом, реньеритом, аландином, силванитом и другими теллуридами.

Кроме основных полезных компонентов - меди и молибдена, руды месторождения представляют интерес и в отношении элементов-примесей (*Re, Se, Te, Bi*), образующих достаточно высокие концентрации в главных сульфидах. Следует отметить, что содержание селена в рудах здесь значительно ниже, чем в Каджаранском месторождении, что по мнению Н.А. Хрушова и др. (1960) обусловлено сравнительно низкими температурами рудообразования.

Результаты рентгеновского исследования молибденитов месторождения показали, что он представлен обоими поли типами (в основном смесью двух поли типов). В распределении поли типов наблюдается закономерное повышение роли ромбоэдрического поли типа с развитием процессов рудообразования. Здесь также, как и в Агараке, наблюдается некоторая закономерность, связывающая наиболее высокие содержания рения с пробами, где преобладающим является 3R молибденит, хотя отмечаются и исключения.

г. Айгедзорское месторождение. Приурочено к породам монцитовой фазы Мегринского плутона - гранодиоритам и тоналитам. В строении месторождения значительное место занимают также дайки диорит-порфиров и ороговикованные порфириды кровли. Минерализация представлена главным образом кварцеворудными жилами, где соотношение $Cu:Mo$ составляет примерно 1:1. Из рудных минералов, кроме главных рудообразующих - молибденита, халькопирита и пирита, отмечаются небольшие количества сфалерита, галенита, медно-висмутовых минералов, арсенопирита и др. Из внерудных преобладает кварц, незначительно, но постоянно, отмечаются хлорит, серицит, карбонат.

Разными исследователями рудный процесс разделяется на ряд стадий минерализации, из которых важной в отношении молибдена является кварц-молибденит-халькопиритовая стадия. В эту стадию отлагаются молибденит, халькопирит, пирит, теннантит, незначительно сфалерита, галенита, висмутит и др. Следует отметить, что содержание рения в молибденитах месторождения весьма высокое (в среднем 0,1%), достигая иногда 0,2%.

Руды, в частности, кварц-молибденитовые жилы, как считают исследователи, сформировались в условиях переходных от средних к низкотемпературным из коллоидных растворов. Об этом свидетельствуют очень слабое изменение боковых пород, выраженное в основном хлоритизацией с незначительной серицитизацией, сложное строение жил, а также наличие реликтов колломорфных текстур минеральных агрегатов.

Результаты исследования проб молибденитов (табл. I) показали, что он представлен смесью обоих структурных разновидностей, где количество поли типа 3R превалирует над 2H. Последний в чистом виде был установлен только в двух образцах. Здесь так же заметна приуроченность высоких содержаний рения к пробам с преобладающим ромбоэдрическим поли типом.

д. Парагачайское месторождение. Пространственно и генетически связано с Мегринским плутоном, поэтому условно отнесено к месторождениям Зангезурского рудного района.

В строении месторождения принимают участие вулканогенная толща среднего эоцена, интрузивные и жильные породы Мегринского плутона, а также контактово-метаморфические породы. Оруденение представлено кварц-сульфидными жилами, приуроченными к трещинам скола. Жилы сопровождаются небольшим ореолом гидротермального изменения пород, выраженного хлоритизацией и серицитизацией.

Минеральный состав руд представлен главным образом молибденитом, пиритом и халькопиритом; второстепенные минералы - арсенопирит, сфалерит, галенит, блеклая руда, теллуриды и др. Глинные минералы - кварц, карбонат, хлорит, серицит. Формирование руд происходило в 6 стадий минерализации, из которых главные - молибденовая и медно-молибденовая. Молибдениты месторождения несут высокие содержания рения (в среднем 0,07%).

По геологическому строению, форме рудных тел, минеральному составу и геохимической характеристике руд Парагачайское месторождение напоминает Айгедзорское.

Изучение молибденитов показало, что здесь политип 3R пользуется широким распространением. Почти все пробы представлены смесью обоих политипов, где 3R превалирует над 2H.

Обобщая данные исследования молибденитов Зангезурского рудного района, можно заключить следующее.

Несмотря на однотипность месторождений, геологические факторы говорят о том, что Каджаранское месторождение по условиям образования, по сравнению со всеми остальными, сравнительно высокотемпературнее. Об этом свидетельствует характер гидротермального изменения вмещающих пород, выраженное в основном полевошпатизацией и окварцеванием, довольно широкое распространение на месторождении аплит-пегматитовых и пегматитовых жлл, наличие пневматолитовой стадии оруденения, полное отсутствие колломорфных текстур и их реликтов, отсутствие низкотемпературных минералов - марказита, мельниковит-пирита в рудах медной и медно-молибденовой стадиях минерализации.

Изучение поведения политипов молибденита на месторождениях также показало его исключительное положение среди месторождений района. В то время как молибдениты руд Агарака, Айгедзора и др. представлены обоими поли типами, то на Каджаранском месторождении отмечается только гексагональная разновидность.

Что касается поведения рения, то отмечается некоторая закономерность в приуроченности его наиболее высоких концентраций к пробам со смесью политипов, хотя есть и исключения.

Структурно-текстурные особенности руд, размер чешуек и другие элементы-примеси не влияют на образование политипов.

2. Айондзорский рудный район

а. Вардениское рудопроявление. В строении проявления принимают участие вулканогенные породы среднего эоцена, кислые эффузивы миоплиоцена и прорывавшие их субвулканические интрузии дацитов миоплиоценового возраста.

Морфологически оруденение представлено тонкими молибденитовыми и кварц-молибденитовыми прожилками и мелкой редкой вкрапленностью. Кроме молибденита, присутствуют пирит, халькопирит, энаргит, теннантит, галенит, сфалерит, марказит и др. Молибдениты здесь несут весьма высокие содержания рения, достигающие целых процентов.

Политип 3R впервые был обнаружен в рудах этого проявления. Пять проб, анализированных рентгеновски, показали, что молибденит здесь представлен только политипом 3R (табл. I).

б. Элпинское рудопроявление. В геологическом строении проявления принимают участие вулканогенно-осадочные толщи эоцена, прорванные интрузией дацитов миоплиоценового возраста. Рудовмещающими являются трещиноватые гидротермально измененные порфиры.

Морфологически оруденение представлено прожилково-вкрапленным типом руд. Минеральный состав примерно такой же, что и в Вардениском проявлении. Содержания рения в молибденитах высокое и достигает 0,45%.

Четыре анализированных образца показали ромбоэдрическую структуру со следами гексагональной (табл. I).

в. Прошибердское рудопроявление. Молибденово-полиметаллическая минерализация здесь приурочена к туффитам и туфопесчанкам среднего эоцена, прорванных штоком и дайками гранодиорит- и гранит-порфиров. Оруденение представлено прожилково-вкрапленным типом руд и маломощными жилами кварц-карбонат-сульфидного состава. Минеральный состав: молибденит, халькопирит, пирит, галенит, сфалерит, блеклая руда и др. Содержание рения в молибденитах составляет 0,39-0,47%.

Рентгеновский анализ четырех проб молибденитов показал ромбоэдрическую структуру (табл. I).

г. Газминское рудопроявление. Медно-молибденовая минерализация здесь представлена маломощными прожилками среди слабо измененных мелкозернистых кварцевых диоритов.

В молибденовом концентрате (Мо - 43,5%) содержание рения составляет 0,5%, что в пересчете на молибденит (Мо $\approx$ 60%) составит $\sim$ 0,7%.

Рентгеновский анализ трех проб показал, что преимущественным здесь является 2Н и смесь 2Н с 3R (табл. I).

д. Каялинское проявление. Участок сложен интрузивными породами гранодиоритового и диоритового состава. Молибденовая минерализация представлена маломощными кварц-сульфидными прожилками и редкими включениями в жилах.

Рентгеновский анализ двух проб показал ромбоэдрическую структуру (табл. I). Из-за недостаточности материала провести химический анализ на рений не оказалось возможным.

В заключение по рудному району можно сказать следующее:

1) Мнение исследователей едино в том, что месторождения и рудопоявления района образовались в условиях средне- низких температур и малых глубин;

2) Молибденит здесь представлен в основном ромбоэдрическим политипом;

3) Молибдениты района несут весьма высокие содержания рения, иногда достигающие целых процентов.

3. Алмалыкский рудный район (УзбССР)

Месторождения Дальнее и Кальмакыр. Эти месторождения по геологическому строению, структурно-текстурным особенностям, минеральному составу и геохимии руд сходны с месторождениями медно-молибденового пояса Армянской ССР.

По С.Т. Бадалову (1965), на месторождении Дальнее оруденение приурочено к гидротермально измененным - серицитизированным, хлоритизированным и карбонатизированным сиенито-диоритам. Оно представлено вкрапленно-прожилковым и прожилково-жильным типом руд, где последний имеет подчиненное значение.

Особенностью месторождения является его почти полная сохранность: лишь на некоторых участках эрозией смыты самые верхние горизонты. Другой особенностью является широкое распространение ангидрита, который является основным жильным минералом. Молибденит концентрируется только в рудах молибденовой стадии минерализации. Содержание Re в молибденитах составляет 0,065%.

Материал для исследования подобран по глубине месторождения,

начиная от I20 до II56 м от дневной поверхности. Результаты рентгеновского исследования показали, что политип 3R на месторождении распространен широко и что более примечательно - он тяготеет к верхним горизонтам месторождения (табл. I).

Изучение десятка образцов из соседнего однотипного месторождения Кальмакыр, где процессами эрозии вскрыты более глубокие горизонты, показало, что молибденит здесь представлен гексагональным политипом. Следует отметить, что содержание рения в молибденитах здесь намного выше, чем в Дальненском месторождении (0,15%).

4. Мегринский интрузивный комплекс (Южная Армения)

Мегринский полифазный плутон занимает южную часть Памбак-Зангезурской тектонической зоны. Это крупнейший на Малом Кавказе интрузивный массив, который занимает около 1000 кв. км. площади.

Б.М.Меликсетян и Р.Х.Гукасян (1965) в составе Мегринского плутона выделяют два разорванных во времени интрузивных комплекса: I - верхнеэоценовый, габбро-монцонит-граносиенитовый с тремя фазами внедрения: габброидов, монцонитов и граносиенитов и II - нижнемиоценовый, гранодиорит-гранитовый с субфазами, порфириовидных гранитов, среднезернистых гранодиоритов и порфириовидных гранодиоритов.

Молибденит как акцессорная примесь встречается во всех генетических типах пород разновозрастных интрузивных комплексов.

Было изучено около 60 проб молибденита, отобранных из разных фаз внедрения, что показало практическое отсутствие в породах ромбоэдрического политипа. Присутствие следов 3R только в двух пробах, взятых у эндоконтакта, связано, по всей вероятности, с наложением гидротермального послемагматического процесса (табл. I).

Двенадцать проб, проанализированных из верхнеэоценовых интрузивных массивов Центральной Армении, также оказались гексагональными.

Касаясь температуры образования акцессорного молибденита, следует отметить, что она, безусловно, выше, чем на гидротермальных рудных месторождениях, связанных с этими же массивами (Каджаран, Агарак, Дастакерт и др.).

Что касается скорости кристаллизации акцессорного молибденита, то, естественно, она в закристаллизовавшейся, но не ос-

Таблица I

Распределение поли типов молибденита
в месторождениях и интрузивных комплексах

Рудн. ра-н	Место- рожден.	Кол. анал.	в том числе		
			2H	Смесь 2H и 3R	3R
Занге- зурский	Каджаран	98	97/0,039(54)	I/-	-
	Агарак	51	24/0,038(I3)	24/0,052(II)	3/0,069(2)
	Дастакерт	27/	I3/0,022(4)	I4/0,04I(6)	-
	Айгедзор	20	4/0,084(4)	I6/0,II7(I6)	-
	Парагачай	I2	2/0,04I(2)	IO/0,068(I0)	-
Амоц- дзорский	Варденис	5	-	I/-	4/I,44(3)
	Элпин	4	-	4/0,44(2)	-
	Протиберд	4	-	-	4/0,45(2)
	Газма	3	I/-	2/0,70(I)	-
	Каялу	2	-	-	2/-
Алма- лыкск.	Дальнее	30	I2	I8	-
	Кальмакыр	IO	IO	-	-

А к ц е с с о р н ы й м о л и б д е н и т

Мегринский интрузивн. комплекс	54	52	2	-
Памбакск. интрузивн. комплекс	I2	I2	-	-

Примечание: I. В числителе указано число проб, изученных рентгеновским анализом, в знаменателе - среднее содержание рения, в скобках - количество проб, проанализированных на содержание рения.
2. Среднее содержание рения в молибденитах месторождения Дальнее около 0,065%, а Кальмакыра - 0,15% (данные С.Т.Бадалова).

тившей интрузивной или жильной породе протекает медленное, чем на любом гидротермальном месторождении.

Таким образом, мнение некоторых авторов о том, что поли-тип 3R образуется при более медленной кристаллизации, а 2H при более быстрой, нам кажется, не обоснованным.

Обобщая данные по изучению молибденитов из месторождений и пород, можно прийти к следующим выводам:

1. Молибденит 2Н характерен для более высокотемпературных образований, а 3R - для сравнительно низкотемпературных.

2. В процессе формирования руд политип 3R тяготеет к более поздним стадиям минерализации.

3. Структурно-текстурные особенности руд и характер выделений молибденита не влияют на образование политипов.

4. Политипы молибденита не отличаются по элементам-примесям. Исключение составляет рений - на месторождениях наблюдается некоторая закономерность: наиболее высокие содержания его тяготеет к образцам с политипом 3R. Однако, есть и исключения, и поскольку сам политип 3R на месторождениях скапливается в более низкотемпературных стадиях, а высокие концентрации рения также предпочитают более низкотемпературные условия, то трудно отдавать предпочтение примеси рения, особенно потому, что политип 3R в природных образованиях часто встречается и в молибденитах, содержащих весьма незначительные концентрации рения.

IV. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

Проведение синтеза необходимо было для уточнения условий образования политипов MoS_2 .

Поскольку до нас эксперименты по получению дисульфида молибдена проводились в сухих условиях, не способных ответить на многие вопросы минералообразования, то нам представлялось интересным получить данные в гидротермальных условиях и определить влияние таких факторов как давление, pH среды и концентрации Mo и S в растворе. Естественно, желательно было в качестве Mo-содержащего компонента подобрать такое воднорастворимое соединение, существование которого в минералообразующей среде было бы допустимым. В литературе указываются, в частности, тио- и оксотиомолибдаты. Это легкорастворимые соединения, которые как полагают авторы, могли играть заметную роль при миграции молибдена в гидротермальных условиях.

Исходными служили растворы молибдата натрия, через которые пропускали H_2S . pH раствора изменяли от 8 до 12 добавкой NaOH.

Опыты проводились в автоклавах 5, 100 и 500 мл. Температура измерялась хромель-алюмелевыми термопарами с точностью $\pm 5^\circ C$.

Давление создавалось за счет паров раствора и непосредственно не измерялось: по данным $P-V-T$ для воды согласно выбранным коэффициентам наполнения оно должно было составить от 150 до 600 атм. Продолжительность опытов составляла от 1 до 120 часов.

Было проведено 20 опытов. Полученные дисульфиды молибдена при изучении под бинокляром выделяются в три группы: полученные при температурах до 400° , от 400 до 500° и при более высоких температурах. Первые представляют черную сажистую массу аморфного типа. Вторые образуют

пленку на стенках пробирки, которая при скоблении выявляет типичную молибденитовую черту, чешуйчатость и блеск. Опыты при температурах выше 500° образуют комки округлой формы, которые легко раскалываются на остроугольные куски с раковистым изломом с молибденитовой чертой.

Изучение полированных шлифов четко показало, что с повышением температуры растет степень раскристаллизованности образца.

Рентгеновское исследование полученных сульфидов позволило выделить их в две группы:

У образцов, синтезированных в интервале температур

$300 - 550^{\circ}$ формируется пакет MoS_2 , однако структура дефектная. Причем у образцов, синтезированных до 400° , она настолько несовершенна, что говорить о структурном типе не приходится. Сульфиды, полученные в пределах $400-500^{\circ}$, имеют двухслойную разупорядоченную структуру, на что указывает размытость линии $h-k \approx 3n$.

Во вторую группу входят образцы, синтезированные выше 550° с трехслойной ромбоэдрической структурой - $R3m$.

Гексагональная структура была получена при 1300° в гранитном расплаве.

Действия таких факторов, как pH раствора, концентрация в

Таблица 2

Дисульфиды молибдена, полученные при сухом синтезе

№ п/п	Усл. синтеза		Политип
	$t^{\circ} C$	в.ч.	
1.	500	I	двусл. деф.
2.	500	I	- " -
3.	700	I	- " -
4.	700	10,5	$3R \approx 2H$
5.	800	I	$3R \approx 2H$
6.	800	4,5	$3R \approx 2H$
7.	900	I	$3R \approx 2H$
8.	900	4	$3R > 2H$
9.	1000	I	$3R > 2H$
10.	1100	0,25	$3R + 2H$
11.	1200	2	$3R < 2H$
12.	1400	2	$3R \ll 2H$
13	1400	3	2H

1493



растворе Мо и серы не отражались на структуре получаемых фаз.

С целью установления влияния давления было проведено несколько опытов по перекристаллизации MoS_2 при давлениях 1000, 2000 и 3000 атм. водяного пара. Структура исходных продуктов осталась неизменной. Таким образом, четки влияния лишь температуры и частично выдержки опытов.

Для контроля была проведена серия опытов в сухих условиях. В качестве исходных продуктов были использованы MoO_3 , Na_2CO_3 и элементарная сера.

Было проведено 14 опытов, начиная от температуры 500° до 1400° . Выдержки за редким исключением были часовые. Полученные продукты изучались в полированных шлифах и рентгеновской дифракцией (табл.2).

Изучение шлифов показало, что раскристаллизованность образцов растет с повышением температуры. Если образцы полученные при температурах до 800° , представляют сажиное нераскристаллизованное вещество, то после 800° выделения становятся идиоморфными с отражательной способностью близкой молибдениту. В шлифах опытов при 1000° и выше выделения по своим свойствам почти не отличимы от природного молибденита.

Рентгеновское исследование продуктов синтеза показало, что структура MoS_2 упорядочивается начиная с 800° (выдержка 1 час) образованием смеси политипов с соотношением $3R \gg 2H$. Сульфиды MoS_2 , полученные до 800° , имеют несовершенную двухслойную структуру. Дальнейшее повышение температуры приводит к постепенному увеличению в смеси количества политипа 2H. При температуре 1400° и выдержке 4,5 часа дисульфид молибдена полностью переходит в гексагональный политип (табл.2).

Суммируя все вышесказанное приходим к следующим выводам:

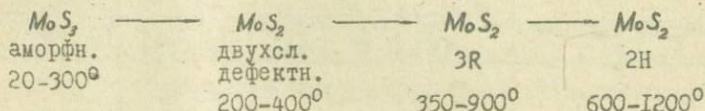
1. Процесс кристаллизации дисульфида молибдена из водных растворов тиомолибдатов начинается с температуры порядка $300^\circ - 350^\circ$ (при коротких выдержках). Причем продукты, полученные до 500° , представляют в основном двухслойную дефектную структуру. Начиная с 500° образуется трехслойная ромбоэдрическая (3R) структура. При перекристаллизации в гранитном расплаве при 1300° образуется гексагональная структура.

2. В образовании структуры дисульфида молибдена основная

роль принадлежит температуре и частично выдержке.

3. Давление до 3000 атм., pH растворов, концентрация молибдена и серы в растворе не оказывают существенного влияния на структуру полученных продуктов.

4. Опыты по сухому синтезу подтвердили порядок кристаллизации фаз. Вышесказанное позволило нам выдвинуть наиболее вероятную схему порядка кристаллизации дисульфидов молибдена по температуре:



У. ИЗУЧЕНИЕ ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РЕНИЯ В МОЛИБДЕНИТАХ

Молибденит является тем минералом, в котором при гидротермальном процессе рудоотложения концентрируется рений.

Рений является одним из наиболее редких элементов земной коры и изучение его в минералах и породах различных процессов минералообразования привело исследователей, к мнению, что его относительно высокие концентрации (особенно промышленные) приурочиваются к гидротермальным и экзогенным процессам рудоотложения.

Структура атома рения - гексагональная с параметрами $a = 2,760\text{Å}$, $c = 4,458\text{Å}$. Атомный радиус $Re - 1,37\text{Å}$. Ионный радиус Re^{4+} полученный Аренсом (1952) экстраполяцией - $0,72\text{Å}$. Структура синтетического ReS_2 по утверждению Лагреноди (1956), идентична структуре молибденита, имея параметры $a = 3,14\text{Å}$ и $c = 12,20\text{Å}$. Вывод этот был подтвержден Сатпаевой и др. (1963) и Траором (1965), которые также получили его искусственно. В природных образованиях этот дисульфид не найден. Единственный рениевый минерал, обнаруженный в природе - это джезказганит, где он также связан с молибденом.

До наших работ о форме нахождения рения в структуре молибденита были лишь теоретические предпосылки (И. и В. Ноддак, 1931, Ферсман, 1939 и др.). Структурное изучение этого вопроса впервые проведено нами на материале из медно-молибденовых месторождений Армянской ССР.

Были изучены семь химически охарактеризованных образцов молибденита с разными содержаниями рения (табл.3). Расчет рентгенограмм показал, что параметр a остается неизменным, в то время как параметр c уменьшается с увеличением содержания рения. Как видно из таблицы уменьшение параметра c пропорци-

Таблиц 3

Параметры элементарной ячейки молибденита
в зависимости от содержания в них рения

№ п/п	Месторождения	Содерж. (%)	Параметры, Å		Политип
			$\pm 0,0004\text{Å}$	$\pm 0,003\text{Å}$	
1.	Китай	0,0002	3,159	12,303	2H
2.	Агарак	0,03	"	12,286	2H
3.	Каджаран	0,16	"	12,278	2H
4.	Гехи	0,22	"	12,271	2H
5.	Аравус	0,38	"	12,258	3R $\rightarrow$ 2H
6.	Прошиберд	0,47	"	12,252	3R $\rightarrow$ 2H
7.	Варденис	1,88	"	12,241	3R
8.	ReS ₂ (синт.) ^{x)}	74,33	3,15	12,20	2H несоверш.

^{x)} По данным Т.А.Сатпаевой и др.(1963) и Траора(1965).

анально лишь на отрезке от 0 до 0,5% Re. Дальше идет очень незаметное уменьшение параметра, а если сравнить параметр c чистого ReS₂ = 12,20 с молибденитом, содержащим Re - 1,88% (12,241), то станет ясно, что изоморфизм ограниченный. На это указывает также весьма незначительная размытость линий с $h-k \neq 3n$ у образца с 1,88% Re, т.е. в структуре этого образца появляются дефекты. Следует отметить, что эти данные А.Н.Зеликманом и др.(1969) были подтверждены, но на искусственном материале.

Что касается влияния рения на структурные превращения, то нужно отметить, что действительно при высоких его содержаниях (0,2 и больше) появляется ромбоэдрическая фаза, количество которой увеличивается с повышением содержания рения. Образец содержащий 1,88% Re, полностью ромбоэдрический.

Таким образом, надо полагать, что высокие его содержания действительно влияют на структурные превращения, но поскольку политип 3R существует и беспримесный и при весьма незначительных содержаниях Re, то считать Re основным фактором не совсем правильно.

В той же работе А.Н.Зеликмана и др.(1969) этот факт также подтверждается на искусственном материале.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. В медно-молибденовых и молибденовых месторождениях Памбак-Зангезурской структурно-металлогенической зоны достаточно широко распространены оба поли типа молибденита.

Распределены они неравномерно: Зангезурский рудный район характеризуется широким развитием гексагональной модификации (2Н), тогда как в Айодзорском рудном районе преимущественным оказывается ромбоэдрический поли тип (3R), что обусловлено более глубокой эрозией и сравнительно более высокими температурами образования месторождений Зангезурского рудного района.

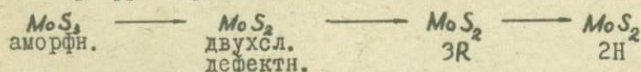
2. В пределах рудного района поли тип 3R распространен в месторождениях, сформированных при сравнительно низкотемпературных и близповерхностных условиях (Агарах, Дастакерт и др.).

В самих месторождениях количество поли типа 3R в рудах растет в основном от ранних к поздним или к более приповерхностным частям месторождения.

3. В интрузивных породах Мегринского и Памбакского плутонов молибденит представлен только гексагональным поли типом.

4. Структурно-текстурные особенности руд и размер чешуек (зерен) не влияют на образование поли типов молибденита.

5. Впервые проведен гидротермальный синтез дисульфида молибдена, в результате чего доказана ведущая роль температуры в образовании различных поли типов MoS_2 . Предложена наиболее вероятная схема порядка кристаллизации различных фаз в зависимости от температуры образования:



Был проведен также пиросинтез MoS_2 , который дал аналогичный порядок кристаллизации фаз. Переход MoS_2 ромбоэдрический в гексагональный совершается через смеси этих фаз.

6. Давление (в пределах до 3000 атм.), pH растворов, а также концентрация молибдена и серы в растворе существенного влияния на образование поли типов не оказывают.

7. Рений находится в молибдените как изоморфная примесь, замещая, по всей вероятности, молибден ($Re^{4+}-Mo^{4+}$). Однако,

судя по параметру "с" и появлению несовершенств в структуре молибденита, содержащего 1,88% рения, изоморфизм этот ограниченный.

8. При повышенных содержаниях (0,2 и более) рений может привести к структурным изменениям, в частности, к стабилизации ромбоэдрической фазы. Однако он является частным фактором.

9. Таким образом, полиморфы молибденита могут быть использованы как типоморфные, указывающие на некоторые генетические особенности формирования молибденитсодержащих руд (температура, глубина образования).

Список работ автора по теме диссертации

1. К вопросу об изоморфизме между молибденом и рением в молибденитах. ДАН Арм.ССР, № 4, 1963. (совместно с А.С.Фарамазяном).

2. К вопросу об условиях образования ромбоэдрической модификации молибденита. ДАН СССР, т. 171, № 1, 1966.

3. Синтез дисульфида молибдена из тиомолибдатных растворов при высокой температуре. Геохимия, № 6, 1966. (совместно с Л.А.Арутюняном).

4. О генезисе полиморфов молибденита. Геохимия, № 10, 1969. (совместно с Л.А.Арутюняном и Б.М.Меликсетяном).

5. Распространение полиморфов молибденита в месторождениях Средней Азии. ДАН УзССР, № 4, 1970. (совместно с С.Т.Бадаловым и А.Туресебековым).

6. Полиморфия молибденитов молибдено-медно-золотого месторождения Дальнее (УзССР). ДАН УзССР, № 7, 1971. (совместно с С.Т.Бадаловым и А.Туресебековым).

Заказ 155

ВФ 04192

Тираж 180

Цех "Ромайор" Ереванского государственного
университета, Ереван-49, ул. Мравяна № 1

