

КВАРЦ-МОЛИБДЕНИТОВАЯ РИТМИЧЕСКАЯ МИКРОЗОНАЛЬНОСТЬ И ЕЕ ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

© 2016 г. О. Б. Азовскова, А. И. Грабежев, В. В. Хиллер, В. Н. Смирнов,
С. П. Главатских

*Институт геологии и геохимии УрО РАН
620016, Екатеринбург, ул. Акад. Вонсовского, 15
E-mail: oazovskova@yandex.ru*

Поступила в редакцию 08.07.2015 г.

Принята к печати 10.11.2015 г.

Исследован молибденитовый агрегат (0.9×0.5 см) из гранита $\text{Cu} \pm \text{Mo}$ -порфирового рудопроявления (Алтынайский массив, восточная часть Среднего Урала). Во всех крупных чешуйках молибденита размером 0.4–5.0 мм, по данным микрозондового анализа и электронной микроскопии, установлено тонкое чередование микрослоев молибденита и кварца. Толщина прослоев кварца, обычно прерывистых, составляет 0.5–3 мкм, расстояние между прослоями – 8–100 мкм и более. Прослои кварца ориентированы только согласно базальной спайности молибденита. В единичных чешуйках или их частях прослои кварца отсутствуют или их очень мало. Крупные чешуйки молибденита находятся в тонкозернистом агрегате кварца, шамозита и молибденита. В этом агрегате установлены также единичные зерна флюорита и галенита. Чешуйки молибденита в этих участках не содержат прослоев кварца, ориентированы в различных направлениях и могут рассматриваться как обломки, сцементированные шамозитом и кварцем. Молибденит характеризуется стабильно низким содержанием рения, составляющим (по данным ICP–MS) 29 г/т. Предполагается, что ритмика молибденит–кварц, вероятнее всего, отвечает первичной осцилляционной зональности, позднее подвергшейся деформационному преобразованию и перераспределению кремнезема в участках дробления.

Ключевые слова: *молибденит, Cu-Mo-порфировые системы, микрозональность, микрозондовый анализ, Урал.*

ВВЕДЕНИЕ

Геохимическая и минералогическая микроритмическая зональность часто наблюдается во многих минералах [5, 6, 15 и др.]. Для молибденита известна только геохимическая микрозональность, рассмотренная с той или иной степенью детальности на примере распределения рения при картировании на микрозонде или LA–ICP–MS методом [2, 4, 9, 11–13, 16 и др.]. Намечается также микрозональность по распределению других микроэлементов в молибдените [12]. Эффектно выглядит микрозональность в молибдошеелите [8].

Ниже рассматривается микроритмическая зональность молибденит–кварц. Объект исследования представлен гнездом молибденита размером 0.9×0.5 см, находящимся в биотитовом граните северной части небольшого Алтынайского $\text{Cu}(\pm \text{Mo})$ -порфирового рудопроявления (Средний Урал).

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ РУДОПРЯВЛЕНИЯ

Рудопроявление находится в пределах небольшого Алтынайского массива, располагающегося в среднеуральской части Восточно-Уральской вул-

каногенной зоны (примерно между городами Артемовск и Сухой Лог, Свердловской области). Интрузия сложена преимущественно кварцевыми диоритами, калишпатсодержащими плагиогранодиоритами первого этапа магматизма и гранодиоритами (обычно 0.9–1.9 мас. % K_2O) и гранитами второго этапа [3, 10]. Гранитоиды иногда имеют порфировый облик, обычно в разной степени серицитизированы и хлоритизированы. U–Pb SHRIMP–II конкордантные возраста цирконов по трем пробам (кварцевые диориты и граниты) составляют соответственно 405.9 ± 3.8 , 405.7 ± 2.5 и 404.2 ± 2.4 млн лет. В пределах массива распространены $\text{Cu}(\pm \text{Mo})$ рудопроявления порфирового типа, в одном из которых в биотитовом граните обнаружено изученное нами гнездо молибденита. Биотитовый гранит имеет мелкозернистую структуру и не несет следов существенного метасоматического преобразования, в том числе и около молибденитового гнезда.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования молибденита и Mo-содержащих силикатных агрегатов проведены в Институте геологии и геохимии УрО РАН. Для общей характе-

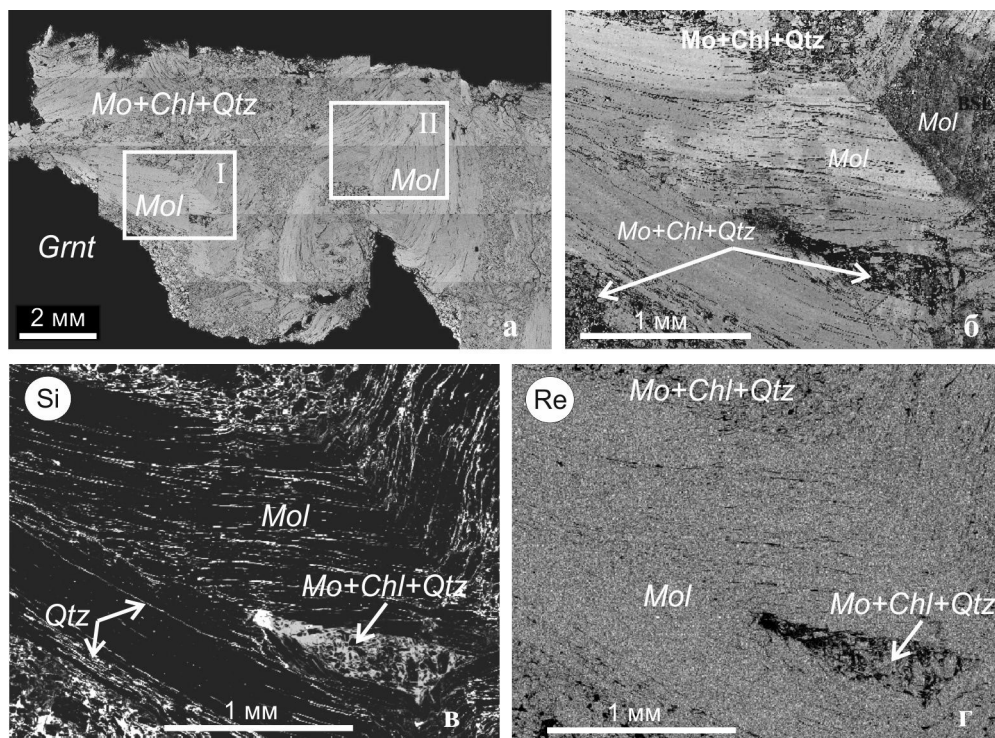


Рис. 1. BSE-изображение молибденитового агрегата и карты распределения интенсивностей $SiLa$, $ReLa$.

а – общий вид агрегата с детальными участками I и II; б – строение участка I (между крупными чешуйками молибденита, содержащими по базальной спайности многочисленные прослои кварца, находится агрегат т/з раздробленного молибденита, сцементированного хлоритом и кварцем); в – карта распределения интенсивностей $SiLa$ участка I; г – карта распределения интенсивностей $ReLa$ того же участка. *Chl* – хлорит; *Fl* – флюорит; *Gal* – галенит; *Grnt* – гранит; *Mol* – крупные чешуйки молибденита, содержащие по базальной спайности многочисленные прослои кварца; *Qtz* – кварц; *Mo + Chl + Qtz* – агрегат раздробленного молибденита, сцементированного хлоритом и кварцем.

Fig. 1. BSE-image of molybdenite aggregate and distribution maps of $SiLa$, $ReLa$ intensities in area I.

а – general view of molybdenite aggregate with detailed areas I and II; б – structure of area I (aggregate of fine-grained crushed molybdenite cemented by chlorite and quartz – between large flakes of molybdenite with multiple layers of quartz along basal cleavage); в – distribution map of $SiLa$ intensities in area I; г – distribution map of $ReLa$ intensities in area I. *Chl* – chlorite; *Fl* – fluorite; *Gal* – galena; *Grnt* – granite; *Mol* – large flakes of molybdenite with multiple quartz layers along basal cleavage; *Qtz* – quartz; *Mo + Chl + Qtz* – aggregate of crushed molybdenite cemented by chlorite and quartz.

ристики использован электронный сканирующий микроскоп JSM-6390LV с ЭДС-приставкой INCA X-Max, съемка проводилась при ускоряющем напряжении 20 кВ (аналитик С.П. Главатских). Детальные исследования проведены на электронно-зондовом микроанализаторе CAMECA SX 100 (аналитик В.В. Хиллер). Получены карты (ширина 2.6 мм, высота 2.0 мм) распределения интенсивностей характеристического рентгеновского излучения аналитических линий $ReLa$, $ReMa$, $CaKa$, $SiKa$. Условия измерения: ускоряющее напряжение 20 кВ, сила тока пучка электронов 100 нА, длительность считывания интенсивности в каждой точке карты 70–100 мс, шаг сканирования – 5 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Гнездо молибденита состоит из крупных чешуек этого минерала размером 0.4–5.0 мм или скопле-

ний крупных чешуек, цементирующихся тонкозернистым агрегатом молибденита, хлорита и кварца (рис. 1а–г, 2а–в, 3а, б). По результатам микроскопических исследований (7 анализов) хлорит определен как шамозит со следующими средними содержаниями основных компонентов (мас. %): SiO_2 – 23.24, TiO_2 – 0.01, Al_2O_3 – 19.14, FeO – 40.03, MnO – 0.16, MgO – 4.15, CaO – 0.11, Na_2O – 0.03, K_2O – 0.01. Установлены также немногочисленные очень мелкие зерна флюорита и галенита (см. рис. 2в, г). Агрегат, в котором молибденит преобладает (не менее 50–70 об. %), иногда находится в интерстициях между крупными чешуйками молибденита. Размер минералов в агрегате – 0.002–0.03 мм, иногда до 0.08 мм, чешуйки молибденита имеют форму разноориентированных пластинок. В крупных чешуйках молибденита наблюдается система тонких обычно прерывистых параллельных микрослоев кварца, ориентированных только соглас-

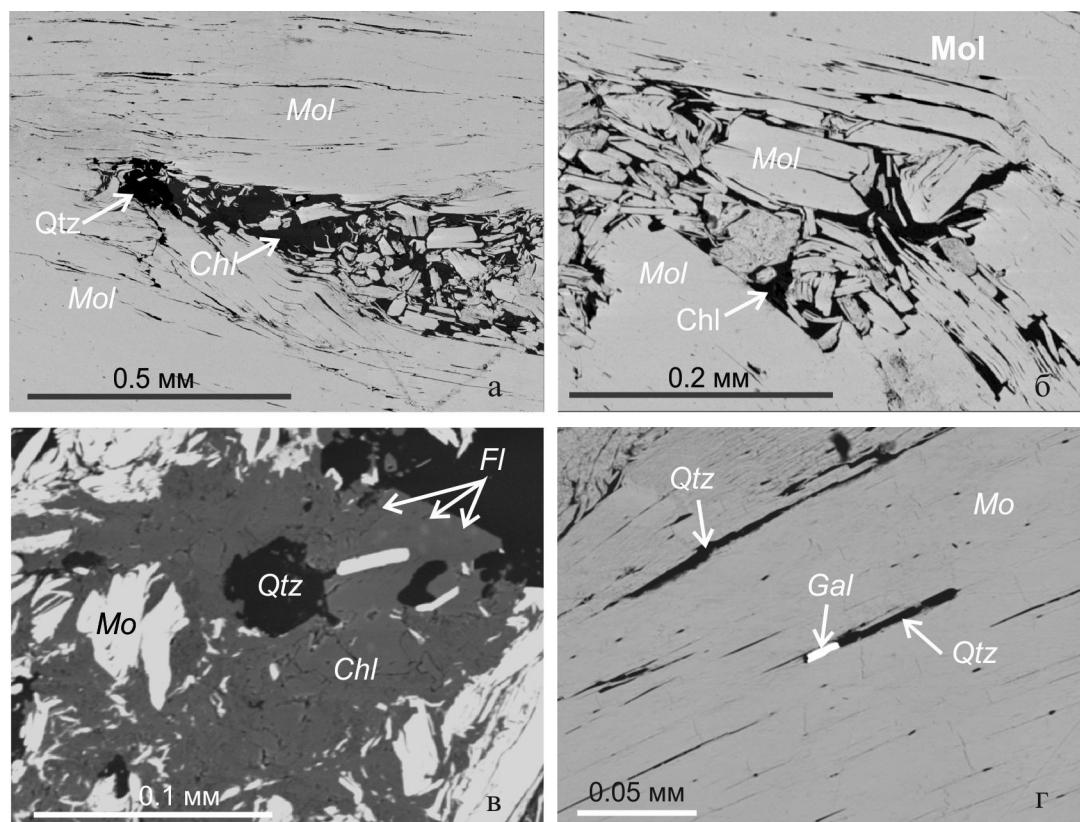


Рис. 2. BSE-изображение деталей строения участка I.

а–в – детали строения раздробленных участков молибденита (микрозонд); г – прослои кварца в молибдените при большом увеличении (электронный микроскоп). Обозначения минералов – см. рис. 1.

Fig. 2. BSE image structure details of area I.

а–в – structure details of crushed areas of molybdenite (microprobe); г – quartz layers in molybdenite under high magnification (electron microscope). Minerals see Fig. 1.

но базальной спайности молибденита. Толщина слоев обычно 0.5–3 мкм, расстояние между прослоями – 10–100 мкм и более. В единичных крупных чешуйках или в их частях прослои кварца отсутствуют или их очень мало. Между тем в мелких чешуйках молибденита, находящихся в тонкозернистом агрегате в ассоциации с шамозитом и кварцем, слои (врослки) кварца отсутствуют полностью (см. рис. 2б, в).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На медно-порфировых месторождениях Урала в деформированном молибдените часто наблюдаются тонкие слои кварца и хлорита, ориентированные согласно базальной спайности молибденита. Однако они единичны, явно выполняют деформационные пустоты отслоения по базальной спайности молибденита и имеют эпигенетическую, по отношению к молибдениту, природу. Микроритмическое переслаивание молибденита с данными минералами отсутствуют.

Генетическая интерпретация наблюдаемой нами картины микропереслаивания молибденита и кварца едва ли может быть однозначной. Скорее всего, ритмическая зональность кварц–молибденит в крупных чешуйках является первичной, соответствующей осцилляторной группе структур, образовавшихся по схеме самоорганизации при неравновесном процессе в кристаллизационном дворике и в условиях отсутствия конвективного перемешивания [1, 5, 7 и др.]. Раствор был насыщен кремнеземом, и после отложения молибденита и понижения концентрации молибдена в дворике кристаллизации происходило отложение кварца. Далее процесс продолжался по мере перемещения фронта кристаллизации. Неравномерное распределение полосок кварца, прерывистый их характер могут свидетельствовать в пользу влияния на формирование микрозональности не только внутренних, но и внешних факторов – неоднородности флюидной среды по многим параметрам, что подчеркивается в последнее время [4 и др.]. Другой, менее вероятный, подход для объяснения микрозональнос-

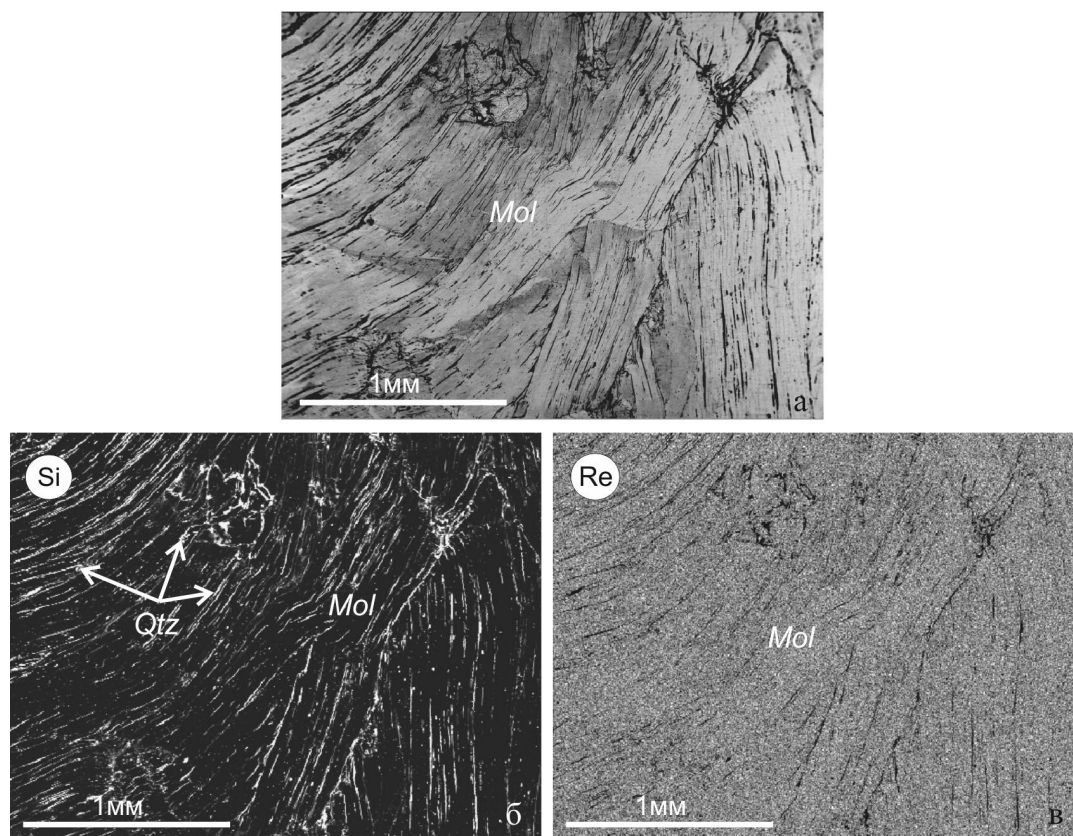


Рис. 3. BSE-изображение деталей строения участка II.

а – детали структуры; б, в – карты распределения интенсивностей: б – SiLa, в – ReLa (в). Названия минералов – см. рис. 1.

Fig. 3. BSE image structure details of area II.

а – structure details; б, в – distribution maps of intensities: б – SiLa, в – ReLa (v). Minerals see Fig. 1.

Таблица 1. Содержание рудных элементов в молибдените из гранита Алтынайского массива, г/т (Мо – мас. %)

Table 1. Content of ore elements in molybdenite from granite, Altynai massif, ppm (Mo – wt %)

Элемент	Содерж.	Элемент	Содерж.	Элемент	Содерж.
Cu	7.1	Sb	55.0	Ag	4.3
Zn	27.2	As	29.4	Pd	0
Pb	262	Tl	1.44	Pt	0
Mo	60.5	Te	43.2	Ir	0
Re	29.0	Se	204	Ru	1.1
Bi	7.9	Au	0	Rh	0
Cd	378				

Примечание. Проба отобрана из агрегата молибденита размером 0.9×0.5 см, находящегося в мелко-среднезернистом граните (скв. 199, глубина 29 м). Анализ выполнен методом ICP-MS в ИГГ УрО РАН.

Note. Molybdenite aggregate (0.9×0.5 cm) from fine-middle-grained granite (well 199, depth 29 m) analysed by ICP-MS method in IGG UB of RAS.

ти – проникновение насыщенного кремнеземом флюида в многочисленные зоны микроотслоения

по базальной спайности молибденита после его образования. Неравномерное распределение полосок кварца и их прерывистый характер могут свидетельствовать в пользу эпигенетического (по отношению к молибдениту) образования кварцевых полосок. Однако отсутствие полосок кварца в молибдените из тонкозернистого агрегата не свидетельствует в пользу такого подхода.

Предполагается, что к моменту завершения кристаллизации молибденит был полностью представлен крупными микроразнональными чешуйками. Далее гнездо подверглось сильному деформированию, дроблению с перекристаллизацией его части в тонкозернистый агрегат. Чешуйки молибденита в этих участках ориентированы в различных направлениях и могут рассматриваться как обломки, сцементированные шамотом и кварцем. При перекристаллизации они полностью освободились от прослоев кварца в результате увеличения растворимости последнего в условиях увеличения давления. Далее кремнезем вместе с шамотом выполнил интерстиции между обломками молибденита.

Крайне низкое содержание Re (29 г/т) и Cu (7 г/т) в молибденитовом агрегате (табл. 1, см. рис. 1г и 3в) свидетельствует о генетической связи рудоносного флюида с гранитами, что характерно для Мо-порфирового типа месторождений. Однако в районе интрузии абсолютно преобладают зоны пирит-халькопиритовой минерализации, находящиеся в кварцевых диоритах-плагиогранодиоритах. Молибденит в этих зонах обычно отсутствует. Таким образом, формирование молибденитовой минерализации генетически связано с наиболее кислой поздней фазой диорит-плагиогранодиорит-гранитного магматизма региона. При этом все гранитоиды имеют, как указывалось выше, очень близкий абсолютный возраст, низкие значения ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_i отношения (0.7044, 0.7049) и высокие величины (ϵNd)_i, равные +7.5, +8.7. Полученные данные свидетельствуют о формировании продуктивного гранитоидного комплекса в условиях раннеостроводужной обстановки за счет глубокой кристаллизационной дифференциации базальтоидного расплава мантийной природы.

Таким образом, ритмика молибденит-кварц, вероятнее всего, отвечает первичной осцилляционной зональности, позднее подвергшейся деформационному преобразованию и перераспределению кремнезема в участках дробления.

Авторы признательны В.Г. Крживицкой за помощь в работе.

Работа поддержана Президиумом РАН (программа № 27, проект 12-П-5-2015, финансируется УрО РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аполлонов В.Н. (1999) Механизм и условия роста ритмичнопостроенных кристаллов. *Докл. АН.* **364**(1), 94-96.
2. Грабежев А.И., Гмыра В.Г. (2014) Рений в деформированном молибдените: распределение по данным микрозондового сканирования (Вознесенское медно-порфировое месторождение, Южный Урал, Россия). *Докл. АН.* **454**(5), 579-582.
3. Грабежев А.И., Смирнов В.Н. (2012) Артемовско-Алтынайский рудно-магматический ареал медно-порфирового типа (Средний Урал): U-Pb SHRIMP-II возраст, петрогеохимия гранитоидов и генетическая специфика. *Литосфера* (6), 78-89.
4. Грабежев А.И., Шагалов Е.С. (2010) Распределение рения в молибдените по результатам микрозондового сканирования (медно-порфировые месторождения, Урал). *Докл. АН.* **431**(2), 233-237.
5. Григорьев Д.П., Жабин А.Г. (1975) Онтогенез минералов. М.: Наука, 340 с.
6. Плотинская О.Ю., Коваленкер В.А., Русинов В.Л., Селтманн Р. (2005) Осцилляторная зональность в голдфилдитах эпитегрмальных золоторудных месторождений. *Докл. АН.* **403**(2), 237-241.
7. Русинов В.Л., Кудря П.Ф., Зотов А.В., Лапутина И.П. (1994) Самоорганизация в системе кристалл-раствор на примере возникновения осцилляторной зональности в марганцовистом кальците. *Докл. АН.* **337**(4), 511-513.
8. Середкин М.В., Лапутина И.П. (1997) О ритмично-зональном молибдошеелите Гумбейского месторождения. *Записки ВМО.* (1), 70-75.
9. Филимонова Л.Е., Жуков Н.М., Малявская А.Т. (1984) Генетические аспекты полиитии и ренийности молибденитов на медно-порфировых месторождениях. *Геохимия.* (7), 1040-1046.
10. Эвгеосинклинальные габбро-гранитоидные серии. (1984) Г.Б. Ферштатер, Л.В. Малахова, Н.С. Бородин и др. М.: Наука, 264 с.
11. Aleinikoff J.N., Creaser R.A., Lowers H.A., Margee C.W., Grauch R.I. (2012) Multiple age components in individual molybdenite grains. *Chem. Geol.* **300-301**, 55-60.
12. Ciobanu C.L., Cook N.J., Kelson C.R., Guerin R., Kallies N., Danyushevsk L. (2013) Trace element heterogeneity in molybdenite fingerprints stages of mineralization. *Chem. Geol.* **347**, 175-189.
13. Giles D.L., Shilling J.H. (1972) Variation in rhenium content of molybdenite. *Proc. Intern. geol. congress, 24th session, section 10.* Montreal, 145-152.
14. Holten T., Jamtveit B., Meakin P. (2000) Noise and oscillatory zoning of mineral. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **64**, 1893-1904.
15. Shore M., Fowler A.D. (1996) Oscillatory zoning in minerals: a common phenomenon. *Can. Miner.* **34**, 1111-1126.
16. Voudouris P. C., Melfos V., Spry P.G., Bindi L., Kartal T., Arikas K., Morits R., Ortelli V. (2009) Rhenium-rich molybdenite and rhenite in the Pagoni Rachi Mo-Cu-Te-Ag-Au prospect, Northern Greece: Implication for the Re geochemistry of porphyry-style Cu-Mo and Mo mineralization. *Can. Miner.* **47**, 1013-1036.

Rhythmical patterns of quartz-molybdenite and interpretation of its origin

O. B. Azovskova, A. I. Grabezhev, V. V. Khiller, V. N. Smirnov, S. P. Glavatskih

Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch of RAS

Subject of the study was molybdenite aggregate (0.9×0.5 cm) in granite from Cu $\pm$ Mo-porphyry mineralization (Altynai Massif, eastern part of Middle Urals). Microprobe analysis and electron microscopy identified fine alternating microlayers of molybdenite and quartz in all 0.4–5.0 mm flakes of molybdenite. Thickness of normally discontinuous layers of quartz is 0.5–3 μ , distance between layers – 8–100 μ or more. Quartz layers are aligned only with the basal cleavage of molybdenite. In some molybdenite flakes or parts of flakes quartz layers are absent or very few in number. Large flakes of molybdenite are surrounded by fine-grained aggregate of quartz, chamosite and molybdenite. Occasional grains of fluorite and galena have also been found within this aggregate. Molybdenite flakes in such areas contain no quartz layers, have random orientation, and can be seen as fragments cemented by chamosite and quartz. Molybdenite has consistently low rhenium content of 29 ppm (according to ICP–MS). It is suggested that molybdenite-quartz rhythms are likely to correspond to primary oscillatory distribution which was subsequently subjected to deformations and redistribution of silica in crushed areas.

Keywords: *molybdenite, porphyry-copper systems, microzonation, microprobe analyses, Urals.*

REFERENCES

1. Apollonov V.N. (1999) Mekhanizm i uslovija rosta ritmichnopoastroennykh kristallov [Mechanism and growth conditions rhythmically constructed crystals]. *Dokl. Akad. Nauk.* **364**(1), 94–96. (in Russian)
2. Grabezhev A.I., Gmyra V.G. (2014) Renij v deformirovannom molibdenite: raspredelenie po dannym mikrozonirovogo skanirovaniya (Voznesenskoe medno-porfirovoye mestorozhdenie, Juzhnyj Ural, Rossiya) [Rhenium in the deformed molybdenite: distribution according to microprobe scanning (of Voznesenskoe copper-porphyry deposit, Southern Urals, Russia)]. *Dokl. Akad. Nauk.* **454**(5), 579–582. (in Russian)
3. Grabezhev A.I., Smirnov V.N. (2012) Artemovsko-Altynajskij rudno-magmaticheskij areal medno-porfirovogo tipa (Srednij Ural): U-Pb SHRIMP-II vozrast, petrogeohimija granitoidov i geneticheskaja spetsifika [Artemovsk Altynay-ore-magmatic area of copper-porphyry type (Middle Urals): U-Pb SHRIMP-II age petrogeochemistry granitoids and genetic specificity]. *Litosfera* (6), 78–89. (in Russian)
4. Grabezhev A.I., Shagalov E.S. (2010) Raspredelenie renija v molibdenite po rezul'tatam mikrozonirovogo skanirovaniya (medno-porfirovoye mestorozhdenie, Ural) [Distribution of rhenium in molybdenum based on the results of microprobe scanning (porphyry copper deposit, the Urals)]. *Dokl. Akad. Nauk.* **431**(2), 233–237. (in Russian)
5. Grigor'ev D.P., Zhabin A.G. (1975) Ontogenija mineralov [Ontogeny of minerals]. Moscow: Nauka, 340 s. (in Russian)
6. Plotinskaja O.Ju., Kovalenker V.A., Rusinov V.L., Seltmann R. (2005) Oscilljatornaja zonal'nost' v goldfildite epitermal'nykh zolotorudnykh mestorozhdenij [An oscillatory zoning in goldfieldite from epithermal gold deposits]. *Dokl. Akad. Nauk.* **403**(2), 237–241. (in Russian)
7. Rusinov V.L., Kudrja P.F., Zotov A.V., Laputina I.P. (1994) Samoorganizatsija v sisteme kristall–rastvor na primere vozniknovenija oscilljatornoj zonal'nosti v mar-gantsovistom kal'tsite [Self-organization in the system of the crystal-solution on the example of the emergence of oscillatory zoning in calcite manganese]. *Dokl. Akad. Nauk.* **337**(4), 511–513. (in Russian)
8. Seredkin M.V., Laputina I.P. (1997) O ritmichno-zonal'nom molibdosheelite Gumbejskogo mestorozhdenija [About rhythmically zonal molibdosheelite Gumbeyka field]. *Zapiski VMO*. (1), 70–75. (in Russian)
9. Filimonova L.E., Zhukov N.M., Mal'javskaja A.T. (1984) Geneticheskie aspekty politipii i renienosnosti molibdenitov na medno-porfirovoyh mestorozhdenijah [Genetic aspects polytypism and renienosnosti molybdenites on porphyry copper deposits]. *Geohimija*. (7), 1040–1046. (in Russian)
10. Evgeosinklinal'nye gabbro-granitoidnye serii [Eugeosynclinal gabbro-granitoid series]. (1984) G.B. Fershtater, L.V. Malakhova, N.S. Borodina i dr. Moscow: Nauka, 264 s. (in Russian)
11. Aleinikoff J.N., Creaser R.A., Lowers H.A., Magee C.W., Grauch R.I. (2012) Multiple age components in individual molybdenite grains. *Chem. Geol.* **300–301**, 55–60.
12. Ciobanu C.L., Cook N.J., Kelson C.R., Guerin R., Kallies N., Danyushevsk L. (2013) Trace element heterogeneity in molybdenite fingerprints stages of mineralization. *Chem. Geol.* **347**, 175–189.
13. Giles D.L., Shilling J.H. (1972) Variation in rhenium content of molybdenite. *Proc. Intern. geol. congress, 24th session, section 10*. Montreal, 145–152.
14. Holten T., Jamtveit B., Meakin P. (2000): Noise and oscillatory zoning of mineral. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **64**, 1893–1904.
15. Shore M., Fowler A.D. (1996) Oscillatory zoning in minerals: a common phenomenon. *Can. Miner.* **34**, 1111–1126.
16. Voudouris P. C., Melfos V., Spry P.G., Bindi L., Kartal T., Arikas K., Morits R., Ortelli V. (2009) Rhenium-rich molybdenite and rhenite in the Pagoni Rachi Mo-Cu-Te-Ag-Au prospect, Northern Greece: Implication for the Re geochemistry of porphyry-style Cu-Mo and Mo mineralization. *Can. Miner.* **47**, 1013–1036.