———— ГЕОХИМИЯ —

УДК 549.325.2(234.82)

ПЕРВЫЕ СВЕДЕНИЯ О МОЛИБДЕНИТЕ И ЕГО КОРЕННЫХ ИСТОЧНИКАХ НА ПАЙ-ХОЕ (НЕНЕЦКИЙ АВТОНОМНЫЙ ОКРУГ): МИНЕРАЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ, РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ Р. И. Шайбеков^{*}, С. И. Исаенко, Е. М. Тропников

. H. Handekob , C. H. Heachko, E. M. Ipolinakob

Представлено академиком РАН А.М. Асхабовым 29.01.2018 г.

Поступило 12.02.2018 г.

Впервые получены данные о пяти коренных источниках молибденита в пределах габбродолеритового комплекса Пай-Хоя (хребет Пай-Хой, Югорский полуостров, Россия). Установлено, что минерал имеет площадное распространение и концентрируется в девонских рудоносных габбродолеритах, в приконтактовых породах и кварцевых жилах. Рассмотрены минералого-геохимические особенности молибденита, характер его локализации, состав вмещающих пород, проведены спектроскопические исследования.

Ключевые слова: молибденит, сульфидные медно-никелевые рудопроявления, роговики, кварцевые жилы, Пай-Хой, Ненецкий автономный округ.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524876663-668

В пределах габбродолеритового комплекса Пай-Хоя (находящегося в пределах Югорского полуострова, расположенного на крайнем северо-востоке европейской части России, в Архангельской области, между Баренцевым и Карским морями) в настоящее время выделяется несколько сотен интрузивных тел с сульфидной медно-никелевой минерализацией, обрамлённых контактово-метасоматическими породами — роговиками и нередко прорывающими их жилами кварца (+сульфиды) различной мощности.

Первые сведения о молибдените на Пай-Хое относятся к периоду масштабных геолого-съёмочных работ, проводимых в конце 60-х — начале 70-х годов XX столетия. Единственное до настоящего времени упоминание о минералах молибдена отражено в отчёте Жукова и др. [1], где описывается зерно молибденита стально-серого цвета размером 0,1 × 0,25 мм в шлиховой пробе № 47 левого притока р. Хей-Яха, берущего начало с рядом расположенного небольшого габбродолеритового тела. Кроме того, в ряде отчётов [1, 2] есть упоминания о ряде комплексных геохимических аномалий в осадочных толщах, обрамляющих хенгурский (центральнопайхойский) габбродолеритовый комплекс с содержанием Мо до 0,002%.

В результате проведённых нами исследований рудной минерализации габбродолеритовых тел Пай-

Институт геологии им. Н.П. Юшкина

Коми научного центра Уральского отделенения

Российской Академии наук, Сыктывкар

*E-mail: shaybekov@geo.komisc.ru

Хоя были установлены коренные источники молибденита, первые данные о которых приводятся в настоящей работе.

Молибденовая минерализация обнаружена с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega3 LMH, оборудованного EDSсистемой микроанализа INCA X-MAX 50 mm фирмы "Oxford Instruments" (напряжение — 20 kB, сила тока — 15 нА, вакуум — 0,05 Па, диаметр пучка 2 мкм. Эталоны: Te (PbTe), Bi (Bi), Fe, S (FeS₂), Si, O (SiO₂), Na, Al (альбит, природный), Mo (MoS₂)), в четырёх коренных объектах: в рудной зоне Гольцовое (проба 583503), на участке Хенгурский, в пределах безымянного габбродолеритового тела, расположенного в верховье ручьёв Пэсядъяха и Хунортаяха (проба 111Р-05-1), и на рудопроявлении Сопчамыльк (проба 3Р-04-2, рудная точка № 5, геохимическая аномалия № 3 [1]), рис. 1. Химический состав молибденитсодержащих пород приведён в табл. 1.

В первом случае молибденит представлен несколькими зёрнами (рис. 2а), два из которых располагаются в матриксе альбита и одно в пирротине с размерами до 24 мкм. Молибденит имеет рыхловатый, листовато-чешуйчатый облик и приурочен к областям, контактирующим с трещинами или кавернами. Из примесей присутствует только железо, вероятнее всего, захватываемое из рядом располагающегося пирротина (табл. 2). Во втором случае молибденит выявлен в составе пирротина в виде микроразмерного выделения 4 × 1 мкм в его пери-



Рис. 1. Карта магматических комплексов Пай-Хоя (фрагмент государственной геологической карты 1:1000000 масштаба [3] с дополнениями и исправлениями авторов). 1 — Хенгурский (центрально-пайхойский) комплекс габбродолеритовый. Габбродолериты, пикродолериты, долериты; 2 — Оюский комплекс габбродолеритовый, гипабиссальный. Силлы и дайки габбродолеритов, долеритов; 3 — Юшарский комплекс. Кварцевые диориты; 4 — Тоинтинский комплекс габбродолеритовый. Долериты, габбродолериты; 5 — Морозовский комплекс осадочно-вулканогенный. Экструзивно-жерловые и субвулканические фации. Базальты; 6 — геологические границы согласного залегания и интрузивные контакты (а — установленные, б — предполагаемые); 7–9 — разрывные нарушения, выходящие на картографируемую поверхность (а — достоверные, б — предполагаемые): 7 — шарьяжи главные, 8 — надвиги главные, 9 — прочие разломы без разделения по морфокинетическим особенностям; 10 — точки расположения молибденовой минерализации: 1 — 61P-05-1, 2 — 583503, 3 — 111P-05-1, 4 — 3P-04-2, 5 — шлих № 47 [по 1].

ферийной части (рис. 26, табл. 2). Данное выделение имеет нечёткие границы и отличается от пирротина лишь несколько более светлым обликом. Химический состав неоднородный вследствие оказания влияния матрицы пирротина, альбита и роговой обманки. Кроме того, в нём выделяется яркая область, характеризующаяся высокой концентрацией висмута и незначительной теллура, скорее всего, являющаяся висмутовым сульфотеллуридом (рис. 26, табл. 2), который довольно часто нами отмечался как включение в кобальтине в составе пирротинов. Из примесей в молибдените обнаружен цинк, вероятнее всего, захватывающийся из породообразующих минералов. В целом присутствие на данном объекте нехарактерной для роговиков минерализации (кобальтин, сульфотеллуриды и теллуриды висмута, теллуровисмутиты) вызывает повышенный на данном этапе, но минералогический интерес. В третьем случае молибденит отмечен в виде единичного зерна, изометричного, комковатого облика, размером около 4 мкм в сростке с вмещающим его кварцем (рис. 2в). Химический состав данного выделения близок к молибдениту (табл. 2). Кроме молибденита в составе кварцевых жил отмечается большое количество мелких вкраплений редкоземельных минералов.

В четвёртом случае в попытке выделить молибденит из пород и руд рудопроявления Сопчамыльк

	Содержание компонентов, %										
	Номер пробы										
Компо-	3P-05-2			583503 c/3							
нент	к/з	61P-05-1	111P-05-1								
	габбродо-	роговик	кварц	габбродо-							
	лерит			лерит							
SiO ₂	50,22	54,73	98,97	51,09							
TiO ₂	0,93	0,51	<0,01	2,39							
Al_2O_3	13,00	12,94	<0,1	13,10							
Fe ₂ O ₃	1,49	1,55	<0,01	3,24							
MnO	0,15	0,07	<0,01	0,10							
MgO	8,59	2,78	0,34	6,04							
CaO	11,64	16,76	0,16	8,97							
Na ₂ O	2,17	1,89	0,01	3,33							
K ₂ O	1,02	0,24	0,01	1,40							
P_2O_5	0,03	0,12	<0,01	0,16							
п.п.п.	3,65	2,58	0,51	3,76							
Сумма	100	100	100	100							
Fe ₂ O _{3общ}	9,39	7,38	<0,25	10,37							
FeO	7,12	5,25	0,25	6,42							
H_2O	0,36	0,18	0,20	0,56							
CO_2	0,63	0,01	0,17	0,23							

Таблица 1. Воздушно-сухая навеска

Примечание. Данные по определению п.п.п., FeO, H₂O₋ и CO₂ получены химическими методами. Исполнители Е.Ф. Малахова, С.Т. Неверов.

нами был использован минералогический анализ (дробление до +0,25–0,5 мм с делением на фракции, выделение минералов молибдена по бинокуляром). Данная методика позволила выделить одно зерно молибденита (более 1 мм в диаметре) в сростке с кварцем, имеющего листовато-чешуйчатый облик, на поверхности которого отмечаются включения породообразующих минералов, слагающих габбродолериты (рис. 2г, табл. 2).

Используя данные базы rruff.info и опубликованные преимущественно зарубежные работы была предпринята попытка диагностировать наиболее крупные выделения молибденита методом рамановской спектроскопии. Регистрация спектров комбинационного рассеяния света (КР) проводилась на спектрометре LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon) в ЦКП "Геонаука" при комнатной температуре. Условия регистрации спектров: решётка монохроматора — 600 ш/мм, конфокальное отверстие 300 мкм, щель 100 мкм, время экспозиции 1–10 с, количество циклов накопления сигнала — 10, мощность возбуждающего излучения Ar⁺-лазера (514,5 нм) составляла 12 мВт. После регистрации спектров комбинационного рассеяния света изученных образцов с помощью свёртки функций Гаусса—Лоренца стандартной программы обработки

спектров LabSpec (5,36) были определены положения максимумов линий спектров. На КР-спектре молибденита из пробы 583503 чётко отражаются 2 сильные линии в областях 382 и 409 см⁻¹ и 2 слабые на 287 и 452 см⁻¹ (рис. 3а). Несмотря на явную схожесть с эталонными (рис. 3б, в), отмечаются отсутствие слабых линий в областях 368 и 394(396) см⁻¹. В результате анализа разноориентированных частиц молибденита пробы 3Р-04-2 были получены идентичные спектры по 6 точкам с характерными линиями в областях 385 и 410 см⁻¹ и слабой линии на 454 cm^{-1} , фиксируемые отклонения находились в пределах минимально допустимой погрешности. Линия 287 см⁻¹, более ярко выраженная в первой пробе, на данном образце также проявляется, но имеет менее выраженный характер (рис. 3г).

В результате проведённых исследований можно сделать следующие выводы. Молибденит генетически связан с интрузивными телами основного состава и концентрируется как в самих габбродолеритах, так и в контактово-метасоматических породах и прорывающих интрузии кварцевых жилах. Нами наблюдается явный парагенезис молибденита с кварцем или зонами окварцевания, а также разрывными нарушениями. Молибденит характеризуется листовато-чешуйчатым, неправильной формы обликом с содержанием рения ниже предела чувствительности используемого метода (менее 0,3 мас.%).

Согласно существующим данным по рамановской спектроскопии, молибденит содержит четыре активных пика первого порядка, которые характерны для большинства изученных зёрен MoS_2 , в частности 286, 383, 408 и 32 см⁻¹ [4]. Молибденит Пай-Хоя характеризуется схожими значениями, различия попадают в допустимые пределы погрешности. Отсутствие же пика первого порядка на отметке 32 см⁻¹ связано прежде всего с тем, что технические характеристики прибора не позволяют определить значения >80 см⁻¹ и автоматически обрезаются программой.

Так как в шлихах молибденит встречается редко и в виде мелких чешуек (что характеризуется исключительно малой твёрдостью и его истиранием и разрушением при перемещении) лишь вблизи коренных источников, явным его источником в шлихе № 47 является близко расположенное габбродолеритовое тело, которое размывается поверхностным водотоком. Таким образом, в пределах габбродолеритового комплекса Пай-Хоя в можно выделить 5 коренных источников молибденита (рис. 1).

Находки молибденита в габбродолеритовых телах Пай-Хоя, контактово-метасоматических породах



Рис. 2. BSE-изображения молибденовой минерализации: а — в сростках с пирротином и в матрице плагиоклаза (обр. 583503), б — в сростках с пирротином (обр. 61P-05-1), в — в кварце (обр. 111P-05-1), г — фрагменты зерна молибденита (светлые) на углеродном скотче (обр. 3P-04-2). Qtz — кварц, Pl — плагиоклаз, Po — пирротин, Mlb — молибденит, Hbl — роговая обманка.

Характеристика минерала	0	Na	Al	Si	S	Fe	Мо	Te	Bi	Сумма		
Точка наблюдения 583503 (рудопроявление Гольцовое), среднезернистый габбродолерит												
Молибденит (в альбите)	N/D	N/D	N/D	N/D	40,74	N/D	59,38	N/D	N/D	100,24		
Молибденит												
(на границе с пирротином)	N/D	N/D	N/D	N/D	39,94	N/D	58,63	N/D	N/D	98,68		
Альбит	48,32	8,14	10,38	32,40	N/D	0,21	N/D	N/D	N/D	99,44		
Пирротин	N/D	N/D	N/D	N/D	39,64	62,14	N/D	N/D	N/D	101,79		
Проба 61Р-05-1 (участок Хенгурский), роговик												
Bi-Te-S (в молибдените)	N/D	N/D	N/D	N/D	15,07	15,46	21,37	2,44	28,38	82,71		
Молибденит (в пирротине)	N/D	N/D	N/D	N/D	32,44	23,18	31,77	N/D	N/D	87,39		
Пирротин	N/D	N/D	N/D	N/D	38,82	60,73	N/D	N/D	N/D	99,55		
Проба 111Р-05-3, кварцевая жила												
Кварц	53,36	N/D	N/D	45,86	N/D	0,50	N/D	N/D	N/D	99,73		
Молибденит	N/D	N/D	N/D	N/D	40,31	N/D	60,27	N/D	N/D	100,58		
Проба 3Р-04-2 (рудная точка № 5), крупнозернистый габбродолерит												
Молибденит												
(10 определений, среднее)	N/D	N/D	N/D	N/D	39,67	N/D	59,72	N/D	N/D	99,38		

Таблица 2. Химический состав минеральных фаз, мас.%

Примечание. N/D — не обнаружено.



Рис. 3. КР-спектры молибденита: a — из рудной зоны Гольцовое (Пай-Хой, проба 583503), δ — молибденит из шахты Boss Mountain, озеро Хендрикс, Британская Колумбия, Канада (ruff.info, id R050209), s — Шахта Сгоwn Point, вблизи от Chelan, Вашингтон, США (ruff.info, id R060124), z — из рудной точки № 5 (среднее по 6 спектрам, Пай-Хой, г. Сопчамыльк, проба 3Р-04-2).

и кварцевых жилах Пай-Хоя позволяют по-новому взглянуть на металлогению района и предполагают необходимость дальнейших (комплексных или специализированных) исследований с целью уточнения параметров распространения, локализации и количественных оценок. По нашим наблюдениям, молибденовая минерализация располагается в местах, контролируемых разрывными нарушениями. Ассоциация молибденита с сульфидными кобальт-медноникелевыми проявлениями позволяет использовать его для получения возрастных датировок для уточнения времени кристаллизации рудной минерализации.

667

Источники финансирования. Работа выполнена по теме НИР госзадания (ГР № АААА–А17– 117121270036–7) ИГ Коми НЦ УрО РАН при частичной поддержке проекта фундаментальных исследований УрО РАН № 18–5–5–57 (ГР № АААА– А17–117121140076–3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Жуков Ю.В., Заборин О.В., Костюкова Л.А. и др. Геологическое строение листов R-41-115-А, Б; R-41-116-А, Б. Отчёт Сопчинской ГПСП по результатам геолого-поисково-съемочных работ м-ба 1:50 000 за 1966–1968 гг. Воркута, 1969. 261 с. Инв. № 4053. Коми ТГФ.
- Жуков Ю.В., Заборин О.В., Маршанский И.И. и др. Геологическое строение территории листов R-41– 103-В (в, г), Г (в, г); 104-В (в, г); 116-Г (а, б); 117-А (в, г), Б (в, г), В (а, б), Г (а, б); 118-В (а, б). Отчёт Нялпейской ГПСП по результатам геологосъемочных и поисковых работ м-ба 1:50 000 за 1968–1970 гг. Воркута, 1971. 298 с. Инв. № 4285. Коми ТГФ.
- Шишкин М.А., Шкарубо С.И., Маркина Н.М. и др. Основные итоги создания комплексной государственной геологической карты м-ба 1:1000000 (3-е поколение) листа R-41 (Амдерма) // Мат. конференции: Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России. Т. II. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2009. С. 183–185.
- Windom B.C., Sawyer W.G., Hahn D.W. A Raman Spectroscopic Study of MoS₂ and MoO₃: Applications to Tribological Systems // Tribol. Lett. 2011. P. 301– 310. DOI: 10.1007/s11249-011-9774-x.

FIRST DATA ON MOLYBDENITE AND ITS PRIMARY OREBODY IN PAY-KHOY (NENETS AUTONOMOUS DISTRICT): MINERALOGY, GEOCHEMISTRY, RAMAN SPECTROSCOPY

R. I. Shaybekov, S. I. Isaenko, E. M. Tropnikov

N.P. Yushkin Institute of Geology, Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS A.M. Askhabov January 29, 2018

Received February 12, 2018

The first data on five primary molybdenite sources within the gabbro-dolerite complex of Pay-Khoy (Pay-Khoy Ridge, Yugra Peninsula, Russia) are presented. The mineral is extended areally in Devonian ore-bearing gabbro-dolerites, contact rocks, and quartz veins. This paper considers the mineralogical–geochemical features of molybdenite, its occurrence, the composition of host rocks, and spectroscopic studies.

Keywords: molybdenite, sulphide copper-nickel ore occurrences, hornfels, quartz veins, Pay-Khoy, Nenets autonomous district.