

УДК 552.321.6(477.64)

## МІНЕРАЛИ ПЛАТИНОЇДІВ У ХРОМІТОВИХ РУДАХ ПОБУЖЖЯ

С. Поповченко, С. Горностаєв

*Центр аналітико-технологічних досліджень Управління науки  
Національної гірничої академії України,  
49027 м. Дніпропетровськ, пр. Карла Маркса, 19*

На Липовеньківському і Капітанівському родовищах методами оптичної та електронної мікроскопії вивчено мінерали платиноїдів і нікелю. За допомогою мікроаналізу діагностовано мінерали й обчислено їхні хімічні формули. Зроблено висновок про можливість металогенічної спеціалізації досліджених ультрабазитів на рідкісні платиноїди (Ru, Ir, Os, Rh).

*Ключові слова:* мінерал, платиноїди, електронно-зондовий мікроаналіз, хромітова руда, Побужжя.

На території Середнього Побужжя в межах центральної частини Голованівської шовної зони відомо близько 24 хромітових масивів ультрабазитів, які належать до габро-перидотитової (гіпербазитової) формації. Їхнє розміщення контролюване регіональними розломами північно-західного простягання. У центральній частині Голованівської зони гіпербазитові масиви, локалізовані вздовж Капітанівського розлому, мають зазвичай пластино-, лінзоподібну, рідше ізометричну форму. Максимальна довжина пластиноподібних тіл досягає 2500 м, ширина до 300 м, ізометричні тіла мають розміри до 200×340 м. Питанням будови і речовинного складу ультрабазитів присвячені численні публікації А. Б. Фоміна, О. Я. Каневського та інших дослідників [1–4].

У межах Липовеньківського та Капітанівського масивів ми вивчали геохімію і мінералогію благороднометальної мінералізації. Для дослідження розподілу Au, Ag, Pt, Pd, частково Ir використано розроблений у НГА України емісійний квантовометричний експрес-аналіз (ЕКЕА), який належить до IV–V категорій точності [5]. Мінералогію речовинного складу хромітових руд вивчали за допомогою оптичних і електронно-мікроскопічних методів. Діагностику й розрахунки хімічних формул мінералів виконували на підставі даних електронно-зондового мікроаналізу, який проводили в Інституті електронної оптики університету м. Оулу (Фінляндія).

Хромшпінеліди аналізували WDS-методом на приладі JEOL JCSXA-733. Умови аналізу: прискорювальна напруга зонду 15 кВ, струм зонду 15 нА, діаметр аналітичного пучка зонду 1–10 мікрон (залежно від розміру зерен). Використано такі аналітичні лінії та стандарти: NiK (alpha), CoK (alpha), FeK (alpha), ZnK (alpha), MnK (alpha), TiK (alpha), VK (alpha) – чисті метали; AlK (alpha) – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; SiK (alpha) – воластоніт; MgK (alpha) – MgO, KK (alpha) – ортоклаз; NaK (alpha) – жадеїт; CaK (alpha) – воластоніт; CrK (alpha) – чистий метал і хроміт.

Аналіз мінералів платинової групи, а також сульфідів, арсенідів, сульфоарсенідів і антимонідів Fe, Ni, Cu виконували EDS-методом на приладі JEOL JSM-6400. Умови аналізу: прискорювальна напруга зонду 15 кВ, струм зонду 15 нА, діаметр аналітичного пучка зонду 1 мікрон, термін експозиції 100 с. Прилад еталонували на хімічно чистому кобальті кожні 2 год. роботи. Використано такі аналітичні лінії та стандарти: PtM (alpha), PdL (alpha), RuL (alpha), RhL (alpha), IrM (alpha), OsM (alpha) – чисті метали; SK (alpha) – пірит і AsL (alpha) – спериліт.

Виявлені аномалії платиноїдів у переважній більшості тяжіють до ділянок розповсюдження хромітової мінералізації. З огляду на це розшук їхніх мінеральних форм був зосереджений головню серед хромітових руд. Виявлені під оптичним мікроскопом високовіддзеркалювальні включення представлені сульфідами й сульфо-арсенідами нікелю, кобальту, заліза, платиноїдів та їхніми природними сплавами. У хромітитах Капітанівського родовища відшукані такі мінерали нікелю, що, зазвичай, вміщують домішки благородних елементів: герсдорфіт, мілерит, пентландит, віоларит  $\text{FeNi}_2\text{S}_4$ , маухерит  $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ , нікелін, миш'яковмісний тучекіт  $\text{Ni}_9(\text{Sb,As})_2\text{S}_8$  (рис. 1).

Мінеральні включення платиноїдів, як і їхні аномалії, поширені нерівномірно й переважно тяжіють до хромітових руд густовкрапленої, шлірової та бурундучної текстури. Найбільше розповсюджені лаурит, ірарсит, руарсит, спериліт, менше – іридоосмін, самородна й залізиста платина, ізофероплатина, не ідентифіковані за складом родійовмісні та рутеній-родій-іридієві арсенідні, паладій-сульфоарсенідні та самородні сплави, паладисте й самородне золото. У хромітових рудах кір звітрювання Липовеньківського родовища переважно поширені самородні мінерали та природні сплави платиноїдів, нема Pd і Au, менших концентрацій досягають Pt і Ru у слабкій тенденції до вищого, ніж у корінних рудах Капітанівського родовища, накопиченні Os та Ir (табл. 1). Розмір включень платиноїдів усередині зерен хроміту 1–5 мкм, зрідка досягає 10 мкм, зерна мають завжди рівні межі, округлу, овальну, рідше ідіоморфну форму. На межі з хромітом і в серпентиніті середній розмір включень трохи більший (3–8 мкм) і подекуди за довжиною досягає 20–25 мкм. У зонах озалізнення й обвохрювання хромітових руд простежується збільшення розміру деяких зерен, які представлені головню самородною платиною та ізофероплатиною.

Таблиця 1

Вміст платиноїдів і золота в рядових хромітових рудах Липовеньківського і Капітанівського родовищ

Номер зразка	Текстура	Вміст елементів, мг/т						
		Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Au
001	Шлірова	70,0	89,9	130	11,3	4,3	<1,0	<1,0
002	Смугаста	21,1	18,1	27,2	2,9	1,8	<1,0	<1,0
3541/401	Густовкраплена	36,0	28,1	174	13,1	7,1	14,5	1,0
3541/392	Та сама	30,8	18,7	310	12,7	11,6	19,0	1,1

Включення платиноїдів за межами хромітових зерен мають чіткі ознаки корозії, можуть частково або повністю бути роз'їдені силікатними мінералами і перевідкладені з утворенням ідіоморфних зерен із рівними некородованими межами.

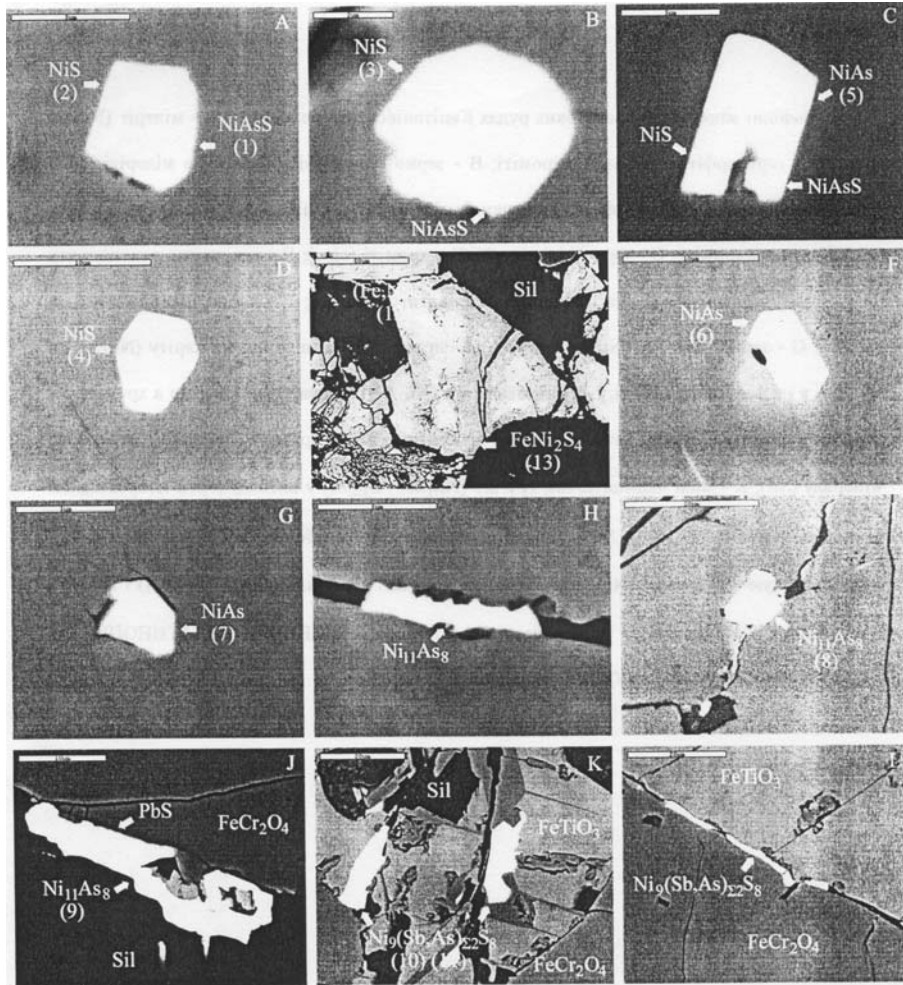


Рис. 1. Сульфідні мінерали в хромітових рудах Капітанівського родовища:

*A* – мілерит (NiS) у зростках з герсдорфітом (NiAsS) у хроміті; *B* – зерно герсдорфіту (NiAsS) в мілериті (NiS) серед зерна хроміту; *C* – трифазне включення мілериту (NiS), нікеліну (NiAs) і герсдорфіту (NiAsS) у зерні хроміту; *D* – зерно мілериту (NiS) у хроміті (сире); *E* – заміщення пентландиту ( $[\text{Fe}, \text{Ni}]_9\text{S}_8$ ) віоларитом ( $\text{FeNi}_2\text{S}_4$ ), чорне – силікатні мінерали; *F*, *G* – зерно нікеліну (NiS) у хроміті; *H* – прожилкові виділення маухериту ( $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ ) у тріщині в зерні ільменіту; *I* – зерно маухериту ( $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ ) неправильної форми в хроміті; *J* – зросток маухериту ( $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ ) і галеніту (PbS) на контакті зерна хроміту ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) і нерудного мінералу; *K* – миш'яковмісний тучекіт ( $\text{Ni}_9[\text{Sb}, \text{As}]_2\text{S}_8$ ) у вигляді зерен неправильної форми в ільменіті ( $\text{FeTiO}_3$ ); *Sil* – нерудний силікат; *K* – карбонат;  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  – хроміт; *L* – миш'яковмісний тучекіт ( $\text{Ni}_9[\text{Sb}, \text{As}]_2\text{S}_8$ ) на контакті зерен ільменіту ( $\text{FeTiO}_3$ ) і хроміту ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ).

Серед включень найбільше розповсюджені мінерали групи рідкісних платиноїдів (Ru, Ir, Os, рідше Rh) порівняно з Pt і Pd, вони утворюють переважно відокремлені одну від одної аномальні зони. Виявлена особливість, можливо, свідчить про металогенічну спеціалізацію Липовеньківського і Капітанівського масивів на рідкісні платиноїди.

Загальними мінералами досліджених родовищ є лаурит, ірарсит, залізна та самородна платина. На Липовеньківському родовищі лаурит виявлено серед катаклазованих ксеноморфних зерен хроміту. Представлений він округлими або гіпідіоморфними зернами розміром 1–5 мкм, що свідчить про їхнє первинно-магматичне походження. Одне з вивчених округлих зерен лауриту розміром близько 4 мкм досить однорідне за складом, вміщує домішки Os та Ir. Кристалохімічну формулу мінералу можна записати у вигляді  $(\text{Ru}_{0,66}\text{Os}_{0,15}\text{Ir}_{0,09})_{0,90}(\text{S}_{1,99}\text{As}_{0,06})_{2,05}$ .

Ірарсит трапляється як усередині зерен хроміту, так і в силікатній матриці, що його оточує, серед серпентину. У першому випадку ірарсит представлений каплеподібним включенням розміром до 6 мкм у ксеноморфному кородованому серпентині зерні хроміту. Як домішки вміщує 0,71 % Ru. Кристалохімічна формула ірарситу за даними вимірювань така:  $(\text{Ir}_{1,02}\text{Ru}_{0,02})_{1,04}\text{As}_{0,96}\text{S}_{1,00}$ .

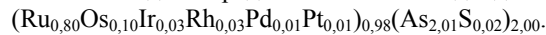
У серпентині друге зерно ірарситу розміром близько 2–3 мкм має ідіоморфну форму без ознак корозії, що свідчить про вторинний характер його утворення. За складом від первинного він відрізняється відсутністю рутенію. Кристалохімічну формулу можна записати так:  $\text{Ir}_{1,02}\text{As}_{0,97}\text{S}_{1,01}$ .

Серед хромітових зерен також виявлені дрібні первинні включення розміром близько 1 мкм сульфохарсенідів родію, в яких поряд з As і S постійно є Ir.

У міжзерновому просторі катаклазованих ксеноморфних зерен хроміту у нонтроні трапляються кородовані, близькі до гіпідіоморфних включення залістної і самородної платини. Хімічний склад залістної платини (природних сплавів) змінюється від PtFe до Pt<sub>3</sub>Fe. У корах звірювання зерна самородної платини мають досить рівні, без ознак корозії межі, що, можливо, зумовлено їхнім перевідкладанням у холодноводних розчинах.

На Капітанівському родовищі найпоширеніші андуїт, ірарсит, лаурит, руарсит, спериліт, стибіопаладиніт і не ідентифіковані кількісно Ru-Rh-Ir-As- та Pd-Sb-As-фази.

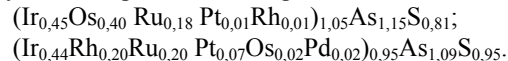
Андуїт наявний винятково у хроміті у вигляді гіпідіоморфних та ідіоморфних зерен розміром 1–9 мкм. Він має досить низький вміст сірки і зональний розподіл ізоморфних домішок платиноїдів. Середній хімічний склад відповідає формулі



Ірарсит виявлений усередині зерен хроміту, де утворює форми, близькі до ідіоморфних кристалів (рис. 2, А), у зростках з лауритом серед серпентиніту (рис. 2, В), у міжзерновому просторі та в тріщинках хроміту, іноді у зростках із сульфідами нікелю (рис. 2, С).

У тріщинках і в серпентиніті наявний, мабуть, вторинний ірарсит, який відрізняється від первинного за хімічним складом (табл. 2).

Первинний ірарсит вміщує до 25 % Os і значно збіднений Rh, Pd і Pt. Розрахункові хімічні формули для первинного і вторинного, відповідно, мають вигляд:



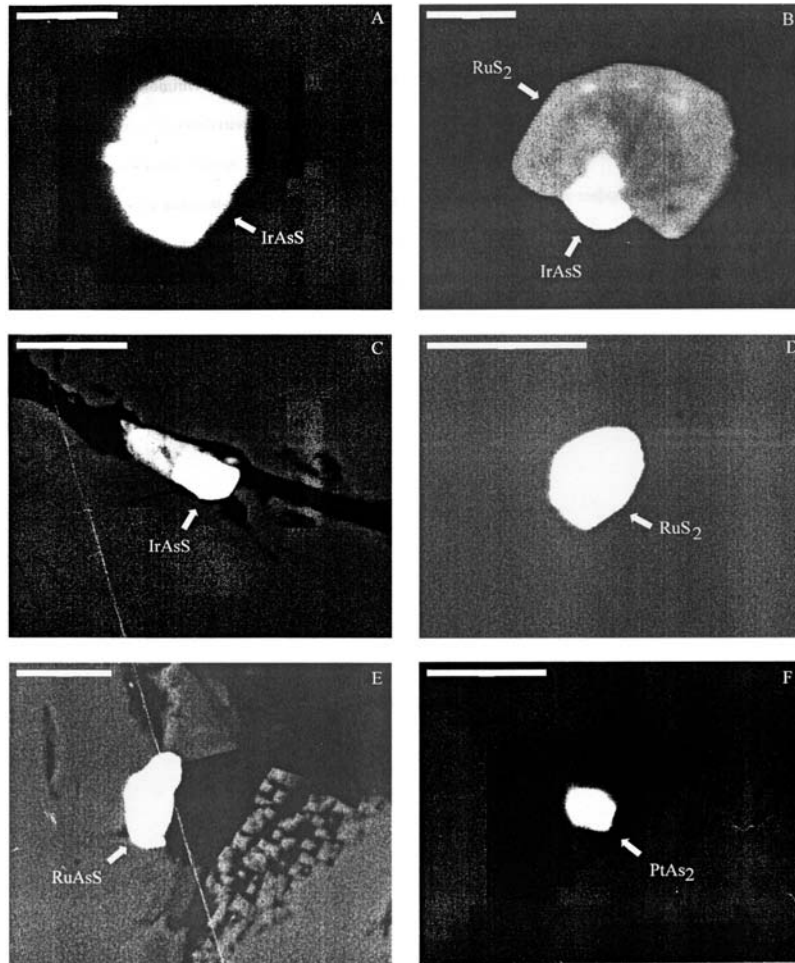


Рис. 2. Мінеральні форми платиноїдів Капітанівського родовища:

*A* – гіпдіоморфне зерно ірарситу в хроміті; *B* – включення ірарситу в лауриті серед серпентиніту; *C* – прямокутне гіпдіоморфне зерно ірарситу у зростку зі сульфідом нікелю, локалізоване в тріщинці хроміту; *D* – ідіоморфне зерно лауриту в хроміті; *E* – подовжене ксеноморфне зерно руарситу на межі зерна хроміту; *F* – гіпдіоморфне зерно спериліту в силікатній матриці.

Розмір масштабної лінійки 5 мкм.

Лаурит достатньо поширений по всьому родовищу. Однак розмір його зерен у більшості спостережень становить 2–5 мкм. Трапляється він як серед силікатів, іноді в зростках з ірарситом (див. рис. 2, *B*), так і всередині ксеноморфних та ідіоморфних зерен хроміту (рис. 2, *D*). Зазвичай утворює ізометричні та гіпдіоморфні зерна без ознак корозії або роз'їдання меж. Первинний лаурит вміщує Ir, трохи більше Os, а вторинний має підвищений вміст Pd і сліди Ni (див. табл. 2), що цілком може бути зумовлене перерозподілом елементів, які ізоморфно входять у нього

під час “вторинного” утворення. Загальна обчислена кристалохімічна формула лауриту така:  $(Ru_{0,87}Os_{0,09}Ir_{0,03}Rh_{0,02})_{1,01}(S_{1,95}As_{0,03})_{1,98}$ .

Таблиця 2

Хімічний склад найбільш розповсюджених мінералів платиноїдів Капітанівського родовища

Мінерал	Елемент									
	S	As	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Ni	Сума
Грарсит первинний	8,78	29,03	6,04	0,26	0,12	25,89	29,01	0,63	0,00	99,76
Грарсит вторинний	13,83	28,28	7,87	8,18	0,83	1,89	33,22	5,67	0,00	99,77
Лаурит первинний	34,21	1,36	48,28	1,24	0,06	9,05	2,83	0,00	0,00	97,03
Лаурит вторинний	33,44	2,74	47,32	1,19	8,20	5,49	0,00	0,00	0,57	98,95
Лаурит первинний ідіоморфний	30,76	1,92	41,16	1,09	1,43	13,93	4,56	0,00	0,00	94,85
Руарсит	13,81	38,68	43,04	0,00	0,00	4,33	0,96	0,00	0,00	100,82
Спериліт	1,32	43,44	0,15	2,92	1,59	0,34	2,38	49,73	0,00	101,90
Os-Ir-Ru, природний сплав	0,00	0,00	21,37	0,75	0,00	42,21	33,51	0,15	0,00	97,99

Руарсит утворює подовжені ксеноморфні зерна розміром 2–5 мкм і локалізований на межі хроміту (рис. 2, E) і силікатів або виповняє дрібні інтерстиції серед силікатів. Вірогідно, має винятково “вторинне” походження. Кристалохімічну формулу руарситу можна записати у вигляді  $(Ru_{0,91}Os_{0,05}Ir_{0,01})_{0,97}As_{1,11}S_{0,92}$ .

Спериліт порівняно зрідка трапляється у хромітових рудах Капітанівського родовища. Він утворює поодинокі гіпдіоморфні зерна розміром 2–3 мм серед силікатів (рис. 2, F). Як ізоморфні домішки в ньому є до 3 % Rh, близько 1,5 % Pd і S. Хімічний склад одного із зерен спериліту наведено в табл. 2; на його підставі кристалохімічну формулу можна записати так:  $(Pt_{0,82}Rh_{0,09}Pd_{0,05}Ir_{0,04})_{1,00}(As_{1,86}S_{0,13})_{1,99}$ .

Крім описаних мінералів рідкісних платиноїдів наявні також їхні природні Os-Ir-Ru сплави, які локалізовані винятково в зернах хроміту, зрідка в асоціації з Ru-Os-As-фазами, трохи відрізняючись за вмістом Os, з огляду на що їхні обчислені кристалохімічні формули, відповідно, такі:  $Os_{0,33}Ir_{0,35}Ru_{0,29}$  та  $Os_{0,74}Ir_{0,13}Ru_{0,12}$ .

Стибіопаладиніт порівняно рідкісний мінерал і трапляється у вигляді окремих подовжених зерен розміром близько 3 мкм на контакт з хромітом. Його кристалохімічна формула:  $Pd_{4,98}(Sb_{1,59}As_{0,41}S_{0,02})_{2,02}$ .

Окрім нього, серед силікатів і рідше на контакт з хромітом виявлено декілька десятків зерен розміром 1–3 мкм, які за складом відповідають Ru-Rh-Ir-As-, Ni-Pd-As- і Pd-Bi-Sb-мінеральними фазам. На Капітанівському родовищі серед хромітових руд зафіксовані також поодинокі зерна самородної платини та ізофероплатини, паладиєвого і самородного золота, іридосмін.

На підставі вивчення мінерального складу платиноїдів можна констатувати, що вони формувалися на пізньомагматичному етапі мінімум у дві стадії – високотемпературну і високотемпературну одночасно з утворенням магnezіальних різновидів хроміту і силікатів, а також при нижчих PT-умовах в асоціації з залізистими хромітита-

ми, піроксенітами та олівін-карбонатними породами. За характером розподілу мінеральних асоціацій та ізоморфних домішок можна припустити, що платиноїди утворювалися під час дегазції магми, про що побічно свідчить переважання сульфідних і сульфоарсенідних фаз серед хромітових руд. Виявлені на Капітанівському родовищі процеси серпентинізації не призводять до їхнього розчинення. Однак розчинення простежується у зонах флогопітизації, скарнування і розвитку низькотемпературних метасоматитів, а також у корах звітрювання на Липовеньківському родовищі.

1. *Каневский А. Я.* Химические составы горных пород докембрия Среднего Побужья (Украинский щит). К., 1997.
2. *Лепігов Г. Д., Василенко А. П.* Капітанівське родовище нікелевих і хромітових руд // Мін. ресурси України. 1996. № 4. С. 36–42.
3. *Фомин А. Б.* Геохимия ультрабазитов юго-западной части Украинского щита. К., 1979.
4. *Фомин А. Б., Каневский А. Я.* Платина и палладий в ультраосновных породах Среднего Побужья. К., 1974.
5. *Поповченко С. Е., Буцыченко В. А., Прокочук С. И.* Эмиссионный квантометрический экспресс-анализ при определении благородных металлов в геологических пробах // Благородные и редкие металлы: Сб. информ. матер. 2-й междунар. конф. "БРМ-97", Донецк, 23–26 сент. 1997 г. Донецк, 1997. Ч. 1. С. 40–41.

#### PLATINUM MINERALS IN THE CHROMITE ORES OF THE BOUG REGION

**S. Popovtchenko, S. Gornostayev**

*Centre of analytical-technological researches, National Mining Academy of Ukraine,  
Karl Marx prosp., 19, UA – 49027 Dnipropetrovs'k, Ukraine*

Platinum and nickel minerals from the Lypoven'ka and Kapitanivka deposits have been studied by the methods of optical and electronic microscopy. Minerals diagnostic has been carried out with the help of microanalysis, and mineral chemical formulas have been counted. The conclusion about possible geochemical specialization of the investigated ultrabazites in rare platinum minerals (Ru, Ir, Os, Rh) is made.

*Key words:* mineral, platinum, electronic microscopy, chromite ore, Boug region.

*Стаття надійшла до редколегії 30.04.2001*