

УДК 549. 32/.13/477.42/

О.В.Зінченко, С.А.Галій

Київ. Національний університет ім. Тараса Шевченка; ІГМР НАН України

КАДМІЄНОСНІСТЬ СФАЛЕРИТУ ПІВНІЧНО-ЗАХІДНОЇ ЧАСТИНИ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА

Питання геохімії кадмію привертають останнім часом велику увагу як у зв'язку з проблемами екології, враховуючи високу канцерогенність елемента, так і в зв'язку зі стійкою кон'юнктурою кадмію на світовому ринку.

Ревізія аналітичних даних, наявних у різних виробничих та науково-дослідних організаціях (Житомирська ГРП, КНУ, ІГМР НАН України та ін.), дає змогу суттєво розширити нашу уяву про поширеність цього розсіяного елемента в породах Волинського мегаблока Українського щита (УЩ). Вміст кадмію 1-2 г/т виявлений у значній кількості проб гнейсів, амфіболітів, кристалосланців тетерівської серії та їхніх мігматизованих еквівалентів, а також базитових, рідше – діорит-гранодіоритових інтрузивів, які локалізуються у гнейсово-мігматитовому субстраті.

Постійно підвищений вміст кадмію пов'язаний з графітвмісними товщами. У графітових гнейсах і мігматитах окремих ділянок середній вміст кадмію коливається від 4,5 (Теньківська ділянка) до 8,3 г/т (Соснівська площа) і звичайно прямо залежить від ступеня накопичення в породах інших халькофілів (*Zn, Cu, Mo, Ag, Ni*), а також сірки й вуглецю. З полями розвитку високовуглецевистих порід пов'язані також локальні високі концентрації *Cd* (5-9, рідше до 20-30 г/т) у різних епігенетичних утвореннях: апліто-пегматоїдних гранітах, пегматитах, кварцових жилах, базитових дайках, альбітитах, які перетинають графітоносні товщі.

Є підстава вважати, що кадмій у всіх цих випадках запозичався з первинних його концентраторів – високовуглецевистих порід. У цих утвореннях він накопичувався, вірогідно, у вигляді металоорганічних сполук [5] ще на стадії седиментогенезу. Ймовірно також, що первинно-седиментаційну природу має кадмій (38 г/т) у деяких пачках карбонатних порід тетерівської серії, де виявлений його власний мінерал – гринокіт [1].

Максимальний вміст кадмію в межах Волинського мегаблока встановлений у рідкіснометальних утвореннях гранітоїдного ряду: гентгельвінвмісних метасоматитах Суцано-Пержанської тектонічної зони (до 3000 г/т, середнє – 590 г/т) і супроводжуваних їх гранітоїдах (30-230 г/т) [4], лезниківських гранітах (до 80-120 г/т) і грейзенах (200 г/т) Коростенського плутону, колумбітоносних квальмітах Лугівського масиву (до 40 г/т) (табл. 1) та ін.

У переважній кількості об'єктів кадмій позитивно зв'язаний зі своїм геохімічним аналогом – цинком, а коефіцієнт кореляції їх (при 95% рівні значущості) становить 0,75-0,98. Концентратором кадмію, таким чином, є сфалерит, а в метасоматитах Суцано-Пержанської зони в якості концентратора кадмію виступає ще й гентгельвін (250-850 г/т *Cd*). Значно рідше кадмій проявляє кореляційні

зв'язки з іншими халькофільними елементами. При цьому відзначаються такі парагенетичні асоціації елементів: *Cd-Cu-Co-Ni*; *Cd-Bi-Ag*; *Cd-Cu-Bi-Ag* та ін. У графітових гнейсах, наприклад, парний коефіцієнт додатної кореляції *Cu-Cd* становить 0,915.

Таблиця 1

Вміст свинцю, кадмію і цинку в породах (г/т)

Місце відбору, назва породи	Елементи		
	<i>Pd</i>	<i>Cd</i>	<i>Zn</i>
Суцано-Пержанська зона			
Лейкократовий сієніт	50	30	260
Пержанський граніт	91	40	430
Дрібнозернистий граніт	63	230	330
Кварц-польовошпат-сидерофілітовий метасоматит	480	590	28800
Кварцовий грейзен з каситеритом	1000-3000	100-2000	100-75000
Лугівський масив			
Амазонітова жила в мігматитах	200	4	90
Грейзенізований мігматит	500	2	90
Пегматоїдний квальміт	40	3	200
Та ж	70	3	150
Дрібнозернистий квальміт	400	40	200
Та ж	40	2	120
- " -	50	2	120
- " -	30	1,5	120
Коростенський плутон			
Біотитовий грейзен	800	200	3000
Хлоритизований граніт	800	25	4000
Курчицький поліметалічний рудопрояв			
Кальцифіри й мармури	5052	3,8	390
Шереметівський прояв графіту			
Біотитовий плагіомігматит	16	4	400
Та ж	20	5	800

У цілому північно-західна частина УЩ уявляється крупною геохімічною провінцією, породи якої містять істотно підвищені, порівняно з кларковими значеннями, кількості кадмію, який присутній, вірогідно, у мінеральних формах. Про це можна судити за винятково високою варіабельністю співвідношення *Zn/Cd*, яке коливається від 1,4 у дрібнозернистих гранітах Суцано-Пержанської зони до 150-200 і більше у графітових гнейсах і мігматитах.

Багато в чому успіх пошуків нових мінералів-концентраторів *Cd* залежить від вивчення геохімії сфалериту – одного з найбільш розповсюджених мінералів цинку в породах регіону, що посідає провідне місце в північно-західній частині УЩ [3, 4].

Нами досліджений сфалерит з різних комплексів порід і рудопроявів, відібраний

у процесі мінералогічного аналізу протокольних проб.

Дані, наведені в табл. 2, свідчать, що вміст *Cd* у сфалериті з порід Волинського мегаблока змінюється від 0 до 2%. При цьому навіть у межах однієї мінералогічної проби в різнозбарвлених зернах сфалериту вміст кадмію суттєво різняться. Проте можна констатувати, що максимальні концентрації кадмію наявні у сфалериті з карбонатних порід, в тому числі й у залізистих відмінах з апокарбонатних флюоритових грейзенів. Істотно підвищений вміст *Cd* (до 1,26%) властивий для сфалериту з альбітитів, які розвиваються по графітвмісних породах з кадмієвою геохімічною спеціалізацією (Городницька ділянка), хоча тут з ними асоціює сфалерит з невисоким вмістом *Cd* (0,1-0,39%). Підвищена кадмієність (0,74%) відзначається для сфалериту з пегматитів у графітоносних породах цієї ділянки.

Можна припустити, що утворення сфалериту з різним вмістом кадмію в одних і тих же зонах мінералізації відтворює різні етапи історії формування рудопроявів, у першу чергу – зміну режиму кислотності-лужності мінералоутворення. Проте не виключено, що варіації вмісту кадмію в сфалериті зумовлені локальними причинами, зокрема, градієнтами концентрації й хімічної активності елементів, які ізоморфно заміщують цинк. На користь цього свідчить те, що в усіх серіях зразків сфалериту з різних рудопроявів встановлюється досить виразна обернена залежність між вмістом заліза і кадмію. Однак ця давно відома закономірність не витримується повністю в усій сукупності проаналізованих зразків. Наприклад, для сфалериту з флюоритових грейзенів Кочерівської структури (див. табл. 1) характерна як висока залізистість, так і висока кадмієність. Ймовірно, що суттєвий вплив на входження *Cd* в структуру *ZnS* відіграє марганець. Варто відзначити, що сульфіди цинку з високим (0,75-1,61%) вмістом марганцю у графітоносних гнейсах і мігматитах звичайно не містять кадмію. Експериментальні дослідження А.Б.Макеева [2] показали, що *Mn* розподіляється переважно у вюртцитову фазу, а *Cd* – у сфалеритову. Внаслідок цього висока марганцевистість *ZnS* при відсутності *Cd* чи низькому його вмісті характеризує переважний розвиток вюртциту різних політипних модифікацій, що відбиває специфіку рудоутворення при підвищенні кислотності рудоутворюючих флюїдів. При цьому висока залізистість характеризує низьку фугитивність сірки в розчині. Підтвердження цьому ми знаходимо у зразках мігматитів (ан. 5, 6), де більш залізистий, але менш марганцевистий сфалерит містить більше кадмію, ніж менш залізистий, але більш марганцевистий.

Варто також підкреслити ще одну особливість геохімії кадмію – властивість його накопичуватись у сфалериті з мінеральних комплексів, збагачених фтором. Ця тенденція проявляється у кадмію як у магматичному, так і в постмагматичному процесах. Даною причиною можна пояснити відсутність кадмію у сфалериті з бідних на фтор припокрівельних гранітів Коростенського плутону і підвищену його кількість (0,88%) у сфалериті з флюоритоносних граніт-порфірів II інтрузивної фази плутону (табл. 2).

Таблиця 2

Хімічний склад сфалериту з порід північно-західної частини УЩ
(за мікрозондовими визначеннями)

Номер проби	Порода, місце відбору	Забарвлення сфалериту	Елементи, мас.%						
			<i>Zn</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>S</i>	Сума
386/45	Графітовий гнейс (Соснівська площа)	Буре	58,67	7,94	0,31	0,32	н.в.	33,54	100,78
26/345	Та ж	Те ж	56,11	8,7	0,29	0,3	н.в.	33,23	98,63
386/30	- " -	- " -	58,05	8,72	0,75	0	н.в.	32,29	99,81
738/115	Графітовий мігматит (Теньківська ділянка)	- " -	56,36	8,77	1,61	0	н.в.	32,89	99,63
121/41-1	Графітовий мігматит (Городницька ділянка)	Темно-буре	56,52	8,2	0,47	0,45	0,06	34,37	100,07
121/41-2	Та ж	Те ж	55,05	9,3	0,41	0,48	0,01	34,41	99,66
01-а	Кальцифір (Курчицька структура)	Ясно-жовте	64,8	0,2	0	2	н.в.	33,3	100,3
10	Мрамур (Курчицька структура)	Жовте	64,53	0,17	0	1,88	0	33,51	100,09
11	Та ж	Темно-жовте	64,83	1,12	0	0,12	0	33,55	100,12
302/31	Долерит (дайка)	Те ж	64,03	2,97	0,01	0	н.в.	32,65	99,67
121/90	Пегматит у графітоносних гнейсах (Городницька ділянка)	Буре	57,68	8,49	0,02	0,74	н.в.	32,5	99,43
120/100-1	Хлорит-епідот-альбітовий метасоматит (Городницька ділянка)	Ясно-жовте	66,35	0,8	0	0,96	н.в.	31,07	99,18
120/100-2	Та ж	Жовто-червоне	64,31	1,31	0	0,95	н.в.	33,29	99,8
120/100-3	- " -	Ясно-жовте	65,72	1,36	0,02	0,39	н.в.	32,28	99,77
120/99-1	- " -	Брудно-зелене	65,14	1,58	0,01	0,11	н.в.	33,38	100,22
120/100-4	- " -	Жовто-червоне	63,94	1,62	0,02	1,26	н.в.	32,31	99,15
120/98-2	- " -	Зелене	65,69	1,66	0,02	0,16	н.в.	32,98	100,51
120/101	- " -	Брудно-зелене	64,79	1,82	0	0,16		33,59	100,37
120/99-2	- " -	Медово-жовте	64,41	2,06	0	0,1		33,73	100,31

Продовження табл. 2

Номер проби	Порода, місце відбору	Забарвлення сфалериту	Елементи, мас. %						
			<i>Zn</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>S</i>	Сума
504/19	Квальміт (Лугівський масив)	Темно-буре	62,27	4,5	0,01	0,24	н.в.	32,37	99,39
504/128	Та ж	Буре	60,49	5,04	0	0,16	н.в.	33,52	99,21
2501/33-2	Грейзенізований граніт (Вербинська ділянка)	Брудно-жовте	66,26	1,15	0	0	н.в.	32,56	99,97
2501/33	Та ж	Жовто-червоне	56,24	1,31	0	0,09	н.в.	33,76	100,43
2501/33-1	- " -	Жовте	66,6	1,34	0,01	0	н.в.	32,77	100,71
2501/29	- " -	Червоно-буре	62,18	4,06	0	0	н.в.	33,67	99,33
2501/74	- " -	Буре	60,78	6,07	0,03	0	н.в.	32,46	99,34
1	Флюоритові апокарбонатні грейзени (Кочерівська структура)	Темно-буре	52,2	13,2	0	1,6	н.в.	33,2	100,2
2	Ті ж	Те ж	40,5	26,4	0	0,8	н.в.	32,2	99,9
614/5	Граніт рапаківі (Коростенський плутон)	Буре	63,37	3,01	0,01	0	н.в.	33,07	99,46
615/5	Граніт-порфір II фази, там же	Буре	66,8	0,45	0,01	0,38	н.в.	31,57	99,21
11-17/1	Граніт пержанський касперівмісний	Ясно-жовте	65,9	1,51	0	0,23	н.в.	32,93	100,57
11-17/2	Та ж	Медово-жовте	65,6	1,55	0	0,16	н.в.	32	99,31

Здатність кадмію накопичуватись у пізніх магматичних дериватах, подібно до фтору та інших летких компонентів, зумовили, напевно, широке розповсюдження цього елемента у збагачених фтором метасоматичних утвореннях, які генетично пов'язані з гранітами рапаківі Коростенського плутону, лезниківських і пержанських гранітах, берилієносних метасоматитах, грейзенах тощо. В усіх цих утвореннях звертає на себе увагу подібність шляхів міграції *Cd* і *F*, тоді як шляхи міграції *Cd* і його геохімічного аналога *Zn* можуть розходитись.

Враховуючи величину відношення *Zn/Cd* у сфалериті (табл. 2) і гентгельвіні [4] з Суцано-Пержанської тектонічної зони, можна прогнозувати знахідки власне кадмієвих мінералів у деяких типах метасоматитів, де величина *Zn/Cd* знижується до 1,5.

Висока канцерогенність кадмію, особливості його міграції і характер геохімічних зв'язків *Cd* з *F* і *Zn* зумовлюють необхідність створення екологічної карти кадмієносності північно-західної частини УЩ.

1. *Галий С.А. , Зинченко О.В. , Глухов А.П. и др.* Новый тип полиметаллического оруденения в карбонатных породах докембрия Волынского мегаблока // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1990. № 11.
2. *Макеев А.Б.* Изоморфизм марганца и кадмия в сфалерите. Л., 1985.
3. *Галий С.А., Разумеева Н.Н.* Сфалерит из северо-западной части Украинского щита // Минерал. сб. 1973. № 27, вып. 1.
4. *Металиди С.В., Нечаев С.В.* Сушано-Пержанская зона (геология, минералогия, рудоносность). К., 1983.
5. *Слободской Р.М.* Элементоорганические соединения в магматогенных и рудообразующих процессах // Тр. ИГиГ СО АН СССР. 1981. Вып. 486.

O.V.Zinchenko, S.A.Galiy

**CADMIUM-BEARING OF SPHALERITE FROM
THE NORTH-WESTERN PART OF THE UKRAINIAN SHIELD**

The features of sphalerite chemical composition from mineral complexes of different genetic types have been studied. The relation of accumulation in rocks with *Zn* and *F* concentration is staded.

Стаття надійшла до редколегії 28.06.1993