ISSN 2078-6220. Мінералогічний збірник. 2013. № 63. Випуск 2. С. 64–75
Mineralogical Review. 2013. N 63. Issue 2. P. 64–75

УДК (549.313+549.325.2):552.313:551.78(477-924.52)

ТЕЛУР-БІСМУТОВА І БІСМУТ-МОЛІБДЕНОВА МІНЕРАЛІЗАЦІЯ У ВУЛКАНІТАХ ВИГОРЛАТ-ГУТИНСЬКОГО ПАСМА (ЗАКАРПАТТЯ)

О. Матковський

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Грушевського, 4, 79005 м. Львів, Україна
E-mail: mineral@franko.lviv.ua

Проаналізовано за літературними даними поширення, особливості локалізації, мінеральний склад і нові дані про природу телур-бісмутового і бісмут-молібденового зруденіння. Для нього характерні просторовий зв'язок з екструзивно-інтрузивними утвореннями прижерлової частини полігенних вулканів та парагенезис з боро- і фторовмісними метасоматитами різних фацій. Новітніми дослідженнями з'ясовано, що телуриди бісмуту представлені не верлітом, який не є мінералом, а, головно, цумоїтом і низкою інших мінералів (жозеїтом, пільзенітом, невський-індигодитом, фазами Bi_3Te_2, Bi_2Te та ін.), а молібденіт належить до рідкісного ромбічного політипу 3*R*.

Ключові слова: телур-бісмутова та бісмут-молібденова мінералізація, метасоматити, верліт, молібденіт, бісмутин, цумоїт, пільзеніт, жозеїт, Вигорлат-Гутинське вулканічне пасмо, Закарпаття.

Телур-бісмутова і бісмут-молібденова мінералізації в Українських Карпатах пов'язані з неогеновими вулканітами Вигорлат-Гутинської смуги. За даними В. Науменка зі співавт. [12], для її проявів характерний точний просторовий зв'язок з екструзивно-інтрузивними утвореннями прижерлової частини полігенних вулканів, парагенезис з боро- і фторовмісними метасоматитами ряду кварцит–аргілізит–березит–пропіліт.

Метасоматитам властива чітка метасоматична зональність, яка в узагальненому вигляді виявлена як зміна зверху вниз зони крайнього окварцювання зонами кислотного, а надалі – сублужного метасоматозу. Ці порівняно високотемпературний (200–400 °С) галогенний тип гідротермалітів, що їх розкрито свердловинами на більшості ділянок гідротермально-змінених порід інтрузивно-вулканогенно-купольних структур (Чантош, Новоселиця, Ільківці, Подулки, Синяк, Смерекiв Камінь, Товстий Верх).

Нижче зони монокварцитів і аргілізитів типовим є розвиток зон березитоїдів і гідросерицитових березитів. Сумарна вертикальна потужність цих зон сягає 280–800 м за загальної розкритої потужності змінених порід 400–1 500 м.

Нижче розвинута зона плямистої і білятріщинної пропілітизації (хлорит-епідотові й епідот-актинолітові фації).

Загальною особливістю цих метасоматитів є широкий розвиток у всіх фаціях турмаліну, топазу, рідше флюориту і дюмортьєриту.

Телур-бісмутова мінералізація виявлена в жерлових і біляжерлових зонах вулканів Синяк, Явір, Попричин і Рахманів. У корінному заляганні вона є в районі сіл Ільківці,

© Матковський О., 2013

Подулки і Смерекiв Камінь. Зруденіння локалізоване серед широких полів вторинних кварцитів–березитів–пропілітів, які сформувалися завдяки зміні комплексу субвулканічних порід, представленого андезибазальтами, дацитами, ріолітами, діорит-порфіритами і гранодіоритами, а також горизонтів пірокластичних та ефузивних порід кислого й середнього–основного складу.

Перші узагальнення щодо телур-бісмутової мінералізації в межах Вигорлат-Гутинської смуги наведено в монографіях Е. Лазаренка [5] та Є. Лазаренка зі співавт. [8]. За цими даними, вона представлена верлітом і самородним бісмутом та пов'язана з післявулканічною газово-гідротермальною діяльністю.

Найбільші рудопрояви приурочені до кварц-турмалінових метасоматитів. Їхній зведений розріз на ділянках Ільківці й Подулки (вулкан Синяк) має таку зональність. До глибини 50–70 м у центральній зоні полів метасоматитів розвинуті вторинні кварцити й опалоліти, нерівномірно збагачені гідроксидами, рідше – сульфідами заліза. Часто це тіла турмалінових, дюмортьєритових і топазових кварцитів з домішкою флюориту. З глибиною (до 400–500 м) і в периферійних зонах кварцити змінені фаціями теж фторо- і боровмісних аргілізитів і березитів, представлених кварц-каолінітовими, кварц-каолініт-гідрослюдистими, кварц-карбонат-серицит-гідрослюдистими з хлоритом породами зі значними вкрапленнями піриту, нерідко піротину, прожилками кварц-карбонатного, рідше кварц-гідрослюдистого (з серицитом) або кальцитового складу, подекуди зі сферолітами турмаліну й сульфідами заліза.

З глибиною метасоматичні зміни стають менш інтенсивними і навколотріщинними. Для березитових фацій характерне інтенсивне окварцювання вздовж тріщин, яке супроводжувалось відкладанням карбонату, турмаліну, серициту, рідше – флюориту. Зовнішні частини навколотріщинних облямівок складені монтморилонітизованими породами з домішками сидериту й гідрослюди, постійно наявні пірит, піротин, іноді дрібні зерна сфалериту, галеніту, пластинки верліту.

Найнижча з вивчених зон (500–600 м) представлена тілами метасоматичного калішпат-епідот-хлорит-карбонатного парагенезису, характерного для пропілітів з домішкою турмаліну, рідше – флюориту, у верхній частині якої простежується перехідна до березитів порода з накладеним на пропілітизацію окварцюванням і серицитизацією. Спорадично в цій зоні розвинуті кварц-карбонат-сульфідні прожилки і верліт. У зовнішньому ореолі аргілізованих порід у вигляді суцільних зон або ізольованих ділянок розміщені гідрослюдисто-монтморилонітові метасоматити, які з глибини 150 м переходять у кварц-каолініт-гіпс-ангідритові.

Далі назовні є розрізнені невеликі тіла опалолітів, нижче від яких залягають галуазит-алунітові та мономінеральні алунітові метасоматити.

Свердловинами на ділянці Синяк у жерловій зоні однойменного вулкана на глибині 1,5 км розкрито гідротермально змінені андезибазальти, діоритові порфірити і гранодіорит-порфіри [12]. У верхній частині (до глибини 800 м) породи перетворені в гідросерицитові й серицитові березитоїди хлорит-серицит-карбонат-кварцового складу з рівномірними вкрапленнями сульфідів заліза; породи пронизані мікропрожилками хлорит-карбонатного і кварц-хлорит-карбонатного складу переважно з турмаліном, рідше – флюоритом і піротином.

Нижня частина метасоматичної колонки представлена пропілітизованими (хлорит-епідотова й епідот-актинолітова фації) діорит-порфірами і мікрогранодіоритами, на які

накладені невеликі зони дрібнокристалічних серицит-мусковіт-карбонат-кварцових березитів.

Верліт є переважним рудним мінералом Te-Bi зруденіння. Він трапляється в різних парагенезисах і майже в усіх мінеральних фаціях метасоматичних порід. Окремі його кристали і скупчення досить часто виявляли на стінках незаповнених первинних тріщин у периферійній частині полів кварц-турмалінових порід. Більші концентрації верліту в асоціації з арсенопіритом і незначною кількістю піриту пов'язані з метасоматичними лінзами кварц-турмалінових порід, де вони приурочені до псевдобрекчій дегідратації кременисто-турмалінового складу і, особливо, до їхніх жилоподібних відгалужень від метасоматичних лінз [5].

Е. Лазаренко припускав, що верліт, як арсенопірит і кварц, міг кристалізуватися зі справжніх розчинів, відтиснутих з гелю під час його ущільнення. На користь такого припущення свідчать кристали цих мінералів, розміщені в ізольованих порожнинах.

Значно більші концентрації верліту, які мають площове поширення, виявлені в північній частині урочища Подулки. Тут є найбільше у вулканічній смузі кварц-турмалінове поле, по периферії якого простежують дрібні виходи кварц-турмалінових порід штокверко- або жилоподібної форми. В апікальній частині штокверкоподібного тіла виявлено ореол поширення кременистих жилок і гнізд з верлітом.

Природа цих жилок метасоматична, їх трактують як білятріщинні метасоматичні облямівки, вони є фронтальною зоною турмалінітизації й окварцювання [8]. У кременистих метасоматичних жилках і гніздах постійно трапляються тріщини і псевдобрекчії дегідратації гелю. Вони складені криптокристалічним кварцом з великою кількістю дрібних сферолітів турмаліну або мікроскопічно аморфною речовиною, розкристалізованою лише по периферії багатокутників дегідратації. У порожнинах дегідратації простежено кристали кварцу, що вільно росли, сфероліти верліту, арсенопірит, рідше – пірит.

Автори праці [8] зазначають, що більших концентрацій верліт досягав у метасоматичних лінзах або жилках, матеріал яких пройшов стадію гелів, які, очевидно, утворювалися внаслідок розкладання й метасоматичного заміщення мінералів первинних порід під дією концентрованих кислих розчинів. За межі зони заміщення виносилися луги, лужноземельні елементи, частково залізо і глинозем, а на місці залишався кремнезем у вигляді аморфних гелевих мас. Гелі адсорбували незначну кількість Hg, Te, Bi, S, F та інших елементів. Згодом у процесі ущільнення й дегідратації гелів більша частина адсорбованих компонентів переходила в істинні розчини, які відтискалися в порожнини дегідратації і з яких утворювалися кристали й друзи кварцу, що вільно росли, піриту, верліту й арсенопіриту. Гелі, відповідно, були повністю розкристалізовані в агрегат кварцу, турмаліну, серициту або частково перетворені в міцні мікроскопічні аморфні агрегати з тонкою криптокристалічною облямівкою навколо порожнин. Однак найчастіше кременисті гнізда і жилки складені криптокристалічним кварцом, у якому розсіяно багато дрібних сферолітів турмаліну.

Телур-бісмутова мінералізація, близька за генезисом до описаної вище, виявлена й у зв'язку з іншими мінеральними фаціями [8]. Зокрема, у кварц-топазовій мінеральній фації вона представлена окисненими й напівокисненими кристалами верліту й гідроксидами заліза, які розвинуті в порожнинах дегідратації кременистих жил. Виділення верліту на стінках первинних тріщин фіксували у кварц-топазових і кварц-флюоритових породах. Поодинокі його кристали наявні й у каолініт-дюмортьєритових лінзах.

У зв'язку з монокварцовою мінеральною фацією телур-бісмутову мінералізацію виявлено в борті Подульського потоку в монокварцовій метасоматичній лінзі з тріщинами дегідратації, у яких розвинутий марказит з домішками метацинабариту, верліту й кальциту, а також у південній частині урочища Подулки на глибині 25 м, де наявне окварцювання вздовж тріщин і в порожнинах тріщин траплялися присипки каолініту з гніздовими скупченнями зростків верліту й самородного бісмуту.

Досить своєрідними є прояви Те-Ві мінералізації в урочищі Смерекiв Камінь. Тут відомі великі виходи монокварцитів, повсюди оточені кварц-каолінітовими породами, які змінені зоною монтморилонітизації, що переходить у свіжі породи. Телур-бісмутова мінералізація приурочена до монтморилонітизованих порід. Їх січуть тріщини, у яких розвинуті кірки марказиту й верліту. Породи розбиті тріщинами дегідратації з виділеннями сидериту й марказиту. Місцями по тріщинах наявні пластинки верліту, а в породах – його правильні метаколоїдні виділення сферичної форми.

Верліт виявлено також в опалолітових і алунітизованих породах. Зокрема, у південній частині урочища Подулки в дацитових туфах, заміщених галуазитом і алунітом, відшукали невеликі зони дроблення, на стінках тріщин яких близько до поверхні розвивалися кірочки мельниковіту й луски верліту, а також рідкісні зерна самородного бісмуту й кіноварі. У свердловині на глибині 80 м виявлено аналогічну зону в алунітизованих породах: на стінках тріщин наявний галуазит з кірочками верліту й марказиту, а також вкраплення цих мінералів у вмісних породах.

На підставі наведеного вище розмаїття мінеральних парагенезисів автори [8] дійшли висновку, що телур і бісмут надходили з глибини впродовж майже всієї післявулканічної газово-гідротермальної діяльності, їхня мінералізація відбувалася в різних середовищах. У глибинних зонах верліт кристалізувався з явно лужних розчинів, про що свідчить його парагенезис з піротином, кальцитом, хлоритом. За близькоповерхневих умов розчини, з яких утворювався верліт, інколи також мали лужний характер. Зокрема, з ними пов'язують появу верліту в зоні монтморилонітизації. Адже, за даними С. Набока [11], у районах активного вулканізму монтморилонітизація відбувалася зі слабколужних (pH – до 8) натрієво-хлоридних розчинів. Водночас верліт трапляється в парагенезисі з марказитом, самородним бісмутом і каолінітом у монокварцитах або в парагенезисі марказит–метацинабарит–верліт у монокварцових метасоматичних лінзах.

Разом з марказитом верліт наявний в алунітизованих породах. Алуніт, згідно з С. Набоком, утворюється під дією концентрованих сульфатно-амонійно-кальцієво-магнієвих кислих розчинів (pH – близько 15).

Часто верліт формує поодинокі пластинки або їхні скупчення на стінках первинних тріщин, по яких циркулювали метаморфізувальні розчини. У цьому випадку допускають можливість його кристалізації з істинних розчинів.

Аномальні концентрації та знахідки верліту й інших мінералів Ві й Те виявлені на ділянках розвитку молібденової мінералізації, з якою телур-бісмутове зруденіння, очевидно, утворює єдину рудну асоціацію, тобто формує **бісмут-молібденове зруденіння**, представлене двома рудопроявами на ділянках Смерекiв Камінь і Товстий Верх, розташованими у вулканічних товщах верхньогутинської підсвіти й бужорської світи [12].

Молібденову мінералізацію в межах Вигорлат-Гутинського пасма відшукали під час розшукових робіт геологи Закарпатської геологорозвідувальної експедиції. Разом з кримськими науковцями вони з'ясували, що мінералізація представлена скупченнями молібденіту в асоціації з кварцом, фторовмісними мінералами і слюдами в інтенсивно

змінених породах вулканічних центрів [13]. На одній з ділянок Є. Спіридонов та І. Галахов уперше виявили відособлення молібденіту, приурочені головно до розкритого свердловиною контакту дацитів і гідротермально змінених ефузивів. Тут молібденіт пов'язаний з прожилками кварцу або більш-менш розсіяний у змінених породах. Він представлений порівняно великими шестикутними лусками або тонкорозсіяними виділеннями, які часто асоціюють з піритом і флюоритом. Наявні прожилки, у яких молібденіт розміщений у зовнішній частині, що прилягає до вмісної породи, а флюорит і пірит виповнюють центральну зону. Автори [13] зазначають, що в деяких ділянках разом з молібденом визначено суттєвий вміст бісмуту й інших металів. Навколорудні зміни виявилися в утворенні гідрослюди, каолініту й зуніїту, подекуди серициту.

З'ясований характер мінералізації дав підстави припускати дію на породи слабкокислих розчинів, пересичених SiO_2, K, S, Mo, CO_2, F, і те, що різні компоненти могли транспортуватись різними порціями гідротерм.

Рудопрояв ділянки Товстий Верх розміщений у центральній частині Шолеської вулканічної структури. Тут метасоматити, геохімічні аномалії та зруденіння безпосередньо пов'язані з однойменною інтрузивно-вулканокупольною спорудою, що утворилася в біляжерловій частині полігенного вулкана. Центром цієї споруди є трубоподібне тіло еруптивних брекчій (або кальдера-кратер розміром 0,9 × 1,2 км) змішаного складу, пронизаних системою дайок і штоків андезидацитів, які з'єднані на глибині 300–500 м.

Тіло експлозивних брекчій і прилеглі породи зазнавали гідротермальних перетворень, яке охопило площу 3,0 × 1,5 км. Унаслідок цих перетворень сформувалася досить чітка горизонтальна й вертикальна фаціальна метасоматична зональність, яку детально схарактеризували В. Науменко зі співавт. [12].

Латеральний ряд представлений ядром топазо- і турмаліновмісних кварцитів і кварцових аргілізитів, а периферія – суттєво аргілізитовими породами.

Вертикальна колонка охоплює (зверху вниз): 0–150 м – кварцити; 100–300 м – кварцові аргілізити, які містять у різній кількості гідрослюду й дикіт і нижче переходять (інтервал 240–380 м) у кварц-карбонат-гідрослюдисті березитоїди, іноді з кварц-кальцитовими прожилками, гніздами дрібнозернистого кварцу з ромбиками адуляру й лусками біотиту, а також скупченнями турмаліну. Повсюди ці породи піритизовані, у периферійній частині поля пірит утворює "чохол", який містить до 30 % мінералу.

На всі фації метасоматитів накладені білятріщинні зони кременисто-дикітового заміщення, кварцові, кварц-карбонатні, кварц-карбонат-флюоритові, кварц-карбонат-сульфідні, гідрослюдисті, анкеритові, доломітові та найпізніші піритові прожилки.

Молібденова мінералізація, приурочена до контактових зон дайок і штоків, накладена на топазовмісні гідрослюдисті березитоподібні метасоматити. Вона утворює вкраплені і прожилково-вкраплені тіла, а на глибині понад 350 м – штокверк. Молібденіт розвинутий у вигляді прожилків і дрібних шкаралупчастих виділень, трапляється в кварц-карбонатних прожилках разом з галенітом і сфалеритом. В асоціації з ним зафіксовано пірит, арсенопірит, бісмутин, флюорит. Бісмутова мінералізація (бісмутин?) утворює рідкісні гнізда й тонкі розпорошені вкраплення у кварцитах і кварцових аргілізитах зон екзоконтакту штоків андезидацитів.

За комплексом геолого-геохімічних ознак автори [12] трактують рудопрояв Товстий Верх як надрудну зону молібденіт-кварцового штокверку і класифікують його як молібден-порфірове молібденіт-гумбеїтове зруденіння в поєднанні з березит-грейзеновим молібден-вольфрамовим.

Уперше молібденіт з рудопрояву Товстий Верх (свердловина 351, пробурена в центральній частині однойменної вершинної кальдери) детально дослідили І. Квасниця і Т. Шем'якіна [2]. Вихідні породи – андезибазальтові туфи (до глибини 37,8 м), субвулканічні андезибазальтові порфірити (до 285,5 м), двопіроксенові діорит-порфірити (до 360 м), кварцові діорит-порфірити та їхні автобрекчії (до 722 м). Метасоматична колонка (у свердловині) представлена продуктами трьох стадій гідротермального процесу: ранньої пропілітизації, середньої біотитизації і калішпатизації, кінцевої аргілітизації й березитизації.

Візуально молібденіт визначено в інтервалі 463–473 м у карбонатному прожилку й у вигляді гнізд в інтенсивно зміненій породі. Він утворює рідкісні нерівномірно розподілені вкраплення в асоціації з кальцитом, піритом і галенітом. Вмісна порода представлена аргілізитом, складеним кварц-гідрослюдисто-монтморилонітовим агрегатом з карбонатом, який утворює гнізда і прожилки. У них зафіксовано незначну кількість калієвого польового шпату, каолініту, серициту, топазу, лейкоксену й циркону.

Молібденіт утворює шестикутні пластинки та їхні зростки. Характерними є грубошаруваті скульптури – сходинки росту вздовж [0001]. Зрідка наявні шестикутні фігури росту з плоскою тонкошаруватою поверхнею та східчастим мікрорельєфом торців. Зменшення товщини шарів росту засвідчує зміну умов під час формування кристалів, зниження швидкості кристалізації, поступове повільне зниження температури й тиску. Молібденіт належить до рідкісного ромбічного політипу 3*R*. Він тісно асоціює з кальцитом і піритом, причому в тріщинах і порожнинах кристали піриту часто наростають на ксеноморфний кальцит. Ця асоціація належить до порівняно низькотемпературних гідротермальних утворень. Температурний режим кристалізації молібденіту, за даними [2], імовірно, мав межі, дещо нижчі, ніж температурні умови інтенсивної кристалізації кальциту.

За результатами гомогенізації первинно-вторинних газово-рідких включень початкову температуру кристалізації кальциту оцінено у 275–240 °С, а кінцеву – у 160 °С. У складі флюїду виявлені хлор-іон та хлор-іон разом з вуглеводнями. У газовій фазі включень наявні, мл/кг: CO_2 – 71,28–77,00; CO – 7,90–8,53; H_2S – 5,50–7,25; N_2 – 2,30–2,13, а також CH_4 і C_2H_6.

Дані мікрокристаломорфологічних досліджень молібденіту свідчать про можливі два етапи його утворення. На першому етапі (за порівняно вищої температури і значного пересичення розчину) формувалися великі грані, геометрично гірше оформлені мікроскульптури, на другому (за умов зменшення пересичення) – тонкий чітко геометричний мікрорельєф [2].

Рудопрояв Смереків Камінь приурочений до інтрузивно-вулканокупольної структури Явір. За даними розшукових робіт, ореоли ендогенних геохімічних аномалій гідротермально змінених порід і прояви рудної мінералізації майже повністю вписуються в контур субвулканічного інтрузиву.

По його породах різного складу (від базальтів і андезибазальтів до ріодацитів) і форми (дайки, штокоподібні тіла) розвинуте поле гідротермалітів, у якому простежено чітку тенденцію до утворення концентричної фаціальної зональності щодо двох центрів, фіксованих тілами вторинних монокварцитів [12].

У периферійній частині ділянок розвинуті кварц-аргілізитові, аргілізитові фації та фації слабкої пропілітизації.

У свердловині, якою, імовірно, розкрито похиле тіло монокварцитів з оксидами й гідроксидами заліза, глибше 100 м виявлено такий розріз змінених середньо-основних вулканітів:

100–200 м – інтенсивно піритизовані гідрослюдисто-аргілізитові породи, складені монтморилонітом, каолінітом, кварцом, гідрослюдою, зрідка хлоритом, містять малопотужні лінзи залізного колчедану;

200–300 м – гідрослюдисто-кварцові з монтморилонітом і каолінітом рівномірно піритизовані породи з лінзами залізного колчедану;

350–500 м – кварц-гідрослюдисті з монтморилонітом і каолінітом рівномірно піритизовані березитоподібні породи з лінзами залізного колчедану та карбонатними прожилками;

з 500 м і глибше – пропілітизовані (калішпат-хлорит-карбонатного заміщення) порфірити з карбонатними прожилками і проявами піритизації.

На зазначені метасоматичні фації накладений білятріщинний метасоматоз, пов'язаний з розвитком карбонатних, кварц-карбонатних, гідрослюдисто-карбонатних, гіпсоангідритових прожилків і зон окварцювання. Кварцові й аргілізитові метасоматити часто є топазовмісними.

Бісмут-молібденова мінералізація на досліджуваному рудопрояві розвинута в центральних кварцитових і кварц-аргілізитових ядрах метасоматичних полів. Вона представлена верлітом, тетрадимітом, бісмутином (?), молібденітом. Комплексна геохімічна аномалія фіксує нерудні горизонти і відображає поліформаційний характер зруденіння, яке належить до сульфідно-бісмутової кварцитової і (мідь, вольфрам) молібденіт-гідрослюдистої, частково кіноварної формацій [12].

З огляду на геолого-геохімічну ситуацію і широкий розвиток топазовмісних метасоматитів на ділянці Смереків Камінь, автори [12] передбачили можливий розвиток на глибині рудоносного порфірового інтрузиву, оточеного штокверком молібденових руд (тип Юред–Гендерсон). Зроблено висновок, що прояви Te-Bi та Bi-Mo мінералізації, які супроводжуються загалом однотипними за набором елементами ендогенних геохімічних аномалій (Sn, Mo, Bi, Hg, As, Cu та ін.) і метасоматитами, характеризують Вигорлат-Гутинську смугу як зону комплексного Hg-Bi-Mo (Mo-W) зруденіння.

Останнім десятиліттям Te-Bi мінералізацію Закарпаття досить детально вивчав В. Мельников. Ці дослідження були пов'язані з виконанням проекту (грант UK-231/2009) міжнародної співпраці між Інститутом геохімії, мінералогії та рудоутворення імені академіка М. П. Семененка НАН України і Геологічним інститутом Словацької академії наук "Порівняльний мінералого-геохімічний аналіз Au-Ag-Bi-Te-Se неовулканітової мінералізації України і Словаччини (Карпатський регіон)". Результати спільних досліджень узагальнені у двох публікаціях на сторінках "Мінералогічного журналу" [18, 19]. У праці [18] наведено дані про поширення, геологічну позицію та мінеральні асоціації Bi-Te-Se-S мінералізації в Словацьких та Українських Карпатах. Праця [19] присвячена кристалохімії та генезису Bi-телуридів. Зокрема, схарактеризовано особливості цієї мінералізації в метасоматитах Закарпаття, розвинутих по неогенових вулканітах Вигорлат-Гутинського пасма (рудопрояви Подулки, Ільківці, Смереків Камінь).

Автори зазначили, що перші дослідження бісмутових телуридів Закарпаття виконали Є. Куковський і Е. Лазаренко [4] та В. Лесняк і Я. Гіллер [7]. Бісмутовий телурид уважали мінералом *верлітом*. Саме під цією назвою він фігурує в нашій публікації та працях [5, 8–10]. Тут також описано вперше виявлений у Закарпатті цумоїт, який визначили у

двох музейних взірцях з району Ільківці–Подулки. Результати досліджень наведено в статті Є. Зав'ялова, В. Бегізова та В. Степанова "Переопределение верлита, первая находка цумоита в СССР" [1].

Перший взірець – з Мінералогічного музею Інституту мінералогії, геохімії і кристалохімії рідкісних елементів (м. Москва) – представлений листочками розміром до 1 мм. Його зачислено до верліту за такими показниками: вміст Bi становить 67,6 %, вміст Te – 24,2 %; параметри елементарної комірки – a = 0,4437 нм, c = 4,198 нм, V = 0,71515 нм^3; обчислена густина – 8,38 г/см^3.

Другий взірець – з Мінералогічного музею Львівського університету (№ 10 996) – представлений більшими листочками – до 4 мм. Його описано як першу знахідку цумоїту в СРСР за такими показниками: Bi – 60,2 %, Te – 41,1 %; параметри елементарної комірки – a = 0,4421 нм, c = 2,406 нм, V = 0,40724 нм^3; обчислена густина – 8,12 г/см^3.

У довіднику "Минералы Украины" [10] в описі цумоїту зазначено, що монокристальні пластинки *верліту* – це зростки цумоїту і фаз Bi_3Te_3 та Bi_4Te_3 (пільзеніт).

Однак нині з'ясовано, що верліту притаманна багатофазова природа. Тому термін *верліт* використовують як загальний для шаруватих бісмутових телуридів. Саме так його трактовано у "Мінералогічному словнику" Є. Лазаренка і О. Винар [6]: "Не вивчений. Рідкісний".

У "Минералогических таблицах" Х. Штрунца [16] верліт уважають зайвою назвою, її змінено на пільзеніт.

Згідно з "Минералогическим словарём" Г. Штрюбеля та З. Циммера [17], верліт – синонім пільзеніту.

У "Минералогическом справочнике" Є. Семьонова [15] верліт як мінерал узагалі не згадують.

У "Минералогическом словаре" В. Кривовичева [3] верліт уважають сумішшю пільзеніту й геситу.

Новітні дослідження засвідчили [18, 18], що телур-бісмутова мінералізація в Українських Карпатах є досить різноманітною і навіть дещо відмінною за мінеральним складом на окремих рудопроявах (див. таблицю).

На рудопрояві Подулки Te-Bi мінералізація розвинута серед кварц-турмалінових "штокверків" у каолініт-гідрослюдистих і кварц-топаз-монтморилонітових метасоматитах і представлена трьома мінералами: цумоїтом, Ag-цумоїтом і пільзенітом.

На рудопрояві Ільківці вона пов'язана з гідрослюдисто-монтморилонітовими метасоматитами і представлена пільзенітом, цумоїтом, самородним бісмутом і фазою Bi_2Te, яка перебуває в епітаксійному зрощенні з пільзенітом.

Найрізноманітнішою телур-бісмутова мінералізація виявилась на рудопрояві Смерeків Камінь, де вона приурочена до гідрослюдисто-монтморилонітових метасоматитів з лінзами вторинних кварцитів. Тут виявлено бісмутиніт, цумоїт змінного складу і пільзеніт. У глобулах самородного бісмуту визначено Se-жозеїт, Se-цумоїт, Te-бісмутит, фазу BiSeS (проміжну між невським та індигодитом) і фази від $Bi_3Te_{1,5}S_{0,5}$ до $Bi_2TeSe_{0,5}S_{0,5}$.

Майже на всіх рудопроявах переважає цумоїт.

Генезис телуридів бісмуту визначено [19] за результатами вимірювання температури гомогенізації включень у кварці із зони турмалінізації, які наведено в монографії В. Соболєва зі співавт. [14]. Зазначено, що до 250 °C гомогенізації включень не було і за цієї температури вони вибухали. Звідси випливає, що температура утворення кварц-турмалінових порід перевищувала 250 °C.

Кристалохімічна характеристика мінералів телуру й бісмуту, за [19]

A_mX_n	Мінерали	Формула	Місцезнаходження
A_2X_3	Бісмутит	$Bi_{2,06}(S_{2,39}Te_{0,51}Se_{0,04})_{2,94}$	Смереків Камінь
AX	Невськіт-індигодит	$Bi_{1,05}(Se_{0,40}S_{0,37}Te_{0,18})_{0,95}$	
	Se-цумоїт	$Bi_{1,07}(Te_{0,51}Se_{0,26}S_{0,16})_{0,93}$ $Bi_{1,09}(Te_{0,54}Se_{0,22}S_{0,16})_{0,92}$ $Bi_{1,08}(Te_{0,72}Se_{0,17}S_{0,03})_{0,92}$	
	Цумоїт	$(Bi_{0,920}Ag_{0,050})_{0,970}Te_{1,034}$ $(Bi_{0,85}Ag_{0,18})_{1,03}Te_{0,97}$ $Bi_{0,96}Te_{1,04}$ $Bi_{3,00}Te_{0,92}$	Подулки, Ільківці
A_4X_3	Жозеїт-А	$Bi_{4,01}(S_{2,03}Te_{0,86}Se_{0,10})_{3,00}$ $Bi_{4,04}(S_{1,86}Te_{0,85}Se_{0,22})_{2,93}$ $Bi_{4,00}(S_{1,78}Te_{1,01}Se_{0,21})_{3,00}$ $Bi_{4,09}(Te_{1,30}Se_{0,83}S_{0,78})_{2,91}$	Смереків Камінь
	Жозеїт-В	$Bi_{4,04}(Te_{1,81}S_{0,58}Se_{0,57})_{2,96}$ $Bi_{4,05}(Te_{1,75}S_{0,65}Se_{0,55})_{2,95}$	
	Пільзеніт	$(Bi_{3,80}Ag_{0,10})_{3,90}Te_{3,06}$ $Bi_{3,96}(Te_{2,91}(Se, S)_{0,15})_{3,06}$	Подулки, Ільківці
A_3X_2	Фаза Bi_3Te_2	$Bi_{2,98}(Te_{0,84}S_{0,63}Se_{0,55})_{2,02}$ $Bi_{2,93}(Te_{1,20}S_{0,67}Se_{0,11})_{2,07}$ $Bi_{2,99}(Te_{1,51}S_{0,50})_{2,01}$ $Bi_{3,02}(Te_{1,47}S_{0,50})_{1,97}$	Смереків Камінь
A_2X	Фаза Bi_2Te	$Bi_{1,92}(S_{0,57}Te_{0,51})_{1,08}$ Bi_2Te	Ільківці

На підставі цих даних зроблено висновок, що температура кристалізації головного телуриду бісмуту – цумоїту – була також високою і що він утворювався на стадії, яка передувала метасоматичним змінам порід по тріщинах в асоціації з піритом і арсенопіритом.

Тріщини відігравали роль трубопроводів для флюїду, насиченого газами, що привело до метасоматичних змін. Тому припускають, що телуриди бісмуту кристалізувалися в діапазоні між середньою (350–300 °С) і низькою (150–100 °С) температурою [19].

Отже, телур-бісмутова і бісмут-молібденова мінералізація у вулканітах Вигорлат-Гутинського пасма просторово пов'язана з екструзивно-інтрузивними утвореннями прижерлової частини полігенних вулканів. Для неї характерний парагенезис з боро- і фторовмісними метасоматитами різних фацій.

Новітніми дослідженнями з'ясовано, що телуриди бісмуту представлені не верлітом, який не є мінералом, а, головно, цумоїтом і низкою інших мінералів та мінеральних фаз – жозеїтом, пільзенітом, невськіт-індигодитом, фазами Bi_3Te_2, Bi_2Te та ін.

Молібденіт належить до рідкісного різновиду – політипу 3*R*.

Генезис і формаційна належність телур-бісмутового та бісмут-молібденового зруденіння, як і його перспективи, вивчені недостатньо і потребують подальших спеціальних досліджень.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Завьялов Е. Н. Переопределение верлита, первая находка цумоита в СССР / Е. Н. Завьялов, В. Д. Бегизов, В. И. Степанов // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. – 1978. – Ч. 107, вып. 5. – С. 544–553.
2. Квасниця І. В. Молібденіт із метасоматитів рудопрояву Товстий Верх (Вигорлат-Гутинське пасмо, Закарпаття) / І. В. Квасниця, Т. І. Шем'якіна // Зап. Укр. мінерал. т-ва. – 2012. – Т. 9. – С. 78–84.
3. Кривовичев В. Г. Минералогический словарь / В. Г. Кривовичев. – СПб. : Изд-во СПб. ун-та, 2008. – 556 с.
4. Куковський Є. Г. Верліт з Закарпаття / Є. Г. Куковський, Є. К. Лазаренко // Геол. журн. – 1997. – Т. 19, вип. 4. – С. 91–92.
5. Лазаренко Е. О. Метасоматичні утворення у вулканічних породах Закарпаття / Е. О. Лазаренко. – Львів : Вид-во Львів. ун-ту, 1960. – 140 с.
6. Лазаренко Є. К. Мінералогічний словник / Є. К. Лазаренко, О. М. Винар. – К. : Наук. думка, 1975. – 614 с.
7. Лесняк В. Ф. Верлит и самородный висмут из Закарпатья / В. Ф. Лесняк, Я. Л. Гиллер // Минерал. сб. – 1959. – № 13. – С. 235–245.
8. Минералогия Закарпатья / Е. К. Лазаренко, Э. А. Лазаренко, Э. К. Барышников, О. А. Малыгина. – Львов : Изд-во Львов. ун-та, 1963. – 614 с.
9. Минералы Украинских Карпат. Простые вещества, теллуриды и сульфиды / [Отв. ред. Н. П. Щербак]. – Киев : Наук. думка, 1990. – 152 с.
10. Минералы Украины : [Краткий справочник] / [Н. П. Щербак, В. И. Павлишин, А. Л. Литвин и др.]. – Киев : Наук. думка, 1990. – 408 с.
11. Набоко С. И. Вулканические эксгаляции и продукты их реакций / С. И. Набоко. – М. : Изд-во АН СССР, 1959.
12. Науменко В. В. Вулканогенное рудообразование в Паннонском срединном массиве / В. В. Науменко, А. Ф. Гончарук, Ю. М. Коптюх. – Киев : Наук. думка, 1986. – 128 с.
13. Новые данные о металлогении Восточных Карпат / В. В. Черницын, С. И. Кирикилица, Е. Д. Спиридонов [и др.] // Докл. АН СССР. – 1978. – № 4. – С. 909–910.
14. Петрография неогеновых вулканитов и гипабиссальных пород Советских Карпат / [В. С. Соболев, В. П. Костюк, А. П. Бобриевич и др.]. – Киев : Изд-во АН УССР, 1955. – 247 с.
15. Семенов Е. И. Минералогический справочник / Е. И. Семенов. – М. : ГОС, 2002. – 214 с.
16. Штрунц Х. Минералогические таблицы / Х. Штрунц. – М. : ГНТИ литературы по горному делу, 1962. – 352 с.
17. Штрюбель Г. Минералогический словарь / Г. Штрюбель, В. Х. Циммер. – М. : Недра, 1987. – 494 с.
18. Comparative study of Bi-Te-Se-S mineralizations in Slovak Republic and Transcarpathian region of Ukraine. Pt. 1. Localities, geological situation and mineral associations / V. Melnikov, S. Yeleň, S. Bondarenko [et. al.] // Mineral. Journ. (Ukraine). – 2009. – Vol. 31. N 4. – P. 38–48.
19. Comparative study of Bi-Te-Se-S mineralizations in Slovak Republic and Transcarpathian region of Ukraine. Pt. 2. Crystal chemistry and genesis of layered Bi-tellurides / V. Mel-

nikov, S. Yeleň, S. Bondarenko [et. al.] // Mineral. Journ. (Ukraine). – 2010. – Vol. 32, N 1. – P. 38–44.

Стаття: надійшла до редакції 12.11.2013
прийнята до друку 29.11.2013

TELLURIUM-BISMUTH AND BISMUTH-MOLYBDENUM MINERALIZATION IN VOLCANOGENIC ROCKS OF VYHORLAT-HUTYNSKE RIDGE (TRANSCARPATHIANS)

O. Matkovskyi

Ivan Franko National University of Lviv,
4, Hrushevskyi St., 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: mineral@franko.lviv.ua

The distribution, features of localization, mineral composition and new information about genesis of tellurium-bismuth and bismuth-molybdenum mineralization have been analysed on the base of published data. The spatial connection with extrusive-intrusive formations of poligenic volcanoes is characteristic for it, as well as the paragenesis with B- and F-containing metasomatites of different facies. The newest researches show, that bismuth tellurides are presented not by wehrlite, which is not a mineral, but, mainly, by tsumoite and the other minerals (joseite, pilsenite, nevskite, phases of Bi_3Te_2, Bi_2Te etc.), and molybdenite belongs to the rare variety of polytype 3*R*.

Key words: tellurium-bismuth and bismuth-molybdenum mineralization, metasomatites, wehrlite, molybdenite, bismuthine, tsumoite, pilsenite, joseite, Vyhorlat-Hutynske volcanic ridge, Transcarpathians.

ТЕЛЛУР-ВИСМУТОВАЯ И ВИСМУТ-МОЛИБДЕНОВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ВУЛКАНИТАХ ВЫГОРЛАТ-ГУТИНСКОЙ ГРЯДЫ (ЗАКАРПАТЬЕ)

О. Матковский

Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Грушевского, 4, 79005 г. Львов, Украина
E-mail: mineral@franko.lviv.ua

По литературным данным проанализировано распространение, особенности локализации, минеральный состав и новые данные о природе теллур-висмутового и висмут-молибденового оруденения. Отмечено, что для него характерна пространственная связь с экструзивно-интрузивными образованиями прижерловой части полигенных вулканов, параге-

незис с бор- и фторсодержащими метасоматитами различных фаций. Новейшими исследованиями установлено, что теллуриды висмута представлены не верлитом, который не является минералом, а, в основном, цумоитом и рядом других минералов (жозеитом, пильзенитом, невскит-индигодитом, фазами Bi_3Te_2, Bi_2Te и др.), а молибденит относится к редкой разновидности политипа 3*R*.

Ключевые слова: теллур-висмутовая и висмут-молибденовая минерализация, метасоматиты, верлит, молибденит, висмутин, цумоит, пильзенит, жозеит, Выгорлат-Гутинская вулканическая гряда, Закарпатье.