ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Երկրաբ. և աշխարհագր. գիտ. XIV, № 1, 1961 Геологич. и географич науки

ГЕОХИМИЯ

А. С. ФАРАМАЗЯН

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕНИЯ В РУДАХ КАДЖАРАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В последнее время в литературе появляется все больше статей, где приводятся сведения о закономерностях распределения рения в молибденитах и некоторых других сульфидах в различных типах месторождений [4, 11]. В связи с этим автор считает необходимым опубликовать накопленный большой фактический материал, освещающий некоторые черты геохимии рения на Каджаранском медно-молибденовом месторождении.

При исследовании мы пользовались в основном мономинеральными пробами молибденита и некоторых других сульфидов, отобранными с помощью бинокулярного микроскопа и лабораторной флотацией руд с получением различных продуктов. Кроме того, для сравнения данных по мономинеральным пробам исследовались также молибденовые концентраты Каджаранского медно-молибденового комбината. Во всех пробах параллельно с определением содержания рения определялись также основные компоненты (Mo, Cu, Fe, S). Необходимость определения последних вызывается тем, что, как правило, отбор достаточно чистых мономинеральных проб не представляется возможным из-за тесных срастаний различных минералов между собой. После определения основных компонентов проба пересчитывалась на теоретический состав минерала-носителя. Обычно в анализируемых мономинеральных пробах количество молибденита составляло 98—100%, халькопирита — 90—95%, сросшихся с кварцем. Кроме того, из порошков проб и концентратов изготовлялись полированные шлифы, данные исследования которых также учитывались наряду с химическими и спектральными анализами.

Определение рения производилось колориметрически по окраске его роданидного комплекса с предварительным отделением молибдена нитратом одновалентной ртути или аскорбиновой кислотой [12]. Чувствительность метода 0,10 $\gamma/мл$, точность $\pm 10\%$. При анализах бедных рением проб применялся метод больших навесок*.

Геологическое строение Каджаранского медно-молибденового месторождения

Каджаранское медно-молибденовое месторождение расположено в южной части Армянской ССР. В геологическом строении месторождения

* Все химические анализы по определению рения были произведены в химической лаборатории редких элементов ИГН АН Армянской ССР химиками-аналитиками Л. Г. Мушегян и Н. А. Элиазян под руководством проф. В. М. Тараян.

принимают участие вулканогенно-осадочные породы нижнего эоцена и прорывающие их гранитоиды — монцониты и порфировидные гранодиориты Мегринского плутона. Контакт между гранодиоритами и монцонитами представлен региональным Дебаклинским разломом, являющимся основной контролирующей структурой Каджаранского и других месторождений района [8].

Промышленное оруденение приурочено исключительно к породам монцонитового ряда. Кроме отмеченных выше пород, в строении месторождения широкое развитие имеют жильные породы, возраст которых дорудный.

Морфологически оруденение представлено, главным образом, прожилково-вкрапленным типом руд, подчиненное значение имеет жильный тип. Первый представлен густой сетью маломощных (до 1—2 *см*) кварцево-сульфидных прожилков, обычно приуроченных к зонам сильно гидротермально измененных (окварцованных, серицитизированных) вмещающих монцонитов. Жильный тип представлен мощными (до 4—5 *м* и более) жилами, в основном кварц-молибденитового состава с весьма богатым содержанием в них молибдена.

Детальное изучение показало, что формирование руд месторождения происходило в ряд стадий минерализации, широкое развитие которых наблюдается на Центральном участке месторождения [5]. Промышленную ценность представляют кварц-молибденитовая, кварц-халькопирит-молибденитовая и кварц-халькопиритовая стадии минерализации, отложение которых происходило в указанной последовательности. Совместно с жильным, прожилково-вкрапленное оруденение образует своеобразный тип медно-молибденовых руд, относимых к высоко-среднетемпературным образованиям умеренных глубин [6]. Промышленные минералы руд — молибденит и халькопирит — встречаются в том или ином количестве почти во всех рудоносных стадиях минерализации.

Распределение рения исследовалось, в основном, в молибденитах. Последний на месторождении является широко распространенным минералом и наблюадется в виде крупных выделений пластинчатых агрегатов, состоящих из отдельных зерен величиной от 0,01 до 1—2 *мм*, реже в виде крупных вытянутых пластинок или боченковидных кристаллов размерами в 2—3 *см*. Крупночешуйчатые разности обычно распространены в мощных кварцевых жилах, хотя нередко встречаются и в прожилковых рудах, часто заполняя прожилок от стенки до стенки. В жилах или прожилках незатронутых поздними тектоническими подвижками пластинки молибденита, как правило, располагаются перпендикулярно зальбандам. Наиболее характерными минерлами, ассоциирующими с молибденитом являются кварц, халькопирит и реже — пирит.

Возрастные взаимоотношения молибденита с другими сопровождающими сульфидами во всех стадиях минерализации указывают на более раннее его выделение из гидротермальных растворов. Обычно молибденит выпадает после пирита, но раньше других сульфидов (халькопирита, сфалерита, галенита и др.).

По мере развития гидротермальных процессов вынос молибдена рудоносными растворами постепенно повышается, достигает максимума в кварц-молибденитовую стадию, а затем в последующих стадиях падает, достигая минимума в кварц-сфалерит-галенитовую стадию.

Приближенный подсчет баланса молибдена в смешанных рудах месторождения показал, что около 70% молибдена приходится на кварц-молибденитовую стадию минерализации, 15% на кварц-халькопирит-молибденитовую и 15% на прочие стадии минерализации с преимущественным развитием (до 10%) в кварц-халькопиритовую стадию минерализации.

Рений в молибденитах месторождения

С целью изучения закономерностей распределения рения в молибденитах месторождения, мономинеральные пробы отбирались из разных участков, горизонтов и образований различных стадий минерализации. Результаты химических анализов по содержанию рения в молибденитах, пересчитанные на молекулярное количество MoS_2 (Mo=60%, S=40%), приведены в табл. 1, по данным которой были расчитаны средние содержания

Таблица 1

Результаты определения рения в молибденитах Каджаранского месторождения

Стадии минерализации, тип оруденения, величина зерен молибденита* и место взятия образца	Содержание $Re \cdot 10^{-2}$ % %	Отношение Mo : Re
1	2	3
I. Кварц-магнетитовая, жильный тип		
Мелкочешуйчатый, карьер, уступ 20	2,6	2300:1
Мелкочешуйчатый, участок Кармир-кар	3,0	2000:1
II. Кварц-полевошпатовая, прожилковый тип		
Крупночешуйчатый, участок Давачи, шт. 41	3,4	1750:1
" " " "	4,3	1390:1
" карьер, уступ 35	3,6	1660:1
" шт. 38	4,1	1460:1
III. Кварц-молибденитовая А. Жильный тип		
Крупночешуйчатый (жила 6), шт. 32, вост. фланг	3,5	1710:1
" " " зап. фланг	4,2	1420:1
" " шт. 36, вост. фланг	3,3	1820:1
" " " " "	2,7	2220:1
" " " зап. фланг	2,8	2140:1
" " " " "	3,6	1660:1
" " " " "	3,2	1870:1
" (жила 5), шт. 38, вост. фланг	4,7	1270:1
" " " " "	3,0	2000:1
" " " зап. фланг	4,9	1220:1

* Разделение молибденитов по размерам зерен произведено в следующих порядках величин: крупночешуйчатые с размерами более 3—4 *мм*, мелкочешуйчатые — менее 1 *мм* и среднечешуйчатые — в пределах 1—3 *мм*.

Продолжение табл. 1

1	2	3
Б. Прожилковый тип		
Крупночешуйчатый карьер, уступ 35	4,7	1270:1
» » »	3,7	1620:1
» шт. 1, штр. 2	2,9	2060:1
» карьер, уступ 20	3,9	1530:1
» шт. 36	4,9	1220:1
» шт. 38	3,3	1820:1
» »	3,3	1820:1
» шт. „Капитальная"	3,1	1930:1
» »	2,7	2220:1
» »	4,2	1420:1
» »	3,1	1930:1
Среднечешуйчатый, шт 1, штр. 2	2,6	2300:1
» шт. 1, штр. 14	3,3	1820:1
» шт. 1, штр. 7	3,1	1930:1
» шт. 32	3,0	2000:1
» »	3,8	1570:1
» шт. 36	4,2	1420:1
» »	3,2	1870:1
» участок Кармир-кар	3,3	1820:1
Мелкочешуйчатый, карьер, уступ 35	2,1	2860:1
» » уступ 20	2,0	3000:1
» шт. 1, Обх. штрек	1,9	3150:1
» » Пром. штрек	2,9	2060:1
» шт. 38, штр. 4	2,2	2720:1
» » рас. 1	2,1	2860:1
» » »	2,4	2500:1
» шт. 36, штр. Б	2,2	2720:1
» » штр. А	2,0	3000:1
IV. Кварц-халькопирит-молибденитовая (прожилковый тип)		
Крупночешуйчатый, карьер, уступ 20	16,1	370:1
» » »	12,4	480:1
» » »	10,9	550:1
» шт. 36, рас. 2	11,5	520:1
Среднечешуйчатый, шт. 1, штр. 7	7,4	810:1
» карьер, уступ 35	8,9	670:1
» шт 1, штр. 2	4,2	1420:1
» шт. 32, штр. 1	4,2	1420:1
» шт 36, штр. А	6,5	920:1
» шт. 38, штр. 4	6,3	950:1
Мелкочешуйчатый, карьер, уступ 20	3,3	1820:1
» шт. 1, штр. 2	3,6	1660:1
» » Пром. штрек	3,0	2000:1
» шт. 38	4,2	1420:1
VI. Кварц-халькопиритовая (прожилковый тип)		
Мелкочешуйчатый, карьер, уступ 20	3,2	1870:1
» » »	2,7	2220:1
» шт. 1, штр. 2	3,0	2000:1
» шт. „Капитальная"	2,2	2720:1
VI Кварц-пиритовая (прожилковый тип)		
Крупночешуйчатый, карьер, уступ 20	[illegible],7	1620:1
Среднечешуйчатый, карьер, уступ 20	3,1	1930:1
Мелкочешуйчатый, шт. 38, штр. 5	3,0	2000:1

Продолжение табл. 1

1	2	3
Молибденовые концентраты		
Среднесменные (три пробы)	3,16	1890 : 1
Среднесуточные (три пробы)	3,00	2000 : 1
Среднедекадные (три пробы)	3,27	1830 : 1
Среднемесячные (три пробы)	3,30	1660 : 1

рения по стадиям минерализации с выделением в них молибденитов различной крупности зерен (табл. 2 и фиг. 1а).

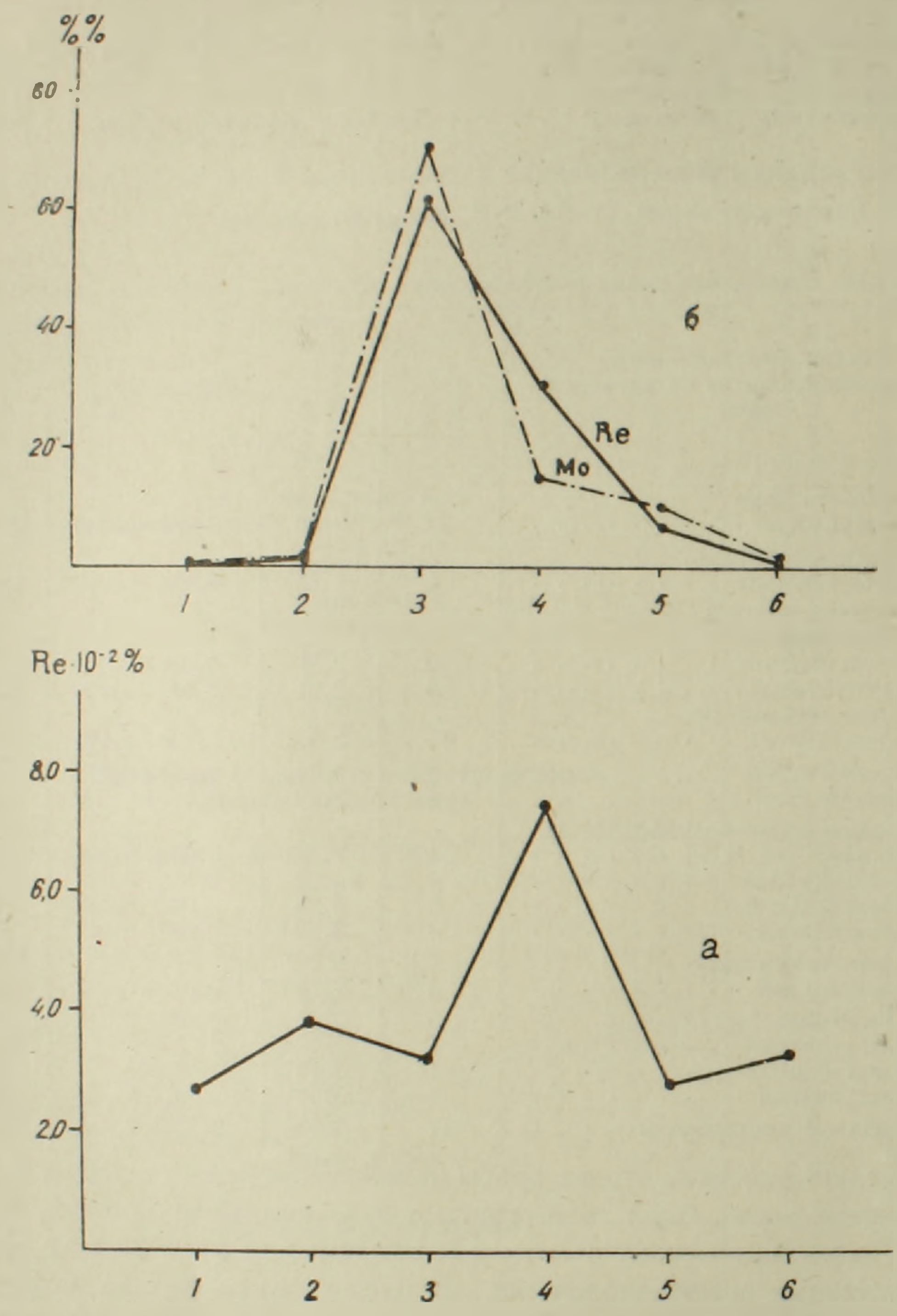
Таблица 2

Средние содержания рения в молибденитах различных стадий минерализации

Стадия минерализации и типы молибденитов по размерам зерен	Колич. анал.	Содержан. Re.10^{-2} % %	Колеб. содерж. (% %) от до	Отношение Mo : Re (среднее)
Кварц-магнетитовая				
Мелкочешуйчатый	2	2,80	0,026—0,030	2140:1
Кварц-полевошпатовая				
Крупночешуйчатый	4	3,85	0,034—0,043	1560:1
Кварц-молибденитовая				
А. Жильный тип				
Крупночешуйчатый	10	3,59	0,027—0,049	1670:1
Среднечешуйчатый	38	3,21	0,019—0,049	1870:1
Б. Прожилковый тип				
Крупночешуйчатый	11	3,62	0,026—0,049	1650:1
Среднечешуйчатый	8	3,44	0,026—0,042	1740:1
Мелкочешуйчатый	9	2,20	0,019—0,029	2720:1
Кварц-халькопирит-молибденитовая				
Прожилковый тип (ср.)	14	7,39	0,030—0,161	810:1
Крупночешуйчатый	4	12,72	0,161—0,109	470:1
Среднечешуйчатый	6	6,25	0,042—0,089	960:1
Мелкочешуйчатый	4	3,52	0,030—0,042	1700:1
Кварц-халькопиритовая				
Мелкочешуйчатый	4	2,78	0,022—0,032	2160:1
Кварц-пиритовая (ср.)	3	3,27	0,030 - 0,037	1830:1
Крупночешуйчатый	1	3,70	0,037	1620:1
Среднечешуйчатый	1	3,10	0,031	1930:1
Мелкочешуйчатый	1	3,00	0,030	2000:1
Молибденовые концентраты	12	3,18	0,030—0,033	1840:1

Следует отметить, что все пробы молибденита, наряду с определением содержания рения, были подвергнуты полуколичественному спектральному, а также химическому анализам с определением в них Se и Te, не обнаруживаемых спектроскопически. В спектральном составе различных молибденитов никакой закономерности, связанной с содержанием рения не отмечалось. В отношении взаимосвязи содержаний Re и Se было установлено, что с повышением содержания одного из них повышается также содержание другого, т. е. между их содержаниями намечается прямо пропорциональная зависимость (см. фиг. 2). Возможно это обусловлено геохимической общностью поведения Re и Se в условиях гидротермального процесса. Эта общность заключается в том, что время выноса максималь-

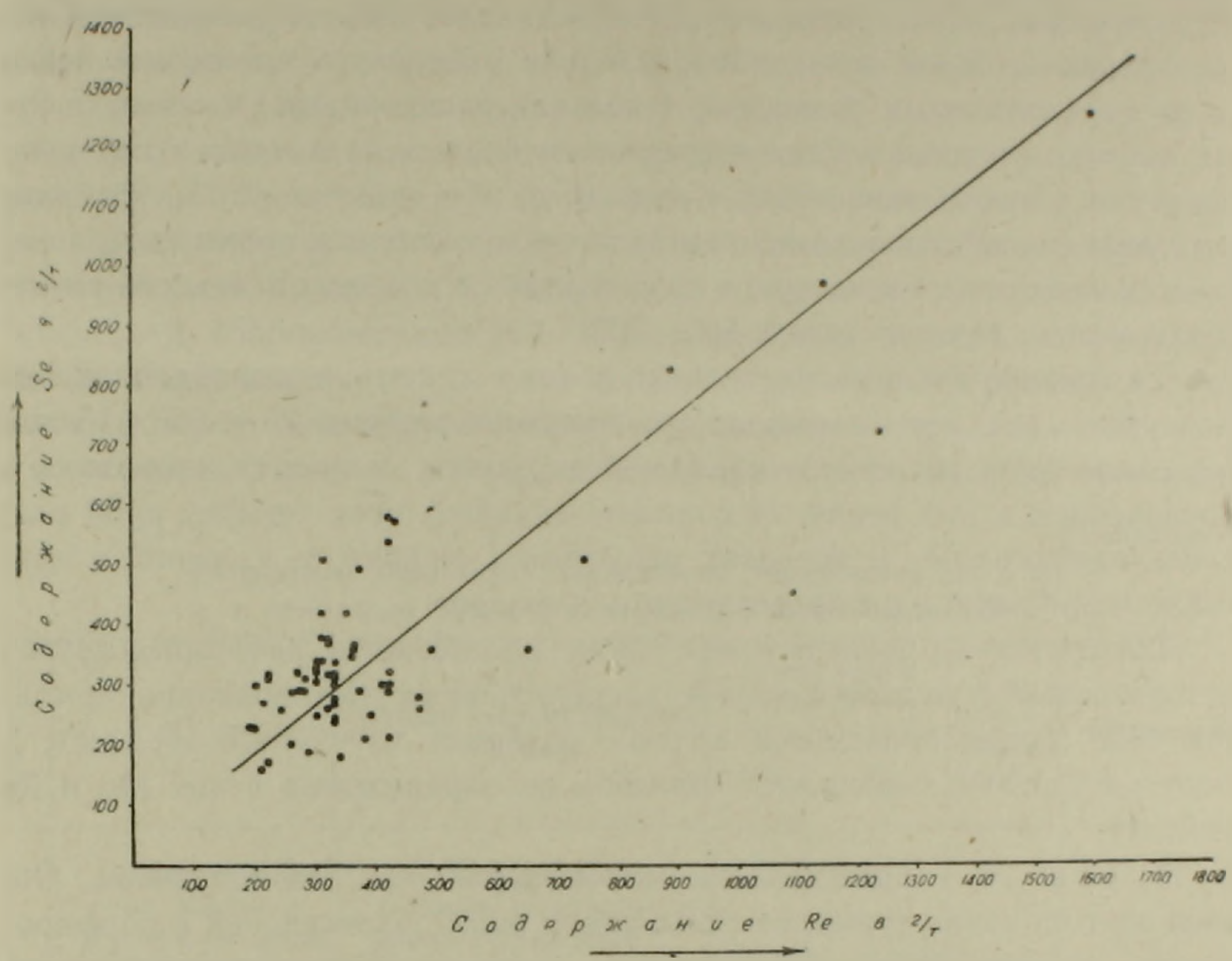
ных концентраций Re и Se из магматического очага совпадает или же изоморфное замещение одного из них, например серы (S^{2-}) селеном (Se^{2-}) благоприятствует замещению другого — соответственно молибдена (Mo^{4+}) рением (Re^{4+}).



Фиг. 1. а — Диаграмма изменения содержания рения в молибденитах по стадиям минерализации, б — диаграмма распределения Mo и Re по стадиям минерализации. Ось абсцисс — стадии минерализации: 1— кварц-магнетитовая, 2— кварц-полевошпатовая, 3— кварц-молибденитовая, 4 —кварц-халькопирит-молибденитовая, 5—кварц-халькопиритовая, 6—кварц-пиритовая.

В связи с этим небезынтересно отметить, что, согласно И. и В. Ноддак [10], некоторые селениды (клаусталит, берцелианит) обнаруживают

значительные содержания рения, в десятки раз превышающие таковые в сотоветствующих сульфидах (галенит, халькозин), а в некоторых случаях достигающие содержания рения в молибденитах.



Фиг. 2. График „зависимости" между содержаниями рения и селена в молибденитах (построен на основании химических анализов 80 мономинеральных проб).

В таблице 3 приведен расчет распределения количества рения, приходящегося на каждую из промышленных стадий минерализации. Здесь же выведено среднее содержание рения в молибденитах в целом. Последнее сравнивается с содержанием рения в молибденовых концентратах фабрики.

Таблица 3

Распределение рения в рудах по стадиям минерализации

Стадии минерализации	Распределение молибденита по стадиям	Среднее содержание Re (%%)	Распределение рения по стадиям (%%)
Кварц-молибденовая	70	0,0321	61,2
Кварц-халькопирит-молибденитовая . .	15	0,0739	30,2
Кварц-халькопиритовая и пр.	15	0,0278	8,6
Итого (в руде)	100	0,0367	100
Молибденовый концентрат фабрики . .	—	0,0318	—

При сравнении средних содержаний рения в мономинеральных пробах (0,0367%) с данными содержаний в молибденовых концентратах (0,0318%) заметно, что в последних содержание рения несколько ниже. Это, очевидно, объясняется методической ошибкой, обусловленной неправильным отбором проб, ибо последние отбирались преимущественно из крупночешуйчатых разностей, тогда как распространенность их в рудах намного уступает мелко- и среднечешуйчатым разностям, а содержание рения в них обычно выше. Кроме того, нам кажется, что на фабрике при сушке молибденового концентрата происходит некоторая потеря рения, так как сушка концентрата производится в подовых печах, где температура у пода печи достигает 500—600°*.

С целью изучения распределения рения в кристалле молибденита, были изучены два боченковидных кристалла размерами 25 × 25 × 15 *мм*. Последние были распилены параллельно граням и проанализированы с определением в них рения. Результаты анализов всех четырех проб оказались одинаковыми в пределах допустимой ошибки, т. е. рений в кристалле молибденита распределяется равномерно.

Для сравнения были изучены также молибдениты некоторых других месторождений и рудопроявлений, расположенных на территории Армянской ССР. Ниже приводится краткое описание изученных образцов, а также результаты химических анализов по определению в них Mo и Re (табл. 4).

Проба № 1 представлена мономинеральным молибденитом. Образец взят из кварц-турмалин-сульфидной жилы, залегающей в порфировидных гранодиоритах Мегринского плутона. Жильные минералы, кварц и турмалин, ассоциируют с пиритом, халькопиритом и мелкочешуйчатым молибденитом. Судя по характеру ассоциирующих минералов и их взаимоотношениям, рудоотложение происходило при высоких температурах.

Проба № 2 представлена мономинеральным крупночешуйчатым молибденитом. Образец взят из кварц-борнит-молибденитовой жилы, залегающей в порфировидных гранодиоритах Мегринского плутона. В ассоциации с крупночешуйчатым молибденитом отмечаются магнетит и борнит. Последний характеризуется типичной решетчатой структурой распада твердого раствора халькопирита. Количественные соотношения распавшегося халькопирита с борнитом, а также минералогический состав жилы позволяют предполагать, что рудоотложение происходило при температуре порядка 300—350°.

Проба № 3 представлена крупночешуйчатым молибденитом. Образец взят из пегматитовой жилы Калерского месторождения. Молибденит здесь представлен чрезвычайно крупными кристаллами (до 6—8 *см*), заполняющими интерстиции кварца [8]. В ассоциации с молибденитом из рудных минералов отмечаются халькопирит, пирит, сфалерит, галенит,

* Опытами было установлено, что при двухчасовом прокаливании молибденита при температуре 300° потери рения составили около 10%, а при температуре прокаливания, равной 500°, потери рения составили около 85%.

теллуровисмутит и теллуриды Au, Ag, Pb; из нерудных — К-шпат, апатит, дымчатый, молочно-белый, халцедоновидный кварц и карбонаты.

Пробы №№ 4, 5, 6, 7 и 8 представлены рудой, бедной молибденовыми концентратами и мономинеральным молибденитом, образцы которой взяты из месторождения «А». Территориально месторождение приурочено к зоне полиметаллических месторождений, расположенных, в отличие от описанных выше, далеко за пределами Мегринского плутона. По данным Н. С. Хачатряна и Б. Д. Акопян (1959) оруденение на месторождении приурочено к сильно гидротермально измененным гранодиоритам и вулканогенным породам (?). Изменение, в основном, представлено серицитизацией, сопровождающейся вкрапленностью пирита. Молибденит обычно мелкочешуйчатый, в виде тонкой вкрапленности рассеян во вмещающей породе или приурочивается к маломощным кварцевым прожилкам, образуя типичный штокверк. Предварительным исследованием руд

Таблица 4

Результаты химических анализов на содержание Mo и Re в некоторых рудах и молибденитах Армянской ССР

№№ проб	Местонахождение	Краткая характеристика образца	Содержание %%		Отношение Mo:Re	Примечание
			Mo	Re		
1	Среднее течение реки Мюльк в 2-х *км* от м-ния Джиндара	Мелкочешуйчатый молибденит из кварц-турмалин-сульфидной жилы	58,22	<0,005*	11640:1	
2	"	Крупночешуйчатый молибденит из кварц-борнит-молибденитовой жилы	58,63	0,014	4300:1	
3	Калерское м-ние молибденита	Крупночешуйчатый молибденит из пегматита	57,14	0,08	700:1	
4	М-ние „А"	Штуфной образец с вкрапленностью молибденита	0,52	0,007	74:1	По данным И. Г. Магакьяна (1957)
5	"	Бедный молибденовый концентрат	6,00	0,02	300:1	
6	"	Молибденовый концентрат	12,50	0,255	49:1	По данным Н. С. Хачатряна и Б. Д. Акопян (1959)
7	"	Молибденовый концентрат	29,00	0,94	31:1	
8	"	Молибденит из тяжелой фракции рудного шлиха**	58,34	1,88	31:1	

* Ввиду ограниченности количества анализируемой пробы, рений химическим анализом не был обнаружен в нижнем пределе равном 0,0050%. Поэтому содержание рения условно принято < 0.0050%.

** Рудный шлих предоставлен Н. С. Хачатряном.

кроме пирита и молибденита, отмечаются пирротин (?) в тесных срастаниях с халькопиритом. Последние обычно рассеяны в виде пойкилитовых включений в полях пирита. Кроме того, в рудном поле месторождения отмечаются многочисленные рудопроявления с минерализацией сфалерита, галенита и различных сульфосолей.

Из приведенного выше материала можно сделать следующие выводы:

1. В целом молибдениты Каджаранского месторождения характеризуются высокими содержаниями рения. Последние колеблются в пределах одного порядка ($1{,}9 \cdot 10^{-2} - 1{,}6 \cdot 10^{-1}\%$). При этом наиболее высокие содержания рения отмечаются в молибденитах кварц-халькопирит-молибденитовой стадии минерализации, где среднее содержание рения составляет $\sim 0{,}0739\%$ при колебаниях от $3{,}0 \cdot 10^{-2}\%$ до $1{,}6 \cdot 10^{-1}\%$. Наименьшее содержание ($1{,}9 \cdot 10^{-2}\%$) отмечается в мелкочешуйчатом молибдените кварц-молибденитовой стадии минерализации.

2. Содержание рения в молибденитах по мере развития гидротермальных процессов в общем постепенно возрастает до средних стадий минерализации, а затем снова падает (см. фиг. 1,6).

3. Более 90% рения, заключенного в молибденитах месторождения, гидротермальными растворами выносится в кварц-молибденитовую и кварц-халькопирит-молибденитовую стадии минерализации.

4. Как правило, крупночешуйчатые разности молибденита характеризуются более высокими содержаниями рения, чем мелкочешуйчатые.

5. В молибденитах между содержанием рения и селена наблюдается прямая «зависимость».

6. Распределение рения в кристаллических индивидах молибденита — равномерное.

7. Молибдениты «высокотемпературных» жил, генетически связанные с Мегринским плутоном, характеризуются значительно более низкими содержаниями рения, чем молибдениты Каджаранского месторождения*. Самыми высокими содержаниями рения характеризуются молибдениты, по-видимому, наиболее «низкотемпературного» месторождения «А», где содержание рения в молибдените достигает целых процентов.

Рений в других сульфидах и продуктах флотации руд

В отношении других минералов — носителей рения в рудах месторождения — высказывались различные мнения. В связи с этим были изучены также другие сульфиды, результаты анализов которых приведены в таблице 5.

---

* В связи с этим некоторое сомнение вызывает отнесение молибденита из Калерского месторождения к „высокотемпературному" типу. Возможно молибденит здесь выделяется в более низкотемпературную фазу минерализации. Подтверждением такого предположения может служить ассоциация молибденита с золото-теллур-висмут-полиметаллической минерализацией [7].

Таблица 5

Результаты определения Mo и Re в некоторых сульфидах Каджаранского месторождения

Минералы	Содержание (%%)		Отношение Mo:Re	Минералы	Содержание (%%)		Отношение Mo:Re
	Mo	Re			Mo	Re	
Халькопирит	следы	не/обн.	—	Пирит	0,006	не/обн.	—
»	0,11	0,0001	1100:1	»	0,04	0,00005	800:1
»	0,04	0,00005	800:1	»	0,06	0,00005	1200:1
»	0,003	не/обн.	—	Сфалерит	0,004	не/обн.	—
Пирит	следы	не/обн.	—	Галенит	0,001	не/обн.	—

Из таблицы следует, что рений в пределах чувствительности химического анализа, обнаруживается лишь в тех пробах сульфидов, где содержание Mo превышает 10^{-2}%. При этом отношение Mo : Re в указанных пробах составляет $n \cdot 10^{-3}$% где n колеблется в пределах 0,8—2,0. Согласно произведенным анализам молибденитов (табл. 1), отношение Mo : Re составляет величину одинакового порядка. Последнее позволяет предполагать, что обнаруживаемые незначительные количества рения в сульфидах (халькопирите, пирите) связаны с механической примесью молибденита в проанализированных пробах.

Однако, возможно, незначительная часть рения, так же как и молибдена, рассеяна в указанных сульфидах. При этом, как предполагает В. В. Щербина [14] в отношении посреднической роли селена при замещении серы теллуром, возможно и молибден, рассеиваясь в халькопирите и пирите способствует рассеянию рения. О существовании определенной связи между содержанием молибдена и рения было отмечено еще на заре изучения геохимии рения [10].

Е. И. Демьяновской («Механобр», 1957) было установлено, что содержание рения в молибденовых концентратах изменяется не пропорционально изменению содержания молибдена*.

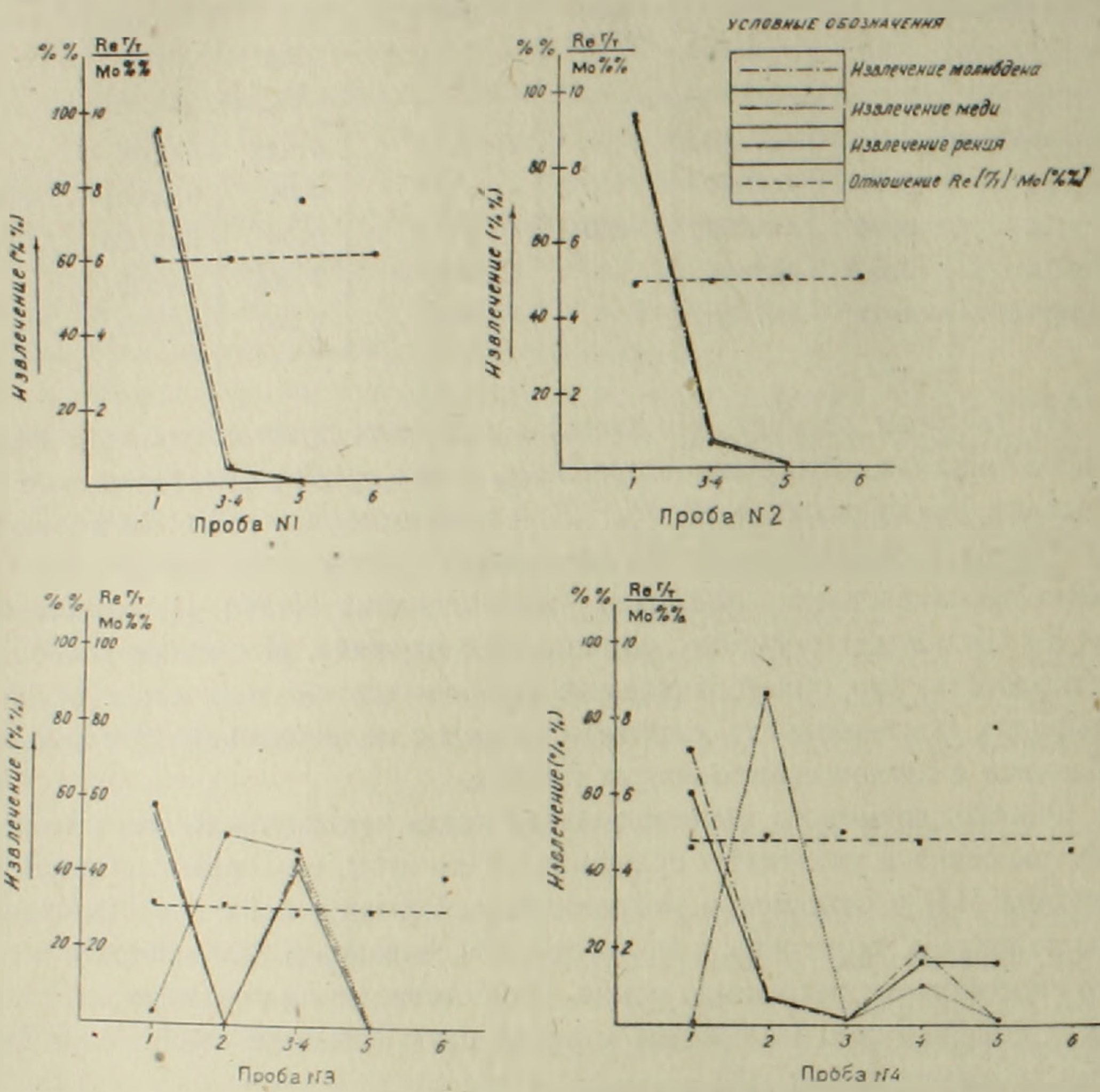
В связи с этим были исследованы четыре пробы богатых руд, представляющие разные типы и стадии минерализации. Исследование велось лабораторной флотацией с получением соответствующих продуктов**. В последних химическими анализами определялись как основные, так и редкие элементы. Данные анализов пересчитывались с составлением ба-

---

* Изучение данных Е. И. Демьяновской показало, что относительная ошибка химических анализов при определении рения в отвальных хвостах составляла несколько сот процентов, в связи с чем распределение рения в различных продуктах флотации было сильно искажено.

** Лабораторная флотация проб по просьбе автора произведена в лаборатории обогащения НИГМИ Совнархоза Армянской ССР под руководством канд. тех. наук В. И. Луценко.

баланса в продуктах флотации и исходной пробе*. В результате этой работы построены диаграммы извлечения балансируемых элементов в соответствующие продукты флотации (фиг. 3). Из последней следует, что содержание или количество рения в любом из продуктов флотации прямо



Фиг. 3. Диаграмма распределения Mo (Cu) и Re в продуктах флотации в отношение Re [г/т] к Mo [%%] в четырех различных пробах. Оси абсцисс — продукты флотации: 1 — молибденовый концентрат, 2 — медный концентрат, 3 — промежуточный продукт I, 4 — промежуточный продукт II, 5 — хвосты, 6 — исходная руда.

пропорционально содержанию или количеству молибдена, т. е. наблюдается неразрывная связь рения с молибденом. Прямая зависимость содержания рения от молибдена (равно и молибденита) заметна не только из равенства значений извлечения Mo и Re в соответствующие продукты флотации, но и из значений отношений Re : Mo. Здесь каждый из образцов

* Недавно появилась статья В. И. Луценко и С. С. Акмаевой, которые на основании аналогичных исследований концентратов некоторых медно-молибденовых месторождений приходят к выводу, что рений в рудах связан исключительно с молибденитом (см. В. И. Луценко и С. С. Акмаева „О балансе распределения рассеянных металлов в продуктах обогащения", ДАН Армянской ССР, т. XXX, № 2, 1960.

характеризуется определенным отношением Re : Mo, которое во всех продуктах данного образца остается постоянной величиной.

Поведение рения в зоне окисления

С целью изучения поведения рения в процессах гипергенеза были изучены окисленные руды, повеллит и некоторые другие минералы (лимонит, ярозит). Как в рудах, так и в лимоните и ярозите рений не был обнаружен в пределах чувствительности анализа. Следует отметить, что в ярозите и лимоните во всех случаях отмечается наличие молибдена, по-видимому, в виде механической примеси MoO_3 или его гидроокиси [9].

Для изучения поведения рения в зоне окисления, очевидно, наибольший интерес представляет исследование вторичного минерала молибдена — повеллита. Последний встречается близ поверхности в мощных кварцевых жилах или прожилках, подвергшихся окислительным процессам. Представлен исключительно в виде листоватых псевдоморфоз по первичному крупночешуйчатому молибдениту. Окраска — не постоянная, однако различно окрашенные разности по составу не отличаются. И в шлифах, и макроскопически во внутренних частях листоватых агрегатов обычно отмечаются реликты молибденита. Супергенное происхождение повеллита не вызывает сомнения. Для исследования был произведен фазовый анализ трех проб с различной степенью окисленности молибденита. Пробы отбирались из одного и того же обнажения. Анализ произведен на содержание Mo^{4+}, Mo^{6+}, Re и нерастворимый остаток, затем с помощью обычных пересчетов получены количества молибденита (MoS_2), повеллита ($CaMoO_4$) и нерастворимого остатка. Результаты анализа (табл. 6) показали, что пути миграции молибдена и рения в зоне окисления, при образовании повеллита, в основном, расходятся, ибо концентрация рения в повеллите, в отличие от первичного молибденита, уменьшается почти в 50—60 раз.

Для изучения путей миграции рения в гипергенных условиях из шт. «Капитальная» (наиболее нижний горизонт рудника) была взята сборная проба рудничной воды объемом 80 литров*. Проба воды была выпарена на водяной бане до сухого остатка. Вес сухого остатка оказался равным, 36,38 *г*, т. е. минерализованность воды — 454 *мгр/л*. Из большой навески сухого остатка химическим путем были определены Mo и Re (см. табл. 7).

При сравнении отношений Mo и Re в первичной руде и в молибденитах (1800 : 1 — 2000 : 1) с отношением Mo : Re в повеллите (100 000 : 1) и рудничной воде (200 : 1) устанавливается, что концентрация рения по отношению к молибедну в повеллите уменьшается более чем в 50 раз, тогда как в рудничной воде повышается в 9—10 раз.

Такое поведение рения в зоне окисления, по-видимому, обусловлено

---

* Рудничные воды Каджаранского месторождения причисляются к группе нейтральных, слабощелочных с pH = 7,8—7,0; по химизму относятся к гидрокарбонатно-кальциевым водам небольшой минерализации [3].

Таблица 6

Результаты фазового химического анализа повеллита, молибденита и их смеси

Краткая характеристика образца (пробы)	Содержание в %%					Сумма в %%	Re, в связи с сульфидным молибденитом (MoS_2)		Re, в связи с окисленным молибденом ($CaMoO_4$)	
	Mo^{4+}	Mo^{6+}	н./о.	MoS_2	$CaMoO_4$		содержан. Re (%%)	отношение Mo:Re	содержание Re (%%)	отношение Mo:Re
Проба представлена преимущественно повеллитом	0,45	42,55	9,43	0,75	88,73	98,91	—	—	0,0005	85100:1
Смесь повеллита и молибденита	28,41	21,18	7,32	47,35	44,16	98,83	0,0200	1420:1	0,0002	105900:1
Проба представлена преимущественно молибденитом	57,31	0,74	1,81	95,53	1,54	98,88	0,0360	1590:1	—	—

Таблица 7

Содержание Mo и Re в пробе сухого остатка рудничной воды

	Содержание (%%)		Отношение Mo:Re
	Mo	Re	
Сухой остаток (%)	0,099	0,0005	200:1
Пересчет на 1 *л* рудничной воды (*мгр/л*)	0,45	0,0023	200:1

следующим. При окислении молибдена, очевидно, окисляется и рений незначительная часть которого окисляется до Re^{6+} и в виде труднорастворимых солей рената $[ReO_4]^{2-}$ осаждается совместно с повеллитом. Значительная часть рения окисляется до Re^{7+} и выносится рудничными водами, ибо известно, что комплексный анион рената $[ReO_4]^{2-}$ в присутствии кислорода легко окисляется в перренат $[ReO_4]^{2-}$, который характеризуется большой растворимостью солей. Поэтому, легкорастворимые соли перрениевой кислоты, не задерживаясь в зоне окисления, выносятся за пределы месторождения. Наблюдаемое в рудничных водах повышение концентрации рения по отношению к молибдену, очевидно, обусловлено тем, что часть окисленного молибдена в виде повеллита, ферримолибдита, молибденоносного лимонита и ярозита задерживается в зоне окисления; в силу чего соотношения между рением и молибденом сильно изменяются. Изучение поведения рения в зоне окисления приводят к интересным выводам также по отношению к поведению молибдена в гипергенной зоне. Из полученных соотношений $Mo^{4+} : Re^{4+}$ (200:1) и $Mo^{6+} : Re^{7+}$ (200:1) следует, что около 90% окисленного молибдена образуют вторичные минералы или рассеиваются в зоне окисления или «цементации».

Некоторые черты геохимии рения и обсуждение результатов исследования

Исследованиями И. и В. Ноддак [10] было установлено, что рений является одним из самых редких и сильно рассеянных элементов земной коры. Кларк рения в настоящее время принимается равным $1 \cdot 10^{-7}$% [1].

На основе многочисленных анализов было установлено, что рений при ясно выраженных халькофильных свойствах накапливается также в некоторых редкоземельных силикатах пегматитов. Среди сульфидов наибольшее внимание привлек молибденит, ибо содержание рения в молибденитах оказалось в десятки раз выше, чем в других минералах. Довольно высокие содержания, иногда одинакового с молибденитом порядка, были установлены в некоторых селенидах [10].

Рений по ряду свойств — химических и кристаллохимических — сходен с молибденом и, по-видимому, в связи с этим, в гидротермальных растворах следует за молибденом и эндокриптно входит в структуру молибденита. Последнее обусловлено энергетической выгодностью, а также изо-

структурным строением кристаллических решеток ReS_2 и MoS_2 и близостью размеров четырехвалентных ионов. Размеры радиусов ионов Mo^{4+} и Re^{4+} сотоветственно равны 0,70 и 0,72 [15].

К. Ранкама и Сахама [18] допускают возможность вхождения рения в решетку молибденита не только замещением иона Mo^{4+} ионом Re^{4+}, но и изоморфным вхождением в молибденит изоструктурного с ним ReS_2. Это подтверждается опытами Ноддаков [10], экспериментально получивших молибденовые блески с содержанием рения от 0,5 до 10%.

До самого последнего времени почти всеми исследователями [10, 13, 17] считалось, что рений, как наиболее летучее вещество, должен накапливаться в молибденитах пневматолитического происхождения, а с понижением температуры минералообразования содержание рения может падать до нуля. Накопленный в настоящее время большой фактический материал приводит к совершенно противоположным выводам. Так, молибдениты среднетемпературных медно-молибденовых месторождений как у нас в Союзе, так и за рубежом содержат до $n \cdot 10^{-10}/_0$ рения, тогда как молибдениты редкометальных высокотемпературных месторождений содержат не боле $10^{-3}/_0$ рения.

С. А. Баситовой [1] был сделан вывод об увеличении содержания рения в молибденитах от высокотемпературных к низкотемпературным. Статьи появившиеся в последнее время [4, 11], а также результаты наших исследований в основном подтверждают вывод С. А. Баситовой.

Однако данные некоторых зарубежных исследователей по молибденитам Швеции и Норвегии совершенно противоречат приведенному выше выводу. В. Гольдшмидт [17], ссылаясь на Г. Аминова указывает, что содержание рения в молибденитах высокотемпературного мышьяково-кобальт-никелевого месторождения Лайнежур достигает 0,25%. В недавно появившейся сводке [16] содержаний рения в молибденитах различных месторождений мира также приведено много анализов не подтверждающих вывод С. А. Баситовой. Изучение этих данных показывает, что содержание рения в молибденитах даже одного и того же месторождения колеблется в довольно широких пределах; кроме того, такие типичные медно-молибденовые месторождения как Бингем, Чайно, Коппер-крик при сравнении с Каджараном, Коунрадом, Алмалыком, Майами и другими характеризуются довольно низкими содержаниями рения.

По-видимому, высокое содержание рения в молибденитах зависит не только от температуры рудообразования, но также от рениеносности интрузий, с которыми генетически связаны те или другие месторождения. При этом количество рения, вошедшее в структуру молибденита в данном месторождении или стадии минерализации, зависит от местных условий кристаллизации. К ним прежде всего относятся, по-видимому, различные соотношения Mo : Re в разных порциях рудных растворов, режим летучих, концентрация Mo, S, Re, а также температура и давление. Зависимость содержания рения в молибденитах от местных условий кристаллизации довольно четко проявляется на Каджаранском месторождении. Эта зависимость выражается в том, что содержание рения в крупночешуйча-

тых разностях молибденита, как правило, выше, чем в мелкочешуйчатых. Последнее, как известно, больше всего зависит от концентрации минералообразующих компонентов (Mo, Re, S), температуры и давления. Привлекает также внимание взаимосвязь между содержаниями рения и селена.

Институт геологических наук
АН Армянской ССР

Поступила 5.VII. 1960.

Ա. Ս. ՖԱՐԱՄԱԶՅԱՆ

ՔԱՋԱՐԱՆԻ ՊՂԻՆՁ-ՄՈԼԻԲԴԵՆԱՅԻՆ ՀԱՆՔԱՆՅՈՒԹԵՐՈՒՄ ՌԵՆԻՈՒՄԻ ԲԱՇԽՄԱՆ ՕՐԻՆԱՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ամփոփում

Քաջարանի պղինձ-մոլիբդենային հանքավայրում հանքայնացումը ներկայացված է պղինձ-մոլիբդենային տիպով, որը դասվում է չափավոր խորությունների բարձր և միջին ջերմաստիճանային առաջացումներին։

Հանքավայրի հանքանյութերի առաջացումը տեղի է ունեցել հանքայնացման մի շարք ստադիաներում, որոնց մեջ արդյունաբերական արժեք են ներկայացնում կվարց-մոլիբդենային, կվարց-խալկոպիրիտ-մոլիբդենային և կվարց-խալկոպիրիտային ստադիաները։

Հոդվածում շարադրվում են հանքանյութերի, առանձին միներալների, հանքային ջրերի չոր մնացորդների բազմաթիվ քիմիական անալիզների տվյալները, որոնց հիման վրա նշվում են հանքանյութերում ռենիումի բաշխման հետևյալ օրինաչափությունները.

1. Քիմիական անալիզների տվյալներով հանքանյութերում ռենիում պարունակող միակ միներալը մոլիբդենիտն է։ Ռենիումը միլիբդենի հետ ունեցած իր քիմիական հատկանիշների հետևանքով հիդրոթերմալ պրոցեսներում հետևում է մոլիբդենին և իզոմորֆ ձևով տեղակալում նրան մոլիբդենիտի բյուրեղային ցանցում։

2. Հանքավայրի մոլիբդենիտը ընդհանրապես բնորոշվում է ռենիումի բարձր պարունակություններով, որոնք տատանվում են $1,9 \cdot 10^{-2}$—$1,6 \cdot 10^{-1}$% սահմաններում։ Ռենիումի ամենաբարձր պարունակությունները նկատվում են կվարց-խալկոպիրիտ-մոլիբդենիտային ստադիայի մոլիբդենիտում, որտեղ նրա միջին պարունակությունը կազմում է ~ 0,073%, իսկ ամենացածր պարունակությունը կվարց-մոլիբդենիտային ստադիայի մանրթեփուկային մոլիբդենիտում։

3. Մոլիբդենիտներում ռենիումի պարունակությունը հիդրոթերմալ պրոցեսներին զուգընթաց աստիճանաբար աճում է մինչև միջին ստադիաները, որից հետո աստիճանաբար նվազում է։

4. Մոլիբդենիտներում պարունակվող ռենիումի ավելի քան 90%-ը կուտակվում է կապված կվարց-մոլիբդենիտային և կվարց-խալկոպիրիտ-մոլիբդենիտային ստադիաների հետ։

5. Խոշոր թեփուկային մոլիբդենիտները, որպես կանոն, բնորոշվում են ռենիումի ավելի բարձր պարունակությամբ, քան նույն ստադիայի մանրթեփուկային տարբերակները։

6. Մոլիբդենիտի անհատ բյուրեղներում ռենիումը տեղաբաշխված է հավասարաչափ կերպով։

7. Մեղրու պլուտոնի հետ գենետիկորեն կապված «բարձրջերմաստիճանային» երակների մոլիբդենիտում ռենիումի պարունակությունը շատ ավելի ցածր է, քան Քաջարանի մոլիբդենիտում։

8. Հիպերգեն պրոցեսների ներգործության հետևանքով մոլիբդենի հետ մեկտեղ օքսիդանում է նաև ռենիումը, որը, առաջացնելով պերրենատների հեշտ լուծվող աղեր, ամբողջովին դուրս է բերվում հանքավայրի սահմաններից հանքային ջրերի միջոցով։ Այդ ապացուցվում է Re : Mo հարաբերության խիստ փոփոխությամբ սկզբնական հանքանյութերում (որտեղ այն կազմում է 1 : 1800-ից մինչև 1 : 2000) և հանքային ջրերում (1 : 200), այսինքն տեղի է ունենում ռենիումի կոնցենտրացիայի բարձրացում մոլիբդենի նկատմամբ մոտ 9—10 անգամ ի հաշիվ այն բանի, որ օքսիդացած մոլիբդենի զգալի մասը օքսիդացման գոտում առաջացնում է երկրորդային միներալներ՝ պովելիտ, ֆերիմոլիբդիտ և հավանաբար մի շարք այլ օքսիդներ լիմոնիտների և յարոզիտների հետ։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Баситова С. М.* К геохимии рения. Диссертация. Институт геохимии и аналитической химии и В. И. Вернадского АН СССР, 1950.
2. *Бетехтин А. Г.* Классификация структур и текстур руд. Изв. АН СССР, сер. геолог. № 1, 2, 1937.
3. *Долуханова Н. И.* Опыт применения гидрохимической съемки на медно-молибденовых месторождениях Армянской ССР. Изд. АН АрмССР, Ереван, 1958.
4. *Жиров К. К.* и *Иванова Г. Ф.* О распределении рения в молибденитах ряда генетических типов. Геохимия, № 6, 1959.
5. *Карамян К. А.* и *Фарамазян А. С.* О стадиях минерализации Каджаранского медно-молибденового месторождения. Изв. АН АрмССР, сер. геол. и геогр. наук, № 3—4, 1960.
6. *Магакьян И. Г.* Главные промышленные семейства и типы руд. Зап. Всес. Мин. о-ва, № 4, 1950.
7. *Меликсетян Б. М., Фарамазян А. С., Хуршудян Э. Х.* Теллуровисмут и некоторые другие теллуриды из Калерского месторождения молибденита. ДАН Армянской ССР, № 4, 1960.
8. *Мкртчян С. С.* Зангезурская рудоносная область Армянской ССР. Изд. АН Армянской ССР, Ереван, 1958.
9. *Никонова Л. И.* К вопросу о формах нахождения молибденита в окисленных рудах. Зап. Всес. Мин. о-ва, вып. 3, 1956.
10. *Ноддак И.* и *В.* Геохимия рения. Сб. „Основные идеи геехимии", вып. II, под ред. А. Е. Ферсмана, Ленинград, 1935.
11. *Студенникова З. В., Золотарева В. А.* Рений в молибденитах Тырны-Ауза. Геохимия, № 1, 1959.
12. *Тараян В. М., Мушегян Л. Г.* Новый метод разделения рения и молибдена. ДАН АрмССР, № 3, 1958.
13. *Ферсман А. Е.* Геохимия, т. IV, Москва, 1939.
14. *Щербина В. В.* Основные черты геохимии теллура. Изв. АН СССР, сер. геол., № 5, 1937.
15. *Ahrens, Luis.* The use ionization potentials. I. Jonic radii of the elements. Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 2, pp. 155—169, 1952.
16. *Fleischer, M.* The Geochemistry of rhenium, with special refernce to its occurrence in molibdenite. Econ. Geol., vol. 54, № 8, 1959.
17. *Goldschmidt V. M.* Geochemistry, Oxford, 1954.
18. *Rankama K. and Sahama, Th. G.* Geochemistry, The Univ. of Chicago Press, Chicago, Illinais, 1950.