

УДК 549.641.23:548.32(477)

**Віталій Харитонов<sup>1</sup>, Таїсія Харитонova<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ДВНЗ “Криворізький національний університет”,  
вул. Пушкіна, 37, Кривий Ріг, Україна, 50002,  
wdnh72@gmail.com

<sup>2</sup>Криворізький природничо-науковий ліцей,  
вул. Володимира Великого, 32а, Кривий Ріг, Україна, 50000,  
7072@gmail.com

## **ЗОЛОТОВМІСНІ МІНАЛИ У СКЛАДІ ІЛЬМЕНІТУ НОСАЧІВСЬКОГО РОДОВИЩА**

В ільменіті Носачівського родовища (Черкаська обл.) виявлено такі елементи-домішки, як Mn, Mg, Sc, V, Si, Nb, Al, Ca, Cu та Au. На підставі кристалохімічних правил доведено, що найсприятливішими для гетеровалентного ізоморфного входження у структуру ільменіту є мінали з Au<sup>5+</sup>.

*Ключові слова:* ільменіт, елементи-домішки, золото, ізоморфізм, титанові руди, Носачівське родовище, Україна.

Черкаська область є другим за значенням, після Житомирської, регіоном поширення корінних фосфор-титанових руд в Україні. Тут є декілька родовищ, які пов'язані з Корсунь-Новомиргородським плутоном. Найдетальніше вивчено Носачівське родовище. У процесі технолого-мінералогічних вишукувань за участю криворізьких науковців у декількох ільменітових індивідах виявили золото. За допомогою електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА-102-02 визначено інтервал коливання вмісту металу – 1,4–2,1 %. Крім золота, у точках зондування відшукали інші домішки: Mn, Mg, Sc, V, Si, Nb, Al, Ca, Cu.

Відомостей про вміст золота в складі ільменіту з фосфор-титанових руд Носачівського та інших родовищ України в опублікованих матеріалах ми не знайшли. У декількох публікаціях [1, 3] повідомлено про наявність золота в складі магнетиту й ільменіту, які генетично пов'язані з гранітоїдами. Зазначено, що сприятливішою для ізоморфного входження Au є структура магнетиту. Ми мали на меті перевірити можливість входження в структуру ільменіту Au-вмісних міналів на підставі певних кристалохімічних правил.

Для обчислень за правилами В. Гольдшмідта (15-відсоткове правило і толеранс-фактор  $t$ ), В. Соболева, О. Поваренних, Л. Полінга (15-відсоткове правило) використано значення йонних радіусів системи Р. Шеннона і Ч. Пруїтта. У розрахунках за правилом У. Юм-Розері застосовано значення атомних радіусів системи Дж. Слейтера. Зазначені кристалохімічні правила розмірності, за винятком толеранс-фактора, сформульовані для бінарних сполук, які описують загальною формулою AX, де А – катіон, X – аніон. Склад ільменіту, як і склад більшості запропонованих міналів, описують формулою

$A_nB_mX_p$ , де А – перший катіон, В – другий катіон, Х – аніон,  $n$ ,  $m$  та  $p$  – індекси. Тому для обчислення відповідності правилам ізоморфізму ми брали середньоарифметичне значення радіусів обох катіонів, а для правила О. Поваренних – значення міжатомних відстаней:  $\Delta R_k = (nR_{AX} + mR_{BX}) : (n + m)$ .

Межею сприятливої до ізоморфізму різниці в значеннях електронегативності хімічних елементів прийнято 0,5, що відповідає різниці за цим показником заліза й магнію – типових ізоморфних заміників одне одного в складі ільменіту, гейкеліту та багатьох інших мінералів. Енергію кристалічної ґратки обчислювали за формулою А. Капустинського [2].

Золото буває одно-, три- і п'ятивалентне, тому його ізоморфне входження до складу ільменіту можливе тільки за гетеровалентними схемами. Як мінали з  $Au^+$  аналізували сполуки з такими загальними формулами:

- 1)  $Au^+Me^{4+}O_3$ , де  $Me^{4+} - Ti^{4+}, Nb^{4+}, V^{4+}, Si^{4+}$ ;
- 2)  $Au^+Me^{5+}O_3$ ;
- 3)  $Au^+_2Me^{5+}_2O_6$ , де  $Me^{5+} - Au^{5+}, Nb^{5+}, V^{5+}$ .

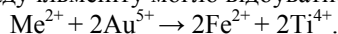
Можливі схеми ізоморфного заміщення такі:

- 1)  $2Au^+ + Me^{4+} \rightarrow Fe^{2+} + Ti^{4+}$ ;
- 2)  $Au^+ + Me^{5+} \rightarrow Fe^{2+} + Ti^{4+}$ ;
- 3)  $2Au^+ + 2Me^{5+} \rightarrow 2Fe^{2+} + 2Ti^{4+}$ .

Для міналів з  $Au^{3+}$  ми прийняли загальні формули  $Au^{3+}Me^{3+}O_3$  та  $Me^{3+}Au^{3+}O_3$ , де  $Me^{3+} - Fe^{3+}_{нс}, Fe^{3+}_{вс}, Ti^{3+}, Mn^{3+}_{нс}, Mn^{3+}_{вс}, Al^{3+}, Nb^{3+}, V^{3+}, Sc^{3+}, Au^{3+}, Cu^{3+}_{вс}$  (нс і вс – низько- та високоспіновий стан катіона, відповідно). Схеми ізоморфного заміщення такі:

- 1)  $2Au^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + Ti^{4+}$ ;
- 2)  $Au^{3+} + Me^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + Ti^{4+}$ ;
- 3)  $Me^{3+} + Au^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + Ti^{4+}$ .

Як загальну формулу для міналів з  $Au^{5+}$  прийнято  $Me^{2+}_2Nb^{5+}_2O_6$ , де  $Me^{2+} - Fe^{2+}_{нс}, Fe^{2+}_{вс}, Mg, Mn^{2+}_{нс}, Mn^{2+}_{вс}, V^{2+}, Ti^{2+}, Ca^{2+}, Cu^{2+}$ . Гетеровалентне ізоморфне входження зазначених елементів до складу ільменіту могло відбуватися за такою схемою:



Загалом проаналізовано 31 мінал (див. таблицю).

Відповідність золотовмісних міналів кристалохімічним правилам ізоморфного входження до складу ільменіту

Формула міналу	1		2	3	4	
	$Fe^{2+}_{нс}$	$Fe^{2+}_{вс}$			$Fe^{2+}_{нс}$	$Fe^{2+}_{вс}$
$Au^+Nb^{5+}O_3$	0	0	*	0	0	0
$Au^+_2Au^{5+}_2O_6$	0	0	*	Не визн.	*	*
$Au^+Au^{5+}O_3$	0	0	*	0	0	0
$Au^+V^{5+}O_3$	0	0	*	0	0	0
$Au^+_2Nb^{5+}_2O_6$	0	0	*	Не визначали	0	0
$Au^+_2V^{5+}_2O_6$	0	0	*		0	0
$Au^+_2Ti^{4+}_2O_3$	0	0	*		0	0
$Au^+_2V^{4+}_2O_3$	0	0	*		0	0
$Au^+_2Nb^{4+}_2O_3$	0	0	*		0	0
$Au^+_2Si^{4+}_2O_3$	0	0	*		0	0
$Au^{3+}Al^{3+}O_3$	0	*	*		0	*

Продовження таблиці

Формула міналу	1		2	3	4	
	Fe <sup>2+</sup> <sub>hc</sub>	Fe <sup>2+</sup> <sub>bc</sub>			Fe <sup>2+</sup> <sub>hc</sub>	Fe <sup>2+</sup> <sub>bc</sub>
Au <sup>3+</sup> Fe <sup>3+</sup> <sub>hc</sub> O <sub>3</sub>	0	*	*	0	*	**
Au <sup>3+</sup> Fe <sup>3+</sup> <sub>bc</sub> O <sub>3</sub>	0	*	*	*	*	**
Au <sup>3+</sup> Mn <sup>3+</sup> <sub>hc</sub> O <sub>3</sub>	0	*	*	0	*	**
Au <sup>3+</sup> Mn <sup>3+</sup> <sub>bc</sub> O <sub>3</sub>	0	*	*	*	*	**
Au <sup>3+</sup> Cu <sup>3+</sup> O <sub>3</sub>	0	*	*	0	*	**
Au <sup>3+</sup> V <sup>3+</sup> O <sub>3</sub>	0	*	*	*	*	**
Au <sup>3+</sup> Ti <sup>3+</sup> O <sub>3</sub>	0	0	*	*	*	*
Au <sup>3+</sup> Nb <sup>3+</sup> O <sub>3</sub>	0	*	*	*	*	*
Au <sup>3+</sup> Sc <sup>3+</sup> O <sub>3</sub>	0	*	*	*	0	*
Au <sup>3+</sup> Au <sup>3+</sup> O <sub>3</sub>	0	0	*	*	0	*
Nb <sup>2+</sup> Au <sup>5+</sup> <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	*	*	*	Не визначали	**	**
Mn <sup>2+</sup> <sub>hc</sub> Au <sup>5+</sup> <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	*	*	*		**	**
MgAu <sup>5+</sup> <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	*	*	*		**	**
Cu <sup>2+</sup> Au <sup>5+</sup> <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	*	*	*		**	**
Fe <sup>2+</sup> <sub>bc</sub> Au <sup>5+</sup> <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	*	*	*		*	**
Mn <sup>2+</sup> <sub>bc</sub> Au <sup>5+</sup> <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	*	*	*		*	**
Ti <sup>2+</sup> Au <sup>5+</sup> <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	*	*	*		*	**
V <sup>2+</sup> Au <sup>5+</sup> <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	*	*	*		*	**
Fe <sup>2+</sup> <sub>hc</sub> Au <sup>5+</sup> <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	*	*	*		**	*
CaAu <sup>5+</sup> <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	0	*	*		*	*

Формула міналу	5		6	7	8	9
	Fe <sup>2+</sup> <sub>hc</sub>	Fe <sup>2+</sup> <sub>bc</sub>				
Au <sup>+</sup> Nb <sup>5+</sup> O <sub>3</sub>	0*	0*	0	*	*	*
Au <sup>+</sup> <sub>2</sub> Au <sup>5+</sup> <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	0	0*	0	0	*	*
Au <sup>+</sup> Au <sup>5+</sup> O <sub>3</sub>	0	0*	0	*	*	*
Au <sup>+</sup> V <sup>5+</sup> O <sub>3</sub>	0	0*	0	*	*	*
Au <sup>+</sup> <sub>2</sub> Nb <sup>5+</sup> <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	0*	0*	0	0	*	*
Au <sup>+</sup> <sub>2</sub> V <sup>5+</sup> <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	0	0*	0	0	*	*
Au <sup>+</sup> <sub>2</sub> Ti <sup>4+</sup> O <sub>3</sub>	0	0*	0	0	*	*
Au <sup>+</sup> <sub>2</sub> V <sup>4+</sup> O <sub>3</sub>	0	0*	0	0	*	*
Au <sup>+</sup> <sub>2</sub> Nb <sup>4+</sup> O <sub>3</sub>	0	0*	0	0	*	*
Au <sup>+</sup> <sub>2</sub> Si <sup>4+</sup> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	*	*
Au <sup>3+</sup> Al <sup>3+</sup> O <sub>3</sub>	*	***	*	*	*	0
Au <sup>3+</sup> Fe <sup>3+</sup> <sub>hc</sub> O <sub>3</sub>	**	***	*	*	*	0
Au <sup>3+</sup> Fe <sup>3+</sup> <sub>bc</sub> O <sub>3</sub>	**	***	*	*	*	0
Au <sup>3+</sup> Mn <sup>3+</sup> <sub>hc</sub> O <sub>3</sub>	**	***	*	*	*	0
Au <sup>3+</sup> Mn <sup>3+</sup> <sub>bc</sub> O <sub>3</sub>	**	***	*	*	*	0
Au <sup>3+</sup> Cu <sup>3+</sup> O <sub>3</sub>	**	***	*	*	*	0
Au <sup>3+</sup> V <sup>3+</sup> O <sub>3</sub>	**	***	*	*	*	0
Au <sup>3+</sup> Ti <sup>3+</sup> O <sub>3</sub>	**	***	*	*	*	0
Au <sup>3+</sup> Nb <sup>3+</sup> O <sub>3</sub>	*	**	0	*	*	0
Au <sup>3+</sup> Sc <sup>3+</sup> O <sub>3</sub>	*	**	0	*	*	0
Au <sup>3+</sup> Au <sup>3+</sup> O <sub>3</sub>	*	**	0	*	*	0
Nb <sup>2+</sup> Au <sup>5+</sup> <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	***	***	*	*	*	*
Mn <sup>2+</sup> <sub>hc</sub> Au <sup>5+</sup> <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	***	***	*	*	*	*

## Закінчення таблиці

Формула міналу	5		6	7	8	9
	Fe <sup>2+</sup> <sub>nc</sub>	Fe <sup>2+</sup> <sub>vc</sub>				
MgAu <sup>5+</sup> <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	***	***	*	*	0	*
Cu <sup>2+</sup> Au <sup>5+</sup> <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	***	***	*	*	*	*
Fe <sup>2+</sup> <sub>vc</sub> Au <sup>5+</sup> <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	**	***	*	*	*	*
Mn <sup>2+</sup> <sub>vc</sub> Au <sup>5+</sup> <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	**	***	*	*	*	*
Ti <sup>2+</sup> Au <sup>5+</sup> <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	**	***	*	*	*	*
V <sup>2+</sup> Au <sup>5+</sup> <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	**	***	*	*	*	*
Fe <sup>2+</sup> <sub>nc</sub> Au <sup>5+</sup> <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	***	**	*	*	*	*
CaAu <sup>5+</sup> <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	**	**	*	*	0	*

П р и м і т к и: 1 – 15-відсоткове правило В. Гольдшміда (різниця в значеннях іонних радіусів: \* – < 15 %, 0 – > 15 %); 2 – 15-відсоткове правило У. Юм-Розері (те саме); 3 – толеранс-фактор В. Гольдшміда (\* – значення відповідає структурі ільменіту, 0 – іншим структурам – кубічній або гексагональній перовськітовій); 4 – правило В. Соболева (ізоморфізм: \*\* – досконалий, \* – досконалий з утворенням змішаних кристалів, 0 – недосконалий); 5 – правило О. Поваренних (ізоморфізм: \*\*\* – безперервний, \*\* – досконалий, \* – обмежений за низької температури, 0\* – обмежений за високої температури, 0 – недосконалий); 6 – перше правило Л. Полінга (\* – відповідає октаедричному координаційному полієдру, 0 – не відповідає); 7 – друге правило Л. Полінга (баланс валентностей: \* – є, 0 – нема); 8 – різниця в значеннях електронегативності (\* – сприятлива для ізоморфізму, 0 – несприятлива); 9 – енергія кристалічної ґратки (відповідає \* – приростанню енергії, 0 – її зменшенню).

Отже, найсприятливішими для ізоморфного входження в структуру ільменіту є мінали з п'ятивалентним золотом, що підтверджено більшістю проаналізованих кристалохімічних правил – вісьмома з дев'яти. Можливість ізоморфізму тривалентного золота разом з іншими тривалентними елементами підтверджують шість правил. Найменш вірогідними в складі ільменіту є мінали з одновалентним золотом – лише три правила (У. Юм-Розері, різниця в значеннях електронегативності та приростання енергії кристалічної ґратки) свідчать на користь припущення про можливість такого ізоморфізму.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Гусев А. И. Поведение и фракционирование золота в расплавах / А. И. Гусев // Успехи современного естествознания. – 2013. – № 1. – С. 68–72.
2. Ильин А. П. Химия твердого тела / А. П. Ильин, Н. Е. Гордина. – Иваново : Изд-во Иван. гос. хим.-технол. ун-та, 2006. – С. 108–110.
3. Rosa D. R. N. The incompatible behavior of gold in reduced magmas; a working hypothesis / D. R. N. Rosa // Comunicacoes Geologicas. – 2005. – Vol. 92. – P. 75–78.

Стаття: надійшла до редакції 13.07.2018  
прийнята до друку 06.08.2018

**Vitalii Kharytonov<sup>1</sup>, Taisiia Kharytonova<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Kryvyi Rih National University,  
37, Pushkina St., Kryvyi Rih, Ukraine, 50002,  
wdnh72@gmail.com*

<sup>2</sup>*Kryvyi Rih Natural-Science Lyceum,  
32a, Volodymyra Velykoho St., Kryvyi Rih, Ukraine, 50000,  
7072@gmail.com*

### **GOLD-BEARING MINALS IN THE COMPOSITION OF ILMENITE FROM NOSACHIVSKE DEPOSIT**

During the investigations of ilmenite from Nosachivske deposit (Cherkasy region, Ukraine) we have found such admixture elements as Mn, Mg, Sc, V, Si, Nb, Al, Ca, Cu and Au. Based on the crystallochemical rules, it is proved that minerals with Au<sup>5+</sup> are the most favourable for heterovalent isomorphic occurrence in the structure of ilmenite.

*Key words:* ilmenite, admixture elements, gold, isomorphism, titanium ores, Nosachivske deposit, Ukraine.