

ИССЛЕДОВАНИЯ  
В ОБЛАСТИ  
РУДНОЙ  
МИНЕРАЛОГИИ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР · МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ  
РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

549.1+553.1

ИССЛЕДОВАНИЯ  
В ОБЛАСТИ  
РУДНОЙ  
МИНЕРАЛОГИИ

472



---

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
МОСКВА  
1973



Статьи сборника посвящены детальному описанию ряда редких элементов. В некоторых статьях содержится информация по химизму минералов, даются описание методик инфракрасной микроскопии и схемы фазового анализа.

Ответственный редактор

М. С. БЕЗСМЕРТНАЯ

## ЗЕЛИГМАНИТ И СИННЕРИТ ИЗ ЭЛЬБРУССКОГО ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

М. С. Безсмертная, С. В. Козеренко, Н. Н. Колпакова

Зелигманит и синнерит встречаются в рудах преимущественно в микровключениях, в которых их определение представляет для исследователя весьма трудную задачу.

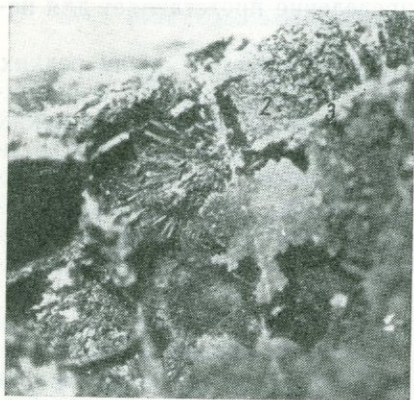
Зелигманит  $PbCuAsS_3$  ромб. с., принадлежит к числу редких минералов; изоструктурен, с широко распространенным бурнонитом. Синнерит был установлен в 1964 г. в форме микроскопических выделений. Этот новый минерал был найден в месторождении Ленгенбах (Бинненталь, Швейцария); исследован рентгеновским микроанализатором; приближенная формула  $Cu_{1,4}As_{3,9}S_2$ ; псевдокубический, предположительно триклинный (Nowacki, Magumo, Takéuchi, 1964; Magumo, Nowacki, 1964; Graeser, 1965). Других находок синнерита в литературе неизвестно.

Авторами зелигманит и синнерит были обнаружены в ассоциации со скоплениями реальгара при изучении образцов полиметаллических руд Эльбрусского месторождения. Диагностика минералов подтверждена данными анализов на микрозонде и расчетами дебаеграмм.

Эльбрусское месторождение (северный Кавказ) залегает в толще нижнепалеозойских сланцев, прорванных дайками преимущественно кварцевых порфиров. Вещественный состав руд месторождения изучался главным образом Г. И. Бочаровой (1958) и Чан Ту-чжи (1967). Выделено четыре стадии минерализации: кварцево-пиритовая, кварцево-полиметаллическая (основная рудная), кварцево-карбонатная с сульфидами и мышьяковая. Продукты последней мышьяковой стадии представлены двумя ассоциациями, часто пространственно разобщенными: барит-реальгаровой и барит-аурипигментовой. Наиболее крупные концентрации аурипигмента и реальгара обнаружены вне зоны промышленного оруденения в пределах многократно подновлявшихся разломов. В центральном участке полиметаллического рудного поля реальгар и аурипигмент встречались главным образом в виде примазок и прожилков незначительной мощности. В пустотах существенно реальгаровых руд Г. И. Бочаровой (1962) были обнаружены мелкие иголки рудного минерала. Точно определить минерал не удалось, выполненные с КІ микрохимические реакции показали присутствие свинца.

## Исследованный материал

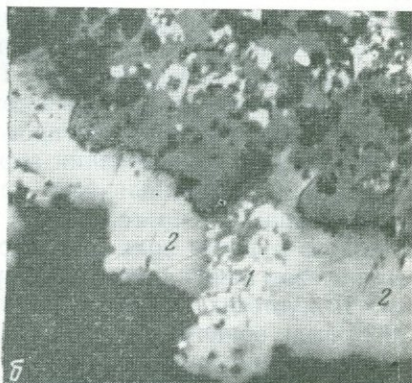
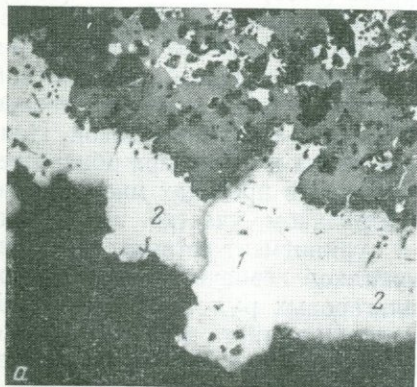
Исследованные образцы были взяты на участке Центральном, из 107-й жилы первого горизонта шахты Слепой. В образцах наблюдалось нарастание кристаллов реальгара на стенки зияющей трещины, секущей крупнозернистый агрегат массивных полиметаллических руд. Не вооруженным глазом в составе полиметаллических руд различимы галенит, сфалерит, халькопирит; под микроскопом, кроме того, обнаружены пирит, арсенопирит, блеклые руды, бурнонит, серебряная сульфосоля. Пирит мелкозернистый с реликтами сферолитового строения, ассоциирует преимущественно с халькопиритом, относится к числу наиболее поздних минералов. Сфалерит по окраске светлый до темно-бурого, насыщенного эмульсией халькопирита.



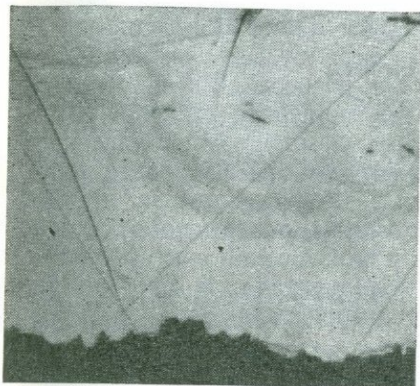
←

**Фиг. 1.** Пористая кавернозная корка мышьяковых руд. Видны сноповидные агрегаты игольчатых кристаллов зелигманита (1) в пустотах, скопления мелкозернистого реальгара (2) и пористый из кварца и доломита каркас (3), сохранивший конфигурацию трещин спайности замещенного и выщелоченного кальцита. Увел. 50, бинокулярный микроскоп

**Фиг. 2.** Оторочка на полиметаллических рудах, состоящая из зелигманита (1) и синнерита (2) при одном (а) и скрещенных (б) николях. Зелигманит имеет более высокую отражательную способность и отчетливые эффекты анизотропии; в агрегатах синнерита видна ритмичная зональность. Увел. 250



Мышьяковая минерализация образует на поверхности образцов пористую, ячеистую кавернозную корку, каркас которой составляют скелетные образования из карбонатов и кремнезема, а рудную часть — преимущественно мелкозернистые скопления реальгара (фиг. 1) с полостями и пустотами, стенки которых выполнены гребенчатыми агрегатами, имеющими правильные кристаллографи-



Фиг. 3. Деталь фиг. 2. Фестончатое, ритмично-зональное строение сферолитовых корок синнерита. Увел. 750, в иммерсии



Фиг. 4. Деталь фиг. 2. Пластинчатые, паркетобразные двойники зелигманита при скрещенных николях (торцевой срез игольчатых кристаллов). Увел. 750, в иммерсии



→  
Фиг. 5. Волосовидные прожилки синнерита в массивной полиметаллической руде

1 — синнерит; 2 — галенит, 3 — сфалерит; 4 — кварц. Увел. 500, в иммерсии

ческие ограничения. Аурипигмент количественно и структурно подчинен реальгару; обычно это налеты, рыхлые землистые массы.

Зелигманит обнаружен в пустотах на контакте с полиметаллическими рудами, в виде оторочек (фиг. 2; 6,а), тонких прожилков, сноповидных радиально-лучистых агрегатов шестоватых до игольчатых кристаллов размером до 1—2 мм по длине (фиг. 1). Цвет свинцово-серый, местами с темной пленкой побежалости, блеск металлический, спайность не наблюдалась.

Синнерит обнаружен под микроскопом в тесной ассоциации с зелигманитом в форме фестончатых, сферолитовых, ритмично-зональных оторочек (фиг. 2, 3; см. фиг. 6,а), волосовидных прожилков (см. фиг. 5). Особенно охотно оторочки синнерита развиваются в контакте с халькопиритом и блеклыми рудами. Размер выделений синнерита обычно не превышал сотых (редко 0,1 мм) долей миллиметра. Первоначально синнерит был принят нами за лаутит (CuAsS), но более тщательные исследования и определения состава с помощью микроанализатора показали близкое соответствие полученных результатов с синнеритом из Бинненталя. В Биннентале синнерит был обнаружен в форме мелких кристалликов ~ 0,1 мм на бинните (теннантите).

### Результаты исследований зелигманита и синнерита

Качественный состав зелигманита был исследован на опытной модели микроспектральной установки с лазером (ИМГРЭ, аналитик Д. К. Щербачев). Были обнаружены: свинец, медь, мышьяк, железо<sup>1</sup>; сера не определялась.

Более полные анализы зелигманита и синнерита были выполнены в ВИМС'е на рентгено-спектральном микроанализаторе JXA-3а (аналитик Л. С. Дубакина). Ограниченное время работы на микроанализаторе позволило провести только приближенные количественные определения, результаты которых приведены в табл. 1, 2.

Таким образом, хотя качество выполненных анализов и не удовлетворяет возможностям расчета формул минералов, полученные данные более всего соответствуют составам зелигманита (табл. 1) и синнерита (табл. 2). Высокое содержание мышьяка и отсутствие сурьмы в оторочке, состоящей из зелигманита и синнерита, отчетливо наблюдаются на снимках (см. фиг. 6,а, б, в). На фотографии, воспроизводящей растровую картину распределения тока через образец, зелигманит (1), в составе которого участвует свинец (элемент с высоким атомным номером), — белый, синнерит (2) и халькопирит (3) — светло-серые, так как содержат только сравнительно легкие элементы (Cu, Fe, As, S).

<sup>1</sup> Железо является, очевидно, механической примесью, попавшей в анализ за счет халькопирита, с которым зелигманит систематически образует теснейшие сростания.

**Таблица 1. Результаты исследования состава зелигманита на микроанализаторе JXA-3a**

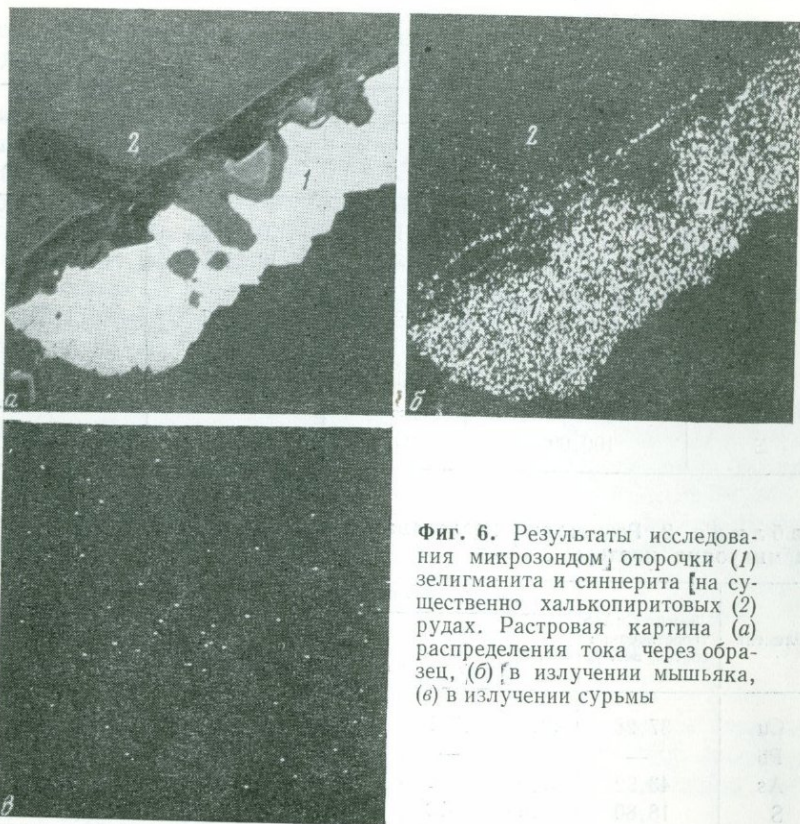
Элемент	Зелигманит—теоретический состав, вес. %	Исследованный образец		
		вес. %	атомные количества	отношения атомных количеств
Pb	46,89	41,3	0,1988	0,85
Cu	14,38	13,9	0,2187	0,93
Fe	—	Не обн.	—	—
As	16,99	22,6	0,3017	1,28
Sb	—	Не обн.	—	—
S	21,74	21,1	0,6892	2,94
Σ	100,00	99,9		

**Таблица 2. Результаты исследования состава синнерита на микроанализаторе JXA-3a**

Элемент	Лаутит CuAsS теоретический состав, вес. %	Синнерит Ленгенбаха			Исследованный образец		
		вес. %	атомные количества	отношение атомных количеств	вес. %	атомные количества	отношение атомных количеств
Cu	37,28	40,2	0,631	1,6	35	0,5508	1,3
Pb	—	—	—	—	3	0,0145	0,03
As	43,92	29,5	0,394	1	34	0,4539	1
S	18,80	29,3	0,912	2,3	26	0,8108	1,9
Σ	100,00	99,0			98		

Результаты рентгеновского фазового анализа минералов приведены в табл. 3. Порошкограммы были получены и рассчитаны С. В. Козеренко из проб, отобранных под микроскопом (при увеличении 90) и помещенных в шарики из резинового клея. Съемка производилась в камере РКД-57,  $\lambda_{Cu}$ , Ni фильтр с внутренним стандартом (NaCl). Сопоставление полученных порошкограмм с эталонными подтверждает идентичность исследованных минералов с зелигманитом и синнеритом.

Под микроскопом по справочным сведениям зелигманит сходен с бурнонитом. По данным проведенных исследований, зелигманит в отраженном свете нейтрального (светло-серого) цвета с очень слабым коричневатым (бурнонит зеленовато-голубоватым) оттенком; отражательная способность умеренная, несколько ниже, чем у бурнонита, и отчетливо ниже, чем у галленита, но выше, чем у блеклых руд; двуотражение в воздухе по визуальной оценке слабое, но в пластинчатых двойниках выявляется отчетливо. Эффекты анизотро-



Фиг. 6. Результаты исследования микрозондом оторочки (1) зелигманита и синнерита [на существенно халькопиритовых (2) рудах. Растровая картина (а) распределения тока через образец, (б) в излучении мышьяка, (в) в излучении сурьмы]

нии отчетливые, сильнее, чем у бурнонита. Характерные для бурнонита полисинтетические паркетобразные двойники у зелигманита наблюдаются часто (фиг. 4). Внутренние рефлексии красные, более густые, чем у бурнонита, заметны только в очень тонком порошке с иммерсией. Минерал мягкий, полируется легко, относительный рельеф и твердость практически одинаковы с бурнонитом.

Н блеклых руд  $\geq$  Н зелигманита слегка  $>$  Н галенита. Твердость по микровдавливанию в зависимости от сечения колеблется в пределах 151—205  $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$  (нагрузка 10—20 г). Форма сечений преимущественно удлиненная, спайность не наблюдалась.

Проведенные на опытной модели прибора «Блеск» (Государственный оптический институт, ГОИ) измерения спектров отражения бурнонита и зелигманита показали, что при общем большом сходстве в видимой области спектра профилей кривых  $R$  этих минералов, выявившиеся отличия достаточно характерны для их индивидуализации (фиг. 7, табл. 4). Подобие оптических спектров зелигманита и бурнонита проявляется в почти полном параллелизме кривых отвечающих максимальным и минимальным значениям показате-

Таблица 3. Мелкоплоскостные расстояния зелигманита, бурнонита, синнерита, лаутита

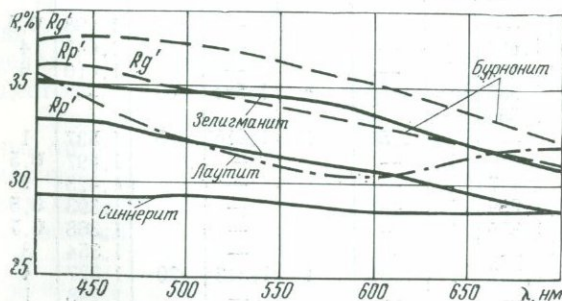
Зелигманит					Бурнонит		Синнерит				Лаутит	
исследуемый образец	атлас Пикока				атлас Пикока		исследуемый образец		из работы Marumo et al., 1964		атлас Пикока	
	$d(\text{Å})$	$I$	$d(\text{Å})$	$I$	$hkl$	$d(\text{Å})$	$I$	$d(\text{Å})$	$I$	$I$	$d(\text{Å})$	$I$
5,72	5	5,72	60	011	5,79	3					5,68	3
4,72	3	4,70	40	111	4,75	0,5					4,96	1
4,35	1	4,35	30	020	4,37	4						
4,07	1	4,06	20	200	4,08	3						
—	—	—	—	—	3,90	8					3,95	0,5
3,85	7	3,85	80	120	—	—					3,10	10
3,63	1	3,63	10	{ 210 201	3,68	2	2,97	10	3,04	90		
3,21	3	3,22	30	112	3,27	2						
2,96	3	2,97	40	220	2,99	4					2,99	1
2,88	1	2,87	10	022	2,90	1					2,86	2
—	—	—	—	—	2,82	2	2,62	4	2,63	15		
2,72	10	2,72	100	130	2,74	10					2,72	2
—	—	—	—	—	2,69	4						
2,56	5	2,56	50	{ 310 131	2,59	5					2,53	1
2,43	1	2,44	10	{ 311 013	—	—					2,46	3
—	—	—	—	—	2,37	1					2,40	0,5
2,33	3	2,34	30	{ 113 222	2,30	1					2,30	0,5
—	—	—	—	302	2,24	1					2,22	1
—	—	2,21	20	321	2,16	0,5					2,17	3
2,11	3	2,11	30	{ 123 140	2,09	2					2,10	0,5
—	—	2,04	5	400	2,02	0,5					2,06	3
1,967	3	1,973	40	410	1,985	3					1,965	0,5
—	—	—	—	322	1,945	3					1,903	8
1,909	4	1,914	50	{ 331 033	—	—	1,85	9	1,859	70		
1,850	4	1,848	40	{ 303 142	1,848	4					1,838	1
—	—	1,791	0,5	402	—	—	—	—	—	—	1,797	4
1,744	7	1,749	7	{ 412 024	1,728	0,5	—	—	—	—	—	—
1,713	2	1,707	3	—	—	—	—	—	—	—	1,698	0,5
1,664	4	1,656	4	—	1,664	2	—	—	—	—	1,642	4
1,610	2	1,610	2	—	1,631	2	—	—	—	—	1,610	6
—	—	—	—	—	1,585	0,5	1,57	8	1,584	65	—	—
1,563	2	1,563	1	—	1,556	2						
1,527	8	1,535	3	—	—	—	1,51	1	1,516	5	1,537	1
1,481	2	1,486	3	—	1,480	1	—	—	—	—	1,497	0,5
1,413	6	1,414	5	—	1,427	2	—	—	—	—	1,423	2
—	—	—	—	—	1,389	1	—	—	—	—	1,393	0,5
1,365	3	1,373	3	—	1,365	1	—	—	—	—	1,368	0,5
—	—	1,352	1	—	—	—	—	—	—	—	1,354	3
1,325	2	1,329	2	—	1,337	1	1,31	4	1,313	20	1,327	4
1,278	2	1,282	2	—	—	—	—	—	—	—	1,298	1

Таблица 3 (окончание)

Зелигманит				Бурнонит		Синнерит				Лаутит	
исследуемый образец		атлас Пикока		атлас Пикока		исследуемый образец		из работы Magumo et al., 1964		атлас Пикока	
$d(\text{Å})$	$I$	$d(\text{Å})$	$I$	$hkl$	$d(\text{Å})$	$I$	$d(\text{Å})$	$I$	$I$	$d(\text{Å})$	$I$
—		1,262	1		1,252	0,5	—		—	1,274	2
—		1,234	2		1,228	1	—		—	1,257	0,5
1,207	5	1,208	3		—		—		—	1,232	5
1,178	1	1,174	1		1,152	1	1,20	6	1,206	40	0,5
1,136	1	1,138	1		1,118	0,5	—		—	1,191	0,5
—		1,103	2		1,106	1	1,175	1	1,174	5	2
—		1,087	1		—		—		—	1,149	3
1,068	5	1,071	4		—		—		—	1,131	0,5
1,039	3	1,045	2		—		—		—	1,117	2
—		1,024	1		—		1,07	7	1,073	80	5
—		0,995	1		—		1,01	6	—	1,043	3
—		0,982	1		—		0,839	3	—	1,030	5
0,952	3	0,956	4		—		0,826	4	—	—	—
0,915	3	—			—		0,797		—	—	—
0,898	4	—			—		—		—	—	—

телей отражения минералов, что указывает на постоянство двуотражения в пределах всего видимого спектра. Вместе с тем абсолютные значения  $R$  бурнонита (сурьмяного) выше значений  $R$  зелигманита (мышьякового) на  $\sim 5\%$  относительных. Сила эффектов двуотражения зелигманита  $\Delta R_{\text{отн}} \approx 0,09$  бурнонита,  $\Delta R_{\text{отн}} \approx 0,07$ .

Синнерит Эльбрусского месторождения сходен в отраженном свете с лаутитом и блеклыми рудами, особенно серебросодержащим теннантитом. Цвет нейтральный (светло-серый) с коричневатым оттенком, тоннальность которого несколько меняется по зонам (см. фиг. 4). Отражательная способность умеренная, ниже  $R$  зелигманита, практически идентична с теннантитом и лаутитом. Эффекты анизотропии слабые, обнаруживаются редко в благоприятных условиях в иммерсии; двуотражение, двойники, спайность не наблюдались. Относительный рельеф незначительно выше, чем у зелигманита.



Фиг. 7. Спектры отражения зелигманита, бурнонита, синнерита, лаутита. Измерено на приборе «Блеск»

Т а б л и ц а 4. Результаты измерения показателей отражения (R) и силы двуотражения ( $\Delta R_{отн}$ ) зелигманита, бурнонита, синнерита и лаутита в интервале спектра  $\lambda=420-700$  н.м. в воздухе

Минерал	R, %; $\Delta R$ в долях единицы	420	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680	700
		Зелигманит	Rg'	35,2	35,2	34,9	34,7	34,7	34,7	34,7	34,5	34,1	33,7	33,0	32,3	31,8
	Rp'	33,4	33,3	33,0	32,5	32,3	31,8	31,5	31,2	31,0	30,6	30,3	29,8	29,3	28,9	28,4
	$\Delta R_{отн}$	0,06	0,04	0,05	0,07	0,07	0,08	0,09	0,1	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07
Бурнонит	Rg'	37,4	37,8	37,4	37,5	37,3	37,1	36,6	36,0	35,7	35,2	34,7	34,2	33,4	32,8	32,3
	Rp'	36,1	36,2	35,8	35,1	34,8	34,7	34,2	33,5	33,4	33,0	32,8	32,2	31,9	31,6	31,2
	$\Delta R_{отн}$	—	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,05	0,05	0,05	0,04	—	—
Синнерит	R	29,3	29,3	29,3	29,2	29,2	29,1	29,0	28,9	28,7	28,6	28,5	28,5	28,6	28,6	28,6
Лаутит	R	35,7	34,8	33,8	32,9	32,2	31,6	31,1	30,7	30,3	30,3	30,6	31,2	31,7	31,9	31,9

Условия измерения: опытная модель прибора «Блеск» (ГОИ), объектив 20 $\times$  с апертурой 0,40, измерения проведены Т. Н. Чвилевой; сила двуотражения вычислялась по формуле  $\Delta R_{отн} = \frac{R_g - R_p}{R_g}$ .

Результаты измерения в идентичных условиях спектров отражения синнерита Эльбрусского месторождения и лаутита из месторождения Лаута (см. табл. 4, фиг. 7) подтверждают мнение о том, что исследованные образцы принадлежат к двум различным минеральным видам.

Оптические свойства синнерита из Бинненталя несколько отличаются от наблюдавшихся нами для синнерита Эльбрусского месторождения. По приведенному в работе Грессера (1965) описанию, синнерит Бинненталя, как это наблюдалось и нами, похож на лаутит, цвет желтовато-коричневый, отражательная способность умеренная, при  $\lambda = 530 \text{ нм}$   $R = 29,5-31,5\%$ , двуотражение слабое, но эффекты анизотропии при скрещенных николях отчетливые, даже цветные; твердость по микровдавливанию  $357 \text{ кг/мм}^2$ .

Авторы проведенного исследования выражают глубокую благодарность Л. С. Дубакиной и О. Е. Юшко-Захаровой за выполненные на микрозонде определения состава зелигманита и синнерита, В. И. Степанову за консультации по структурным вопросам.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бочарова Г. И. Стадии минералообразования двух групп гидротермальных полиметаллических месторождений Северного Кавказа.— Вестн. Изд. МГУ, серия биол., почв., геол., геогр., № 1, 1958.
- Бочарова Г. И. Минералогия руд гидротермальных полиметаллических месторождений палеозойского возраста северного склона Центрального Кавказа. Дисс. канд. геол.-мин. наук. Москва, 1962.
- Штрунц Х. Минералогические таблицы, 1962.
- Чан-Ту-чжи. Минералогия и геохимия руд Эльбрусского полиметаллического месторождения. Дисс. канд. геол.-мин. наук. Москва, 1964.
- Graeser S. Die mineralfundstellen im Dolomit des Binnantales.— Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt. N 45, 1965.
- Marumo F., Nowacki W. The crystal structure of lautite and of sinnerite, a new mineral from the Lengenbach quarry, Binnatal Switzerland.— Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt. N 44, 1964.
- Nowacki W. Überlick über einige Sulfid und Arseno-sulfosalz — Kristallstrukturen. Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt. N 47, 1967.
- Nowacki W., Marumo F., Takéuchi Y. Untersuchungen an Sulfiden aus dem Binnatal.— Schweiz Mineral. Petrog. Mitt. N 44, 1964.

Г. Н. Нечелюстов, В. А. Мырзин, Н. Г. Шумкова

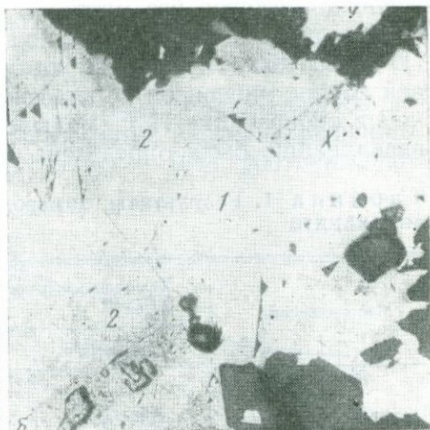
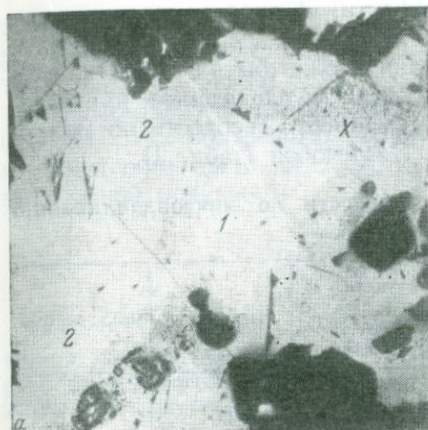
Лиллианит, представляющий собой сложный сульфид свинца и висмута, впервые был выделен в качестве самостоятельного минерального вида Х. Ф. Келлером и Х. А. Келлером (H. F. Keller, H. A. Keller, 1885) при исследовании ими материала из рудника Лиллиан (Колорадо). Позднее он был установлен на ряде других месторождений — Гладхамаре (Lindström, 1887; Flink, 1910; Johansson, 1924), Йиллярви (Borgström, 1910). Однако последующими исследованиями самостоятельность выделенного минерального вида неоднократно оспаривалась. Так, музейный образец лиллианита из Колорадо, по данным Эммонса, Ирвинга и Лафлина (Emmons et al., 1927), оказался смесью галенита, аргентита и висмутина, а лиллианит из месторождения Йиллярви, согласно Ваасьеки и Кайтаро (Vaasjoki, Kaitaro, 1951), представлял собой смесь селеносодержащего козалита и галенита. Изучая лиллианит из месторождения Гладхамар, Берри (Berry, 1940) показал присутствие в нем двух фаз: галенита и галенобисмутита. Некоторое время о новых находках лиллианита больше нигде не сообщалось и лишь в 1959 г. лиллианит был обнаружен Д. О. Онтоевым на Букукинском месторождении и впервые охарактеризован рентгенометрически. Затем появились еще две работы, посвященные описанию минерала одинакового с лиллианитом состава, но отличавшихся по рентгенограмме между собой и от лиллианита Д. О. Онтоева — это минералы Купчика (Kurčik и др., 1961) и Л. Ф. Сырицо и В. М. Сендеровой (1964). Последними были исследованы две разновидности этого минерала — пластинчатая и волокнистая. Различие рентгеновских данных для минералов одинакового состава дало основание Л. Ф. Сырицо и В. М. Сендеровой предположить возможность существования полиморфных модификаций соединения  $Pb_3Bi_2S_6$ . Однако А. А. Годовиков (Годовиков и др., 1967) указали на сходство дебаеграммы пластинчатого минерала Л. Ф. Сырицо и В. М. Сендеровой с синтетическим гунгарритом, а волокнистый минерал, по их мнению, представляет смесь козалита и галенита. В. А. Кляхин (1968), ссылаясь на работу Франка, предполагает, что минерал, описанный Купчиком, является висмутовым джемсонитом. В. Ф. Барабанов (1961, 1967), изучая лиллианиты из Букукинского месторождения, а также образец, полученный от Д. О. Онтоева, пришел к выводу, что минерал представляет собой механическую смесь козалита, висмутина и галенита. В. А. Кляхин и М. Т. Дмитриева (1968), изучая

лиллианит, полученный путем гидротермального синтеза, установили его идентичность с образцом природного лиллианита Д. О. Онтоева. Таким образом, образцы лиллианита при детальном исследовании оказались или механическими смесями, или другими минералами и только лиллианит, описанный Д. О. Онтоевым, может быть принят в качестве самостоятельного минерального вида. В самое последнее время появилось еще одно сообщение о находке лиллианита в кварцевых жилах рудопроявления Чеваты (Малахов и др., 1968). Критический анализ этой работы не дает оснований рассматривать описанный минерал как лиллианит, хотя приведенный в ней химический анализ относительно хорошо рассчитывается на формулу лиллианита, однако в нем настораживает наличие большого количества сурьмы, которая не является характерным элементом для лиллианита. Кроме того, приводимая авторами рентгенограмма отличается от известного эталона лиллианита и соответствует смеси галенита и козалита. Хотя авторы указывают, что исследуемый ими минерал был частично разложен на галенит и козалит, но и в этом случае на рентгенограмме должны быть зафиксированы характерные линии лиллианита — 3,48 (10); 1,958(6); 1,774(5).

Минерал, соответствующий по составу и рентгенограмме лиллианиту О. Д. Онтоева, был установлен нами в рудах Букуинского, Караобинского и Бом-Горохонского месторождений. В рудах Букуинского месторождения лиллианит образует сравнительно крупные (до 2—3 см в поперечнике) скопления, приуроченные к друзовым полостям кварцевых жил и наблюдается в тесной ассоциации с козалитом, халькопиритом и кальцитом.

На Караобинском месторождении лиллианит встречается в кварцевых жилах, относящихся к поздним стадиям рудоотложения в участках, обогащенных сульфидами и прежде всего галенитом. Этот минерал образует мелкие призматические включения в галените размером от  $0,05 \times 0,01$  мм до  $0,08 \times 0,1$  мм (фиг. 1). Установлен только под микроскопом и диагностирован на основании минералогического изучения данных рентгеноспектрального анализа и рентгенограммы. Для лиллианита в указанных рудах чрезвычайно характерно явление распада на галенит, самородный висмут и субмикроскопический неизвестный минерал. При этом распад всегда начинается с концевых частей призматических сечений кристаллов. При интенсивном распаде, что наблюдается наиболее часто, лиллианит полностью превращается в биминеральные псевдоморфозы галенита и самородного висмута. Если процессом распада охвачены только концевые части кристаллов, то в слабо измененных участках хорошо заметна закономерная ориентированность расположения галенита, образующего изогнутые поперечные вростки в лиллианите в сочетании с изометричными, одновременно погасающими вростками самородного висмута и неизвестным слабо отражающим минералом (фиг. 2).

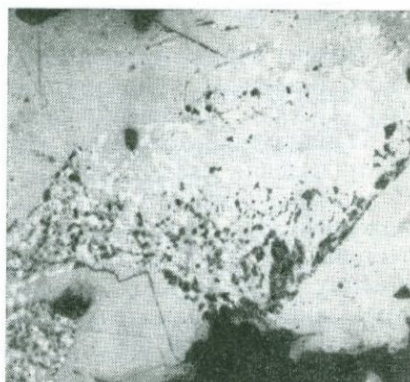
В рудах Бом-Горохонского месторождения лиллианит был установлен в кварцево-вольфрамитовой жиле № 1. Здесь он встречается



**Фиг. 1.** Включение лиллианита (1) в галените (2); при одном николе (а) и в полускращенных николях (б). В краевых частях кристаллов лиллианит распадается на галенит и самородный висмут

X — участок, приведенный на фиг. 2, месторождение Караоба, увел. 50

**Фиг. 2.** Распад лиллианита на галенит и самородный висмут с образованием графической структуры распада, месторождение Караоба. Увел. 250



в виде агрегата короткопризматических кристаллов, которые обычно в ассоциации с козалитом образуют маломощные прожилки или гнездообразные скопления (до 1,5—2 см в поперечнике), приуроченные к друзовым пустоткам жильного кварца. Помимо козалита лиллианит ассоциирует со сфалеритом, пиритом и галенобисмути-том.

Авторами были исследованы лиллианиты из всех трех месторождений. Кристаллы лиллианита имеют короткопризматический габитус и достигают 3—5 мм. Спайность, совершенная вдоль удлинения по пинакоиду, излом раковистый. Цвет лиллианита серо-стальной, блеск металлический, сильный. Плотность минерала, установленная микрометодом, —  $6,92 \pm 0,05$  (аналитик В. М. Недобой).

Под микроскопом лиллианит наблюдается в виде агрегата призматических или реже неправильных зерен размером от 0,03 до 2 мм. В отраженном свете белый со слабым кремовым оттенком, двуотра-

жение отчетливое без цветного эффекта. В скрещенных николях сильно анизотропный. Погасание относительно удлинения прямое. По относительному рельефу лиллианит может быть отнесен ко второй группе минералов по классификации Айтенобардта, приведенной в справочнике И. С. Волинского (1966). Твердость по микродавлению была определена В. Н. Недобой (табл. 1).

**Таблица 1. Результаты замеров твердости по микродавлению лиллианита**

Месторождение	Пределы изменения твердости, кг/мм <sup>2</sup>		Нагрузка, Г	Число замеров
	удлинению	⊥ удлинению		
Букука	189—217	198—205	20	10
Караоба	208—235	187—214	20	10
Бом-Горохонское	189—239	167—214	20	10

Замеры отражательной способности по спектру для Букукинского лиллианита в призматических сечениях проводились на приборе ПООС-1. Измерения велись в воздухе с объективом 21×.

Направление колебаний поляризатора перпендикулярно плоскости падения света. Главное сечение выбиралось статистически. Сила двуотражения ( $\Delta Rg, p$  отн.) рассчитывалась по формуле, предложенной И. С. Волинским (1963). Эталоном служил кремний, аттестованный в лаборатории ИГЕМ АН СССР на приборе ПИОР по эталону Национальной физической лаборатории Англии. Результаты замеров отражательной способности лиллианита, снятые со сглаженной кривой (фиг. 3), приведены в табл. 2.

**Таблица 2. Результаты измерения главных показателей отражения и силы двуотражения лиллианита в интервале спектра 440—660 н.м**

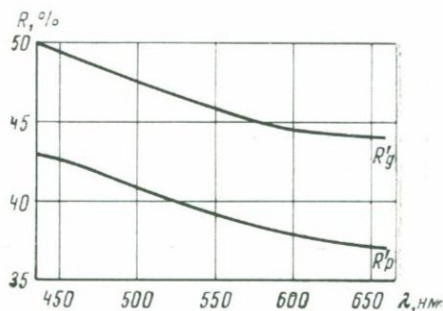
Оптические показатели	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660
$Rg', \%$	49,8	49,1	48,3	47,5	46,8	46,2	45,5	44,9	44,4	44,3	44,2	44,1
$Rp', \%$	42,9	42,3	41,7	40,8	40,1	39,4	38,7	38,3	37,8	37,5	37,3	37,1
$\Delta Rg, p$	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16

Следует отметить, что по отражательной способности лиллианит отличается от галенита только в положении  $Rp$ , отчетливо более низкой по сравнению с  $R$  галенита. По  $Rg$  в воздухе и в иммерсии он практически неотличим от галенита (фиг. 1,а), что находится в соответствии с результатами измерения  $R$  лиллианита по спектру (табл. 2). Анализ колориметрических кривых лиллианита показы-

вает, что главные показатели отражения ( $R_g$  и  $R_p$ ) обладают однородным характером дисперсии и относятся к нормальному типу.

Степень насыщенности цвета ( $\Delta R_{\lambda_{440-660}}$ ) рассчитывалась по способу И. С. Вольнского (1963). Полученные значения величины насыщенности цвета для  $R_g' - 0,11$  и  $R_p' - 0,14$ , соответствуют визуальной оценке.

Фиг. 3. Кривые дисперсии отражательной способности лиллианита в воздухе

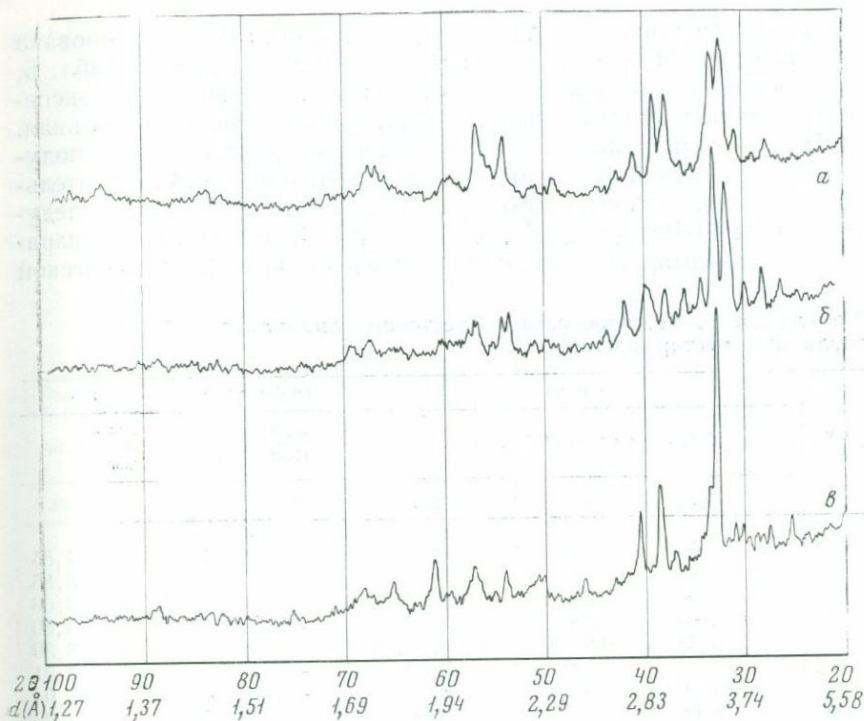


Химический анализ лиллианита из Букукинского месторождения выполнен Н. Г. Шумковой. Степень чистоты анализируемой пробы контролировалась микроскопическими наблюдениями за прессонок зерен, взятых из материала, подвергнутого анализу. Учитывая тот факт, что сложные сульфиды свинца и висмута часто образуют микроскопические сростания между собой и практически неотличимы друг от друга по оптическим свойствам в аншлифах, гомогенность исследуемого образца была проверена на японском рентгеновском микроанализаторе JXA-5. Химический состав лиллианита Карабинского месторождения из-за микроскопических размеров его включений выполнен на рентгеновском микроанализаторе фирмы «Камека». Результаты этих анализов в сопоставлении с данными Д. О. Онтоева приведены в табл. 3.

Рентгенографическое исследование лиллианита проводилось методом порошка в камерах РКД ( $\lambda_{Cu}$  и  $\lambda_{Fe}$ ) и на дифрактометре УРС-50И ( $\lambda_{FeK\alpha}$ ), скорость счетчика 1 град/мин. Поправки вводились по внутреннему стандарту NaCl. Результаты расчета рентгенограммы и дифрактограммы в сопоставлении с данными В. А. Кляхина для природного лиллианита приведены в табл. 4. С целью уточнения диагностики лиллианита на дифрактометре УРС-50И в аналогичных условиях были сняты эталонные образцы козалита (месторождение Караоба) и кобеллита (месторождение Восток-2). Как видно на фиг. 4, дифрактометрические кривые этих минералов и лиллианита отличны друг от друга. Параметры элементарной ячейки определить не удалось, так как при отборке образцов для монокристалльной съемки оказалось, что все они деформированы. Для снятия деформированного слоя было применено травление кристаллов смесью концентрированных кислот HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub>.

Таблица 3. Результаты химических анализов и расчета формул лиллианита

Элементы	Месторождение Букука			Месторождение Караоба			Данье Д. О. Онтаева		
	вес. %	атомные количества	атомные отношения	вес. %	атомные количества	атомные отношения	вес. %	атомные количества	атомные отношения
Pb	47,16	0,2276	2,73	51,3	0,247	3,03	48,30	0,2331	2,86
Ag	0,51	0,0047	0,006	Не анализировался			2,20	0,0204	0,25
Cu	1,60	0,0252	0,30	Следы			Не обн.		
Bi	34,14	0,1633	1,96	31,5	0,150	1,84	33,17	0,1587	1,95
Sb	Не обн.			Не обн.			0,15	0,0012	0,01
Fe	" "			" "			Не анал.		
F	15,88	0,4952	5,95	16,0	0,499	6,12	15,49	0,4831	5,93
H <sub>2</sub> O	0,23						Не обн.		
Сумма		99,52		98,8			99,31		
Удельный вес		6,92							
Формула		$(Pb_{2,73}Cu_{0,30}Ag_{0,05})_{3,09}$ $Bi_{1,95}S_{5,95}$		$Pb_{3,03}Bi_{1,84}S_{6,12}$			$(Pb_{2,86}Ag_{0,25})_{3,11}$ $(Bi_{1,95}Sb_{1,01})S_{5,93}$		



Фиг. 4. Дифрактометрические кривые лиллианита (а), кобеллита (б) и козалита (в)

в соотношении 3 : 1 : 1, но получить монокристалла, пригодного для рентгеновского изучения, к сожалению, так и не удалось.

Параметры элементарной ячейки Букукинского лиллианита в соответствии с данными Х. Х. Отто и Х. Штрунца (Otto, Strunz, 1968) были определены по дифрактограмме. Полученные параметры ячейки в сопоставлении с аналогичными данными для природных и синтетических лиллианитов приведены в табл. 4.

Таблица 4. Сопоставление параметров элементарной ячейки природных и синтетических лиллианитов

	Природный		Синтетический	
	месторождение Букука, данные авторов	месторождение Родопы (Franc и. а., 1967)	данные Н. Н. Отто (Otto, 1968)	данные В. А. Кляхица (1958)
$a_0$	13,56	13,51	13,52	13,5
$b_0$	20,56	20,84	20,61	20,7
$c_0$	4,10	4,07	4,11	4,15
$v_0$	1143,05	1145,90	1148,02	1162,5

Дифрактограмма исследованного образца была проиндцирована на основе полученных параметров. Как видно из данных табл. 5, сходимость межплоскостных расстояний, рассчитанных по экспериментальным данным и вычисленных, вполне удовлетворительная.

Число формульных единиц, вычисленное в соответствии с полученной химической формулой, оказалось близким к 4. Следовательно, кристаллохимическая формула лиллианита будет иметь следующий вид:  $4[(\text{Pb}_{2,73}\text{Cu}_{0,30}\text{Ag}_{0,06})_{3,09}\text{V}_{1,96}\text{S}_{5,95}]$ . На основании параметров элементарной ячейки и полученной кристаллохимической

**Таблица 5. Межплоскостные расстояния лиллианита различных месторождений**

Номер п/п	Букука				Бом-Горохонское		Букука	
	Дифрактометр (УРС-50И Fe/Mn)*				РКД-57,3 мм Си-излучение		Данные В. А. Клячина	
	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>изм</sub>	<i>hkl</i>	<i>d</i> <sub>вмч</sub>	<i>l</i>	<i>d</i> $\alpha$	<i>l</i>	<i>d</i> $\alpha$
1	4	4,09	240	4,10	2	4,13	3	4,05
2	3	3,93	101	3,92	1	3,90	3	3,85
3	3	3,66	121	3,67	2	3,71	2	3,66
4	9	3,48	250	3,52	10	3,53	9	3,50
5	8	3,39	131; 400	3,40; 3,39	7	3,41	6	3,39
6	2	3,24	420	3,22	—	—	3	3,21
7	1	3,10	141	3,12	—	—	2	3,04
8	6	3,00	311	3,00	6	3,03	6	3,00
9	7	2,90	321	2,91	8	2,93	9	2,91
10	4	2,78	331	2,78	6	2,79	6	2,77
11	1	2,68	270	2,69	2	2,69	4	2,68
12	2	2,57	080	2,57	—	—	1	2,57
13	4	2,35	171	2,35	5	2,35	6	2,34
14	1	2,28	470	2,22	—	—	3	2,26
15	7	2,15	181; 531	2,15; 2,15	8	2,15	10	2,14
16	1	2,10	541; 640	2,07; 2,07	—	—	—	—
17	10	2,05	0.10.0; 002	2,06; 2,05	10	2,07	10	2,05
18	2	1,968	650	1,980	5	1,987	—	—
19	5	1,958	381	1,962	4	1,962	6	1,955
20	4	1,877	561; 660	1,888; 1,887	4	1,886	4	1,875
21	2	1,823	391	1,825	—	—	3	1,820
22	2	1,787	571	1,792	—	—	3	1,785
23	5	1,774	252	1,771	6	1,779	6	1,778
24	5	1,749	412; 701	1,748; 1,751	6	1,748	6	1,747
25	1	1,667	820	1,672	—	—	—	—
26	1	1,635	272	1,632	1	1,635	1	1,629
27	—	—	—	—	—	—	1	1,599
28	2	1,512	612	1,514	1	1,513	1	1,514
29	1	1,485	632	1,483	1	1,488	2	1,480
30	4	1,448	781	1,447	4	1,455	4	1,499
31	1	1,410	911	1,411	2	1,398	2	1,420
32	2	1,386	662	1,388	—	—	2	1,383
33	5	1,334	133 4.10.2	1,334; 1,334	4	1,337	8	1,326
34	3	1,308	812; 313	1,304; 1,306	2	1,310	5	1,294

\* Интенсивность оценивалась по рентгенограмме.



**Фиг. 5.** Лиллианит (серое) проникает в тонкопризматические кристаллы козалита (белый). Месторождение Букука, николи полускрещены. Увел. 250



**Фиг. 6.** Графическая структура срастания козалита (белый) и галенита (серый) протравлено  $\text{FeCl}_3$ , месторождение Караоба, аншлиф. Увел. 150

формулы была рассчитана теоретическая плотность лиллианита, которая оказалась равна 7,15. Экспериментальная плотность получилась несколько заниженной, что, по-видимому, обусловлено сравнительно высоким содержанием  $\text{Cu}$  и  $\text{Ag}$  в исследованном лиллианите.

Д. О. Онтоев (1959, 1964), изучая лиллианит из месторождения Букука, указывал, что в процессе рудоотложения, выделение его

относится к завершающим фазам. Согласно его данным, в друзовых пустотках в жильном кварце первым образовался лиллианит, затем пластинчатый минерал, близкий по составу козалиту и превращенный при распаде в тонкополосчатый агрегат козалита и галенита, затем игольчатый козалит и, наконец, галенит.

Проведенное нами изучение парагенетических ассоциаций и возрастных взаимоотношений лиллианита с другими минералами в рудах месторождений Букука и Бом-Горохонского, показывает, что его кристаллизация действительно происходила в конечную стадию процесса минералообразования после выделения вольфрамита, висмутита, халькопирита и сфалерита, до отложения основной массы галенита. По отношению к козалиту лиллианит является более поздним, так как по тонким трещинкам проникает в тонкопризматические кристаллы козалита и нередко интенсивно замещает последний (фиг. 5).

В рудах Караобинского месторождения лиллианит также является одним из наиболее поздних минералов, поскольку он встречен исключительно в галените. Что же касается описанного Д. О. Онтоевым пластинчатого минерала, то в рудах Караобинского месторождения нами наблюдался минерал, морфологически похожий на описанную разновидность; при травлении в нем обнаруживалась графическая структура срастания козалита с галенитом (фиг. 6). Расчет химического анализа отобранной пробы показывает, что она представляет собой смесь двух фаз — козалита (90%) и галенита (10%). По времени выделения «пластинчатый минерал» образовался раньше, чем игольчатая разновидность козалита, поскольку он приурочен к массивному кварцу, тогда как игольчатый козалит к друзовым полостям кварцевых жил.

Таким образом, изучение лиллианита из трех месторождений грейзеново-редкометальной формации показало, что он имеет большую распространенность, чем считалось ранее, и приурочен к завершающим стадиям процесса рудоотложения.

## ЛИТЕРАТУРА

- Барabanов В. Ф. Минералогия вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья. Изд-во ЛГУ, 1961.
- Барabanов В. Ф. О «лиллианите» из Букукинского вольфрамитового месторождения. В кн. «Минералогия и геохимия вольфрамитовых месторождений». Изд. ЛГУ, 1967.
- Волынский И. С. Измерение оптических постоянных рудных минералов с помощью фотометрического окуляра ОКФ-1. Изд-во АН СССР, 1963.
- Волынский И. С. Определение рудных минералов под микроскопом. Изд-во «Недра», 1966.
- Годовиков А. А., Федорова Ж. Н., Колонин Г. Р. О рентгенограммах минералов ряда  $PbS-Bi_2O_3$ . В кн. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Изд-во «Наука», Сибирское отделение, Новосибирск, 1967.
- Кляхин В. А. Гидротермальный синтез минералов ряда  $PbS-Bi_2S_3$ . Автореферат диссертации, представленной на соискание ученой степени канд. геол.-минерал. наук. Новосибирск, 1968.

- Кляхин В. А., Дмитриева М. Т.* Новые данные о синтетическом и природном лиллианите.— Докл. АН СССР, 1968, т. 178, № 1.
- Малахов А. А., Назирова Р., Лихойдова И. И.* Лиллианит из кварцредкометалльных жил рудопоявления Чавата.— Докл. АН УзССР, 1968, т. 25, № 4.
- Онтоев Д. О.* Лиллианит Букукинского месторождения и условия его образования.— Докл. АН СССР, 1959, т. 126, № 4.
- Онтоев Д. О.* Особенности висмутовой минерализации в некоторых вольфрамовых месторождениях Восточного Забайкалья.— Труды Минерал. муз. им. А. Е. Ферсмана, 1964, вып. 15.
- Сырцо Л. Ф., Сендерова В. М.* К вопросу о существовании «лиллианита». — Зап. Всес. минерал. об-ва, ч. 93, 1964.
- Berry L. G.* Galenobismutit and «lillianit». — Amer. Miner., v. 25, N 11, 1940.
- Borgström L. H.* Mineralogiska notiser 7—10.7. Selenhaltig Lillianit från Tiliyrvi. — Geol. fören i Stockholm förhandl., Bd. 32, 1910.
- Emmons S. F., Irving Y. D., Loughlin G. E.* Geology and ore deposits of the Leadville mining district, Colorado.— Geol. Surv. Profess. Paper., 148, 1927.
- Flink G.* Bidrag till Sveriges mineralogie lillianit. — Ark. Kemi Min. Geol., Bd. 3, N 35, 1910.
- Johansson K.* Bidrag till Gladhammergruvornas mineralogie.— Ark. Kemi, Bd. 9, N 8, 1924.
- Keller H. F., Keller H. A.* A new variety of kobellite.— J. Amer. Ceram. Soc., v. 7, 1885.
- Kupčik V., Matherny M., Varček C.* Prispevek k problemu strukture mineraly «lillianit». — Geol. sbor. Sloven. Ak. v., R. 12, N 1, 1961.
- Lindström G.* Notiz über das Vorkommen von Wismuthmineralien bei Gladhammer, Kalmar Län, Schweden.— Geol. fören. i Stockholm förhandl., Bd. 9, 1887.
- Vaasyoki O., Kaitaro S.* Lillianite from Yiliyärvi, Oriyärvi region.— Bull. Commiss géol. Finlande, N 154, 1951.
- Franz L., Kupčik V., Makovický E.* Lillianit.— Vortrag der Sektion f. Kristallkunde DMG, Bonn, 1967.
- Otto H. H., Strunz H.* Zur Kristallchemie synthetischer Blei — Wismut — Spieglanze.— Neues Jahrbuch für Mineralogie. Abhandlungen, N 1, t. 108, 1968.

## О КОБЕЛЛИТЕ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ УСТАРАСАЙ

*Л. Н. Соболева, В. А. Мымрин, Н. Г. Шумкова*

### Общие замечания

Кобеллит относится к очень редким минералам. Наиболее полные данные, имеющиеся о нем в справочной литературе, основываются на результатах исследования материала из месторождения Хвена (Швеция), где он впервые был открыт в 1839 г. Саттербергом и из рудника Силвер Белл, о. Оурей, шт. Колорадо (Keller, 1889).

В работах первых исследователей приводятся сведения о химическом составе, удельном весе и макросвойствах минерала, которые характеризуются большой близостью с козалитом. На этом основании для кобеллита была рассчитана формула по типу козалитовой  $Pb_2(Bi, Sb)_2S_5$  и в справочной литературе он стал рассматриваться как сурьмяный аналог козалита. Макроскопически кобеллит, возможно, неотличим также и от лиллианита, о чем говорит тот факт, что один из эталонных образцов кобеллита из месторождения Хвена, в действительности, оказался лиллианитом. Это дало повод Раммельсбергу (Rammelsberg, 1875) и Флинку (Flink, 1914) отрицать существование кобеллита. Однако в те же годы Келлер (Keller, 1889) подтвердил кобеллит новой находкой его на месторождении Силвер Белл. Что же касается образцов из месторождения Хвена, то, по мнению Келлера, там присутствует наряду с кобеллитом и лиллианит. Тем не менее кобеллит стал рассматриваться как сомнительный минерал и так был внесен в справочник Дэна (Дэна и др., 1950).

Значительно позднее музейные образцы кобеллита из месторождения Хвена были заново исследованы Шнейдерхоном и Рамдором (Scheiderhöhn, Ramdohr, 1931; Рамдор, 1962), описавшими свойства минерала в отраженном свете и Наффилдом (Nuffield, 1948), определившим параметры элементарной ячейки. Последние оказались отличными от козалита. Благодаря исследованиям Наффилда кобеллит стал считаться самостоятельным минералом и состав его был выражен новой формулой:  $6PbS \cdot FeS \cdot 2Bi_2S_3 \cdot Sb_2S_3$ . Предлагая свой вариант формулы кобеллита, Наффилд высказал, однако, сомнение в достаточной точности использованных им данных химического анализа Саттерберга, а также удельного веса и имел в виду в дальнейшем необходимость уточнения формулы кобеллита на новом фактическом материале.

После исследований Наффилда кобеллит был обнаружен, но в микрочимических в ряде месторождений: в СССР Устарасай (Сахарова, 1955), в Чехословакии Фихтенхубел (Trdlička, Курка, 1957),

Хуммел (Hak, Курка, 1958), Спш-Гемер (Novak, 1961), Хенелова (Vaclav, 1964) и в Канаде Бритиш Колумбия (Thompson, 1954). Диагностика этого минерала обосновывалась рентгеновским и спектральным анализом.

Новые химические анализы кобеллита, а также детальное описание свойств этого минерала оказалось возможным выполнить на материале только из двух месторождений: Устарасай и Восток-2, Приморье (Соболева, 1967; Нечелюстов, Мыррин, 1968). В результате последнего исследования был предложен еще один вариант формулы кобеллита:  $Pb_{13}(Bi, Sb)Sb_5S_{32}$ .

В недавно опубликованной работе Харриса (Harris et. al., 1968) приведены результаты микрорентгеноспектрального анализа эталонного образца кобеллита из месторождения Хвена, которые существенно отличаются от химического анализа, на котором основывались расчеты Наффилда, а также от ранее опубликованных данных других исследователей. Не давая объяснений по поводу различий в результатах химических анализов и рентгеноспектрального микроанализа для образцов из месторождения Хвена, Харрис и его соавторы предлагают для кобеллита иную формулу:  $5PbS \cdot 4(Bi, Sb)_2S_3$ .

Таким образом, полученная за последние годы дополнительная информация о составе кобеллита, вопреки предположению Наффилда, привела исследователей к еще большим разногласиям. Сравнивая результаты, полученные нами в ходе исследования кобеллита из месторождения Устарасай с исходным фактическим материалом других исследователей и убедившись, что, несмотря на безусловно имеющиеся различия, они содержат много общего, мы попытались подойти к оценке состава кобеллита с иных позиций, а именно, приняв исходные данные различных исследователей как в одинаковой степени достоверные<sup>1</sup>.

Подобный взгляд на природу состава кобеллита согласуется также с представлениями Харриса о существовании ряда твердых растворов между свинцово-сурьмяно-висмутовыми и свинцово-сурьмяными сульфосолями, где кобеллит играет роль промежуточного члена. Согласно этим исследователям, состав кобеллита меняется непрерывно в части сурьмяно-висмутовой составляющей, приводя к обра-

<sup>1</sup> Настоящая работа по изучению кобеллита из месторождения Устарасай была полностью закончена к публикации в 1968 г. В 1970 г. в печати была опубликована статья М. С. Сахаровой и Н. Н. Кривицкой (Геология рудных месторождений, том 12, № 4), в которой сообщаются результаты новых детальных исследований нескольких образцов кобеллита из месторождения Перевальное. Состав образцов определялся на рентгеновском микроанализаторе. В отличие от данных Харриса, результаты рентгеноспектрального микроанализа, полученные авторами, сопоставимы с имевшимися химическими анализами кобелитов из других месторождений. Исследования однородности различных по составу образцов кобеллита, проведенные М. С. Сахаровой и Н. Н. Кривицкой, на рентгеновском микроанализаторе показали, что имеющиеся отклонения в составах кобеллита присущи данному минералу, что согласуется с представлениями, к которым пришли авторы настоящего сообщения.

зованию сурьмяного аналога кобеллита-тинтинита, в котором отношение  $Bi : Sb \leq 1 : 1$ . По мнению Харриса, у кобеллита очевидно должен существовать также и чисто висмутовый аналог. Это побудило нас расширить область сравнения кобеллита, введя соответствующие данные о козалите и тинтините.

### Результаты исследования

*Характер выделений и ассоциации.* Кобеллит обычно встречается в форме плотных масс, а также зернистых и волокнистых агрегатов стально- или свинцово-серого цвета со спайностью по (010). Он ассоциирует с ограниченным и довольно постоянным комплексом распространенных рудных минералов. Это обычно: пирит, пирротин, халькопирит, серебросодержащий тетраэдрит. Рамдор указывал также на тесную ассоциацию кобеллита с галенитом, которую он наблюдал в шлифе из месторождения Хвена. Характерной особенностью кобеллита является ассоциация его с висмутовыми минералами, в то время как минералы сурьмы отсутствуют. В непосредственном контакте с кобеллитом, а также в виде включений в нем наблюдались висмутин, тетрадимит, жозент и висмут самородный. В рудах месторождений, в которых встречался кобеллит, отмечались свинцово-висмутовые сульфосоли: козалит, лиллианит, галенобисмутит.

Сурьмяный аналог кобеллита — тинтинит, наоборот, ассоциирует со свинцово-сурьмяной сульфосолью — джемсонитом, и, по данным Харриса и др., не наблюдался с минералами висмута.

Исследовавшийся нами образец кобеллита из месторождений Устарасай представлял собой мономинеральный агрегат тусклого свинцово-серого цвета, пронизанный тонкой сетью прожилков охристого материала с англезитом. В отдельных участках на свежем сколе в кобеллите проявлена спайность в одном направлении. Макроскопически никаких посторонних рудных минералов в ассоциации с кобеллитом не наблюдалось. При микроскопическом изучении шлифов в незначительных количествах обнаружены пирит, халькопирит, арсенопирит и точно неопределенный высокоотражающий бесцветный мягкий минерал, возможно сульфотеллурид висмута, установленный в рудах месторождения Устарасай Э. Ф. Минцером (1968) и Э. А. Дунин-Барковской (1968).

*Данные рентгеноструктурного анализа.* Согласно всем исследователям, занимавшимся изучением кобеллита, данные рентгеновского анализа являются главным диагностическим критерием этого минерала. Наиболее близкими к кобеллиту в структурном отношении минералами являются два: козалит и тинтинит.

Как показали исследования Наффилда (Nuffield, 1948), кобеллит принадлежит к ромбической сингонии, пространственная группа  $D_{2h}^{13}$  —  $R\bar{3}m$  размеры элементарной ячейки:  $a = 22,62$ ,  $b = 34,08$ ,  $c = 4,02$  Å. Результаты, полученные Харрисом и др. (Harris et al., 1968) для образца из месторождения Салмо, практически совпа-

дают с данными Наффилда для эталонного образца кобеллита из месторождения Хвена:  $a = 22,56$ ,  $b = 34,00$ ,  $c = 4,04$  Å. Согласно Г. Н. Нечелюстову и В. А. Мырину (1968), кобеллит из месторождения Восток-2 имеет несколько отличные значения параметров:  $a = 21,84 \pm 0,02$ ,  $b = 35,21 \pm 0,03$ ,  $c = 4,05 \pm 0,01$  Å.

Тинтинаит также относится к ромбической сингонии, пространственная группа  $R\bar{3}m$ , параметры элементарной ячейки  $a = 22,30$ ,  $b = 34,00$ ,  $c = 4,04$  Å. Более высокое содержание сурьмы в нем, по сравнению с кобеллитом, по мнению Харриса и др., приводит к относительному уменьшению параметра  $a$ . Заметим, однако, что в кобеллите из месторождения Восток-2 параметр  $a$  еще меньше.

Козалит — минерал ромбической сингонии, пространственная группа  $D_{2h}^{16}$  —  $R\bar{3}m$ , параметры элементарной ячейки:  $a = 19,08$ ,  $b = 23,86$ ,  $c = 4,06$  Å (Вегу, Thompson, 1962).

Монокристалльной съемки для изученного нами образца кобеллита из месторождения Устарасай выполнить, к сожалению, не удалось, так как все отобранные с этой целью зерна оказались поликристаллическими агрегатами. Рентгенографические исследования кобеллита были проведены В. А. Мыриным на дифрактометре УРС-50-И ( $\lambda FeK_{\alpha}$ ) и на камерах РКД-57,3 ( $\lambda CuK_{\alpha}$  и  $\lambda FeK_{\alpha}$ ) с внутренним стандартом NaCl. Повышение четкости дифрактограммы было достигнуто дополнительной обработкой образца на диспергаторе при частоте 2,5 мгц в течение 6 мин.

Результаты наших исследований хорошо согласуются с данными атласа Пикока (Вегу, Thompson, 1962) и расчетами М. С. Сахаровой для кобеллита из месторождения Устарасай (табл. 1).

*Химический состав и формула.* Спектральным анализом в составе кобеллита в изученном нами образце установлены:  $n$  % Pb, Bi, Sb, Cu;  $n \cdot 10^{-1}$  % Fe, Ag;  $n \cdot 10^{-2}$  % As, Te, Si, Ca;  $n \cdot 10^{-3}$  % Zn, Ca, Sn, Mn, Mg, Al. Данные близки с опубликованными данными М. С. Сахаровой для кобеллита из того же месторождения.

Определение удельного веса было сделано из навески образца, подготовленной для химического анализа, методом гидростатического взвешивания; он составил  $6,22$  г/см<sup>3</sup>. Согласно литературным данным, значения удельного веса кобеллита находятся в пределах  $6,29$ — $6,48$  г/см<sup>3</sup>. Это колебание в значениях удельного веса отмечается не только для кобеллита из различных месторождений, но и для различных образцов из одного месторождения (табл. 2, ан. 3).

Химический анализ кобеллита из месторождения Устарасай был выполнен в аналитической лаборатории ИМГРЭ Н. Г. Шумковой. Результаты химических анализов кобеллита приведены в табл. 2<sup>1</sup>. При сравнении всех имеющихся в настоящее время химических

<sup>1</sup> Результаты рентгеноспектрального анализа (табл. 2, ан. 4) резко отличаются от результатов химических анализов. Поскольку мы не располагаем сведениями о точности проведенного анализа, а также доказательствами однородности исследованного эталона, что, как следует из материалов, изложенных в общих замечаниях, является необходимым для образцов из месторождений Хвена, приходится исключить эти данные из дальнейших обсуждений.

Таблица 1. Межплоскостные расстояния кобеллита и козалита

Номер линий	Кобеллит из м-ния Устарасай						Эталон кобеллита Bergu, Thompson (1962)		Эталон козалита Bergu, Thompson (1962)	
	Наши данные				Данные М. С. Сахаровой (1955)		I	d, Å	I	d, Å
	РКД-57,3		Дифрактометр							
	I	d, Å	I	d, Å	I	d, кх	I	d, Å	I	d, Å
1										
2	1/2	4,26	2	4,23			1/2	4,17	4	4,46
3	1	3,99	2	3,94			3	3,93	1	4,11
4	1	3,74	2	3,77			1	3,71	5	3,95
5										
6	8	3,54	10	3,54	Слабая	3,571	10	3,51	1	3,62
7										
8	10	3,40	10	3,39	Сильная	3,382	10	3,38	10	3,44
9	3	3,29							5	3,36
10	3	3,27	2	3,26*			2	3,27	2	3,22
11	2	3,13	2	3,13			2	3,11		
12	2	3,00	4	3,01	Слабая	2,975	2	2,97	6	2,95
13	3	2,82	7	2,83	"	2,880	5	2,84	5	2,82
14	2	2,72	5	2,72	Средняя	2,714	3	2,71		
15			2	2,59						
16			1/2	2,51			1/2	2,59		
17	1/2	2,30	1	2,30			1/2	2,51	1	2,49
18	1/2	2,25	1	2,25	Слабая	2,23	1	2,30	2	2,29
19	2	2,15	5	2,15	Широкая		2	2,24	3	2,25
20	2	2,14			Средняя	2,135	6	2,13	6	2,15
21										
22	2	2,01	5	2,02	"	2,018	1/2	2,08	5	2,04
23							4	2,03	1	1,985
24									1	1,953
25	1/2	1,935	2 дв.	1,938	Очень слабая	1,950	3	1,929		
26	1/2	1,865			То же	1,912			4	1,910
27	1/2	1,846								
28							1/2	1,852		
29	1/2	1,803	2 дв.	1,805					0,5	1,834
30	1/2	1,785					1	1,804		
31	1/2	1,766								
32	1	1,743	5	1,745			4	1,740		
33	1	1,739								
34	1	1,732			Слабая	1,732			3	1,728
35	1	1,699	2	1,702			3	1,701		
36	1/2	1,682								
37	1/2	1,612	1	1,610			1/2	1,608		
38	1/2	1,601								
39			2	1,463						
40	1/2	1,432	1	1,432						
41			2	1,396						
42	1/2	1,328	1	1,330						
43			2	1,278						
44	1/2	1,242								
45	1/2	1,216	2	1,222			3	1,221		
46	1/2	1,109	2	1,062						
47			2	0,994						

\* Широкая линия

Условия съемки: 1 — дифрактометр УРС-50-И ( $\lambda\text{FeK}\alpha$ ); 2 — камера РКД-57,33 ( $\lambda\text{CuK}\alpha$ )

Таблица 2. Химические составы кобеллита, козалита и тинтинаита

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7			
Pb	43,72	43,41	40,74	33,2	36,16	41,75	42,3			
Bi	24,60	25,34	28,37	37,6	28,40	42,10				
Sb	10,85	10,96	9,38	9,6	7,55		34,5			
Fe	0,57	1,56 } 0,02 } 1,58	2,02 } 0,88 } 2,90	0,6 } 1,00 } 2,1	1,50 } 2,59 } 7,40					
Cu	1,33									
Ag	0,09									
As	0,05									
Zn										
S	18,08	17,65	18,61	18,6	0,39	16,15	21,3			
Mn	0,07				18,39					
H/O	0,68				0,45					
CaO		0,18								
CO <sub>2</sub> выч.		0,14								
H <sub>2</sub>		0,53								
Σ	100,04	99,79	100,00	101,1	98,74	100,00	98,1			
Удельный вес	6,22	6,40	6,48 6,29 6,32		6,334					

Примечание. 1—Устарьсай, аналитик Н. Г. Шумкова; 2—Восток-2, Приморье, аналитик Н. Г. Шумкова (Нечелюстов, Мыртин, 1968); 3—Хвена, аналитик Саттерберг; анализ пересчитан с учетом нового атомного веса висмута Раммельсбергом и Келлером (Rammelsberg, 1875; Keller, 1889); значения удельного веса: 6,29—6,32 (Саттерберг), 6,48 (Nuffield, 1948)—для другого образца кобеллита из этого же месторождения; 4—Хвена, данные рентгеноспектрального микроанализа (Harris et. al., 1968); 5—Силвер Белл, шт. Колорадо (Keller, 1889); среднее из пяти анализов, удельный вес без привязки к какому-либо конкретному анализу; 6—теоретический состав козалита (справочник «Минералы», 1950); 7—Тинтина, Юкон, Канада, данные рентгеноспектрального микроанализа (Harris et. al., 1968).

анализов кобеллита очевидно, что в содержаниях основных компонентов наблюдаются определенные колебания (в %): Pb 36,16—43,72, Bi 24,60—28,37, Sb 7,55—10,96 и S 17,65—18,61. Наибольшие различия в содержаниях отмечаются для свинца. Что касается постоянно присутствующих в кобеллите примесей: железа, меди и серебра, то содержания их также значительно меняются от анализа к анализу как по сумме (от 1,58 до 7,40%), так и по каждому элементу (в %): Fe 0,57—2,02; Cu 0,00—2,59; Ag 0,02—3,31. Различный спектр элементов-примесей, как известно (Годовиков, 1965), может быть связан со спецификой месторождений, в рудах которых образовался минерал.

Вопрос о форме, в которой присутствуют элементы-примеси в составе кобеллита (микровключений собственных минералов или изоморфной) имеет существенное значение. Как показал Наффилд на примере пересчета химического анализа кобеллита из месторождения Хвена методом Хейя, в зависимости от присутствия или отсутствия в его составе 1,5% железа, формула кобеллита может быть

выражена либо как  $6\text{PbS} \cdot \text{FeS} \cdot 2\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ , либо как  $6\text{PbS} \cdot 2\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$  или  $7\text{PbS} \cdot 2\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ . Наиболее вероятным Наффилду представлялся первый вариант решения уравнения, так как теоретически вычисленное значение плотности 6,20 близко к экспериментально измеренному. Две другие формулы, не содержащие железа, были отвергнуты из-за несоответствия теоретически рассчитанных значений плотности (6,01 и 6,52) с экспериментальными данными.

В результате последующих исследований, проведенных на материале из месторождения Восток-2, присутствие железа в составе кобеллита не подтвердилось (Нечелюстов, Мырин, 1968). Имеющееся, по данным химического анализа, железо в составе кобеллита из этого месторождения авторы целиком относят за счет минеральной примеси пирротина. Г. Н. Нечелюстовым и В. А. Мыриным предлагается новый вариант формулы:  $\text{Pb}_{13}(\text{Bi}, \text{Sb})_8\text{Sb}_5\text{S}_{32}$ .

Применение уравнения Хея к пересчету химического анализа образца из месторождения Устарасай с использованием параметров элементарной ячейки, имеющих для кобеллитов из месторождений Хвена и Восток-2, привело нас к дополнительным вариантам решения уравнения. Вместе с тем, если ввести соответствующие общие коэффициенты в формулы, полученные Наффилдом, Г. Н. Нечелюстовым и В. А. Мыриным, а также наши, оказывается, что эти формулы достаточно хорошо сопоставимы. Близость конечных результатов пересчета для образцов из различных месторождений, несмотря на отличия исходных данных каждого из образцов, дает основание полагать, что изменение в содержаниях отдельных элементов, параметрах элементарной ячейки и удельном весе в пределах одного образца происходит взаимосвязанно, а, следовательно, отличия, выявляемые при сравнении образцов из различных месторождений, нельзя рассматривать как ошибки определений отдельных исследователей. Скорее это характеризует кобеллит как минерал переменного состава, а потому «абсолютно точная» формула кобеллита, очевидно, должна иметь некоторые допуски в значениях коэффициентов. Чтобы представить возможные колебания в составе кобеллита, мы вернулись к пересчету химических анализов на первоначальную формулу минерала, которая отражает его состав в наиболее общем виде. Результаты пересчета, выполненного для всех имеющихся в настоящее время химических анализов кобеллита, представлены в табл. 3. Из сопоставления полученных данных следует, что все анализы кобеллита хорошо рассчитываются на формулу типа козалитовой. Отношение атомных количеств  $(\text{Pb}, \text{Fe}, \text{Cu}_2, \text{Ag}_2) : (\text{Bi}, \text{Sb}) : \text{S}$  близки к значениям 2 : 2 : 5. Отношения элементов внутри группы  $(\text{Pb}, \text{Fe}, \text{Cu}_2, \text{Ag}_2)$  значительно меняются от анализа к анализу. В кобеллите из месторождения Восток-2 примеси железа, меди и серебра отсутствуют, из месторождения Хвена преобладает железо, из серебряного рудника Силвер Белл — серебро и медь, из Устарасая — медь. Отношение  $\text{Bi} : \text{Sb}$  не постоянно, меняясь в рассматриваемых анализах от значений 1,33 : 1 до 2,20 : 1.

Таблица 3. Пересчет химических анализов кобеллита

Компоненты	Вес. %	Атомные количества	Минералы-примеси		Оставшиеся атомные количества	Отношения атомных количеств	Отношение атомных количеств (Pb, Fe, Cu <sub>2</sub> , Ag <sub>2</sub> ) : (Bi, Sb) : S	Отношение Bi : Sb	Примечание
			CuFeS <sub>2</sub>	ZnS (FeS)					
Pb	43,72	0,2110			0,2110	1,94	(1,94+0,10+ +0,01) : (1,08+0,82) : (5) 2,05 : 1,90 : 5	1,32:1	Примесь халькопирита и пирита
Bi	24,60	0,1177			0,1177	1,08			
Sb	10,85	0,0891			0,0891	0,82			
Fe	0,57	0,0102	0,0102						
Cu	1,33	0,0209	0,0102		0,0107	0,10			
Ag	0,09	0,0008			0,0008	0,01			
As	0,05	0,0007							
S	18,08	0,5638	0,0204		0,5434	5,00			
Mn	0,07								
H <sub>2</sub> O	0,68								
Сумма	100,04								
Pb	43,41	0,2095			0,2095	2,00	2,00 : (1,16+0,86) : 5 2,00 : 2,02 : 5	1,35:1	Примесь пирротина (Нечелюстов, Мымрин, 1968)
Bi	25,34	0,1212			0,1212	1,16			
Sb	10,96	0,0900			0,0900	0,86			
Fe	1,56	0,0279		(0,0279)					
As	0,02	0,0002							
S	17,65	0,5504		(0,0279)	0,5225	5,00			
CaO	0,18								
CO <sub>2</sub>	0,14								
H <sub>2</sub>	0,53								
Сумма	99,79								
Pb	40,74	0,1966			0,1966	1,78	(1,78+ +0,20) : (1,23+0,70) : 5 1,98 : 1,93 : 5	1,76:1	Примесь халькопирита (Keller, 1889), галенита (Рамдор, 1962)
Bi	28,37	0,1357			0,1357	1,23			
Sb	9,38	0,0770			0,0770	0,70			



**Оптические свойства.** В отраженном свете в изолированных выделениях кобеллит выглядит бесцветным. Двуотражение в воздухе слабое, в иммерсии отчетливее с цветным эффектом: от бесцветного до зеленоватого. Анизотропия при не полностью скрещенных николях в серо-коричневых тонах.

На контакте с висмутином кобеллит голубовато-серый, более темный (Сахарова, 1955); с галенитом: от желтоватого до розоватого в воздухе, от желтовато-зеленого до более темного коричневатого в иммерсии (Рамдор, 1962).

Отражательная способность кобеллита оценивается Рамдором как достаточно высокая, того же порядка, что и галенита, хотя в иммерсии снижается несколько сильнее, чем у галенита.

Отражательная способность кобеллита из месторождения Устарасай измерялась Л. А. Логиновой на реконструированной в ЦНИГРИ установке ФМЭ-1 по кремниевому и хромовому эталонам. Измерения проводились в воздухе с объективом 21 ×. Свет поляризован под углом 45° к плоскости падения. Значения, полученные по обоим эталонам, близки между собой. Измерения отражательной способности кобеллита были повторены в Государственном оптическом институте. Измерения проводились в воздухе с объективом 21 × на двухлучевом микрофотометре «Блеск». На этом приборе показатели отражения измеряются без эталона. Полученные данные подтвердили предыдущие измерения. Как показывает сравнение результатов измерения отражательной способности с данными других исследователей, профили кривых дисперсии отражательной способности кобеллита подобны, но уровень крайних кривых отличается ~ на 10% (табл. 4, фиг. 1). Очевидно эта разница объясняется

**Т а б л и ц а 4.** Результаты измерения главных коэффициентов отражения в воздухе ( $R^I$ ) и в иммерсии ( $R^{II}$ ) и силы двуотражения ( $\Delta Rg$ —р отн.) кобеллита в интервале спектра 420—700 нм

	420	440	460	480	500	520	527	540	560	580
$R^I$							37,5			
$R^{II}$							27,0			
$Rg^I$	—	47,8	48,0	48,0	47,9	47,5		47,0	46,3	45,4
$Rp^I$	—	43,2	43,0	42,7	42,3	41,8		41,4	40,9	40,3
$\Delta Rg^I$ —р отн.	—	0,10	0,10	0,11	0,12	0,12		0,12	0,12	0,11
$Rg^I$	47,9	48,0	47,8	47,4	46,8	45,9		45,4	44,8	44,2
$Rp^I$	43,8	43,5	43,0	42,5	41,9	41,2		40,6	40,1	39,6
$\Delta Rg^I$ —р отн.	0,08	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10		0,11	0,10	0,10

Таблица 4 (окончание)

	589	600	620	640	656	690	689	700	Примечание, литературный источник
$R^I$	33,5				32,0				Рамдор (1962)
$R^{II}$	25,5				20,0				
$Rg^I$		44,8	44,6	44,4		44,4	44,4	—	Г. Н. Нечелюстов, В. А. Мырзин (1968)
$p^I$		39,9	39,5	39,3		39,0	38,9	—	
$\Delta Rg^I - p$ отн.		0,11	0,11	0,12		0,12	0,12	—	
$Rg^I$		43,8	43,5	43,3		43,0	42,8	42,8	Измерено на исследуемом образце
$p^I$		39,2	38,9	38,6		38,3	38,2	38,0	
$\Delta Rg^I - p$ отн.		0,10	0,11	0,11		0,11	0,11	0,11	

условиями измерения, а не тем, что измерялись разные сечения анизотропного минерала, так как в оценке силы двуотражения кобеллита, как слабой или средней, все авторы сходятся. По характеру кривая отражательной способности кобеллита близка к кривой теннантита, от которого отличается более монотонным подъемом к коротковолновой области спектра (Рамдор, 1962). Тем не менее кобеллит не может быть принят за блеклую руду. Наиболее четко эти минералы отличаются, не говоря уже об относительном рельефе, степенью насыщенности цветного тона ( $\Delta R\lambda_{1-2}$ ), которая для кобеллита составляет 0,07, а для теннантита 0,1 (Волинский, 1963), что находится в полном соответствии с качественным восприятием цвета обоих минералов. Значение  $\Delta R\lambda_{1-2}$  кобеллита вычислялось нами по методу И. С. Волинского между средними арифметическими значениями  $R\lambda_1$  в области 440—520 нм и  $R\lambda_2$  в области 600—680 нм, взятыми с интервалами в 20 нм.

По относительному рельефу кобеллит может быть отнесен к первой группе минералов по классификации И. С. Волинского, то есть ниже галенита, но значительно выше висмута самородного.

Морфологической особенностью изучаемого кобеллита, выявляемой при просмотре его шлифов под микроскопом, является разный характер строения кристаллического агрегата (фиг. 2, а, б). Наряду с участками, имеющими хорошую полировку и состоящими из зерен относительно крупного размера, встречаются участками мелкозернистого строения, нередко имеющие шагреневую поверхность. Как показывают снимки, сделанные с помощью электронного сканирующего микроскопа JSM-2 (фиг. 3, а, б), последние имеют игольчатое строение с продольным и поперечным расположением зерен.

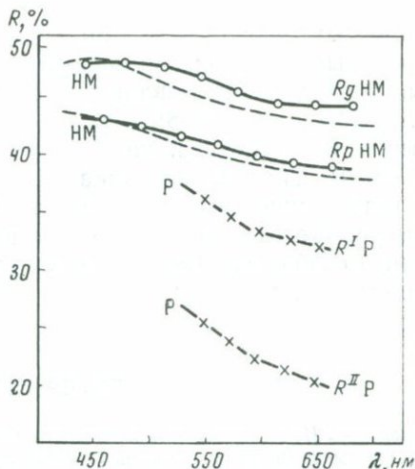
Твердость по микровдавливанию определялась С. И. Лебедевой на приборе ПМТ-3 при нагрузках 20—30 г и составила в крупно-

Фиг. 1. Кривые дисперсии отражательной способности кобеллита в воздухе ( $R^I$ ) и в иммерсии ( $R^{II}$ ): Н. М. — Нечелюстов, Мыртин, Р — Рамдор, пунктиром — измерено на исследуемом образце

Фиг. 2. Характер выделений кобеллита в исследуемом образце *a* — крупнокристаллический агрегат, *b* — контакт крупно- и мелкозернистого агрегатов кобеллита, Увел. 50

Фиг. 3. Строение различных участков мелкозернистого агрегата. Снимок на электронном сканирующем микроскопе JSM-2. Увел. 830  $\times$ .

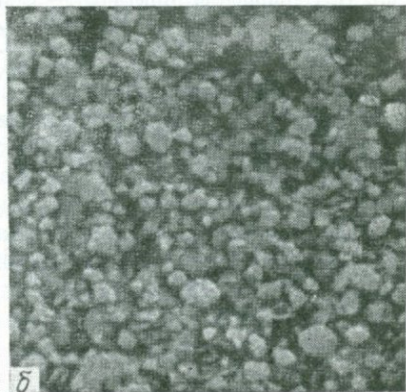
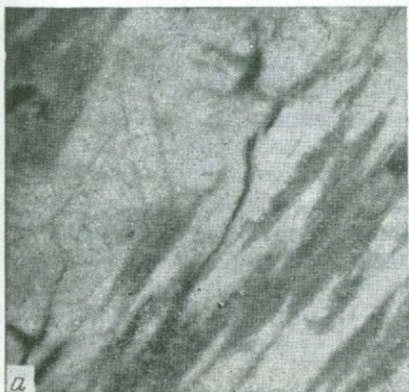
*a* — продольное и *b* — торцовое расположение иголок кобеллита



Фиг. 1



Фиг. 2



зернистых сечениях 97—186  $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$  и 99—124  $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$  — в мелкозернистых сечениях при нагрузках 15—20 Г. Полученные результаты хорошо сопоставляются с данными Г. Н. Нечелюстова и В. А. Мырина (1968), определившими в призматических сечениях твердость кобеллита, как 129—169  $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$  и в изометричных 84 — — 107  $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$  при нагрузках 10 Г.

Оптические свойства кобеллита в отраженном свете, а также измеренные величины микротвердости очень близки к таковым козалита (Соболева, 1967). Соответствующие характеристики для тинтинита отсутствуют.

## ЛИТЕРАТУРА

- Волынский И. С. Измерение оптических постоянных рудных минералов с помощью фотометрического окуляра ОКФ-1. Изд-во АН СССР, 1963.
- Годовиков А. А. Минералы ряда висмутинов — галенит. Изд-во «Наука», Новосибирск, 1965.
- Дэна Э. С., Пэлач, Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии. ИЛ, 1950.
- Дунин-Барковская Э. А., Лидер В. В., Рожанский В. Н. Свинцесодержащий жозеит из Устарасая. — Записки Всес. минер. об-ва, вып. 3, 1968.
- Мицнер Э. Ф., Мырин В. А., Исаева К. Г. Жозеит А из Средней Азии. Докл. АН, 1968, т. 178, № 2.
- Нечелюстов Г. Н., Мырин В. А. О новой находке кобеллита в СССР. — Докл. АН, 1968, т. 181, № 5.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. ИЛ., 1962.
- Сахарова М. С. О висмутовых сульфосолях Устарасайского месторождения. — Труды Мин. музея АН СССР, 1955, вып. 7.
- Соболева Л. Н. Результаты изучения кобеллита и козалита из месторождения Устарасай. Тез. докл. II совещ. по новым методам исследования минералов и горных пород. МОИП, М., 1967.
- Berry L. G., Thompson R. M. X-ray powder data for ore minerals. The Peacock's atlas. — The Geological Society of America Memoir, New York, 1962.
- Flink G. Bidrag till Sveriges Mineralogi. Arkiv för Kemi, Mineralogi o. Geologi., Bd. 5. N 10, Ht. 3—5, 1914.
- Hak J., Kupka F. Identifikace kobellitu z Hummelu ve spišskogemerskem Rudohori. — Casopis pro mineral a geol., roč., III, sv. 3, č. 1, 1958.
- Harris D. S., Jambor J. L., Lachance G. R., Thorpe R. I. Tintinaite, the antimony analogue of kobellite. — Canad. Mineralogist, v. 9. Pt. 3, 1968.
- Hintz G. Handbuch er Mineralogi. — Erster band. Leipzig, 1904.
- Keller H. F. Über Kobellit von Ouray, Colorado und über die chemische Zusammensetzung diesser Species. — Zs. Krist., tv. 17, 1889.
- Novák F. Kobellit ze žily Maria u Rožňavy, Věstník ÚÚG, roč. XXXI, č. 2, 1961.
- Nuffield E. W. Univer. Toronto Stud. — Geol. Ser., N 52, 1948.
- Rammelsberg C. F. Handbuch der Mineralchemie, 1875.
- Schneiderhöhn H., Ramdohr P. Lehrbuch der Erzmikroskopie. Bd. 11, Berlin, 1931.
- Thompson R. M. Mineral occurrences in Western Canada. — Amer. Mineral., v. 39, N 5/6, 1954.
- Trdlíčka Z., Kupka F. Kobellit a ryzi vizmut z locality Fichtenhübel na Slovensku. Sbornik k osmedesatinam akademika F. Slavika. Naklad CSAV. Praha, 1957.
- Vaclav J. Identification des kobellit am Erzgang David bei Henelova. Geologische präce, Bratislava. Zpravy v. 31, 1964.

# РИККАРДИТ ( $\text{Cu}_7\text{Te}_5$ ) И ВУЛКАНИТ ( $\text{CuTe}$ ) ИЗ БЫНЬГОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

М. С. Безсмертная, Л. Н. Вьяльсов

Риккардит относится к числу редко встречающихся минералов теллура. Вулканит как самостоятельный минеральный вид впервые был выделен Камероном и Тредголдом (Cameron, Threadgold, 1961) в образцах из месторождения Гуд-Хоуп (Северная Америка); в СССР до сих пор не отмечался.

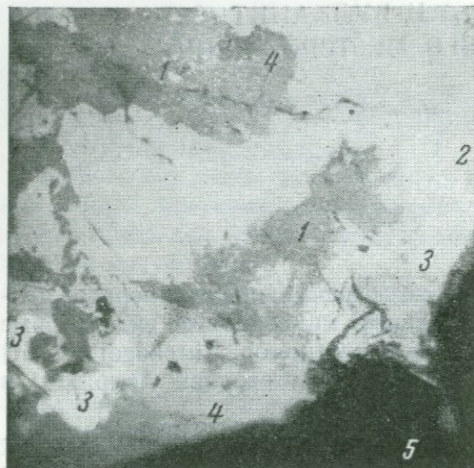
При изучении руд жилы Восточной золото-теллурического месторождения Быньги (Средний Урал) в кварце были встречены волосовидные прожилки, выполненные петцитом, сивьванитом и халькопиритом. В одном из прожилков в контакте халькопирита и петцита под микроскопом были обнаружены дисперсные вроски вулканита и риккардита (фиг. 1,7). Размер наблюдаемых включений, их структурное положение и пористость агрегата позволяют предположить гипергенное происхождение теллуридов меди.

Минералы изучались оптическими методами и на микрозонде — JXA-5а.

## Оптические свойства минералов

*Визуальные наблюдения оптических свойств под микроскопом.* Вулканит в изученном образце встречался только в ассоциации с риккардитом; заметны следы замещения вулканита риккардитом (см. фиг. 7). Размеры выделений не превышали 5 мк. Полировался минерал хорошо. По визуальным наблюдениям в белом свете вулканит очень сильно анизотропен с цветными эффектами анизотропии и двуотражения. В положении максимальной освещенности цвет бледно-желтый,  $R_{\text{max}}$  вулканита  $> R_{\text{ср.}}$  сивьванита (фиг. 7). В положении минимальной освещенности: цвет голубовато-сиреневый,  $R_{\text{min}}$  вулканита  $\approx R_{\text{ср}}$  риккардита.

Риккардит по отношению к вулканиту более поздний, в изучавшемся образце количественно преобладает (фиг. 1, 7, 8); часто включает грубые трещины, благодаря которым выявляется спайность в одном направлении и агрегат кажется пористым. В белом свете минерал сильно анизотропный, сильно двуотражающий с яркими цветными эффектами. В скрещенных николях преобладают огненно-оранжевые и желтые тона. Отражательная способность умеренная, ниже, чем у петцита. Цвет суммарно воспринимается как грязно-фиолетово-красный, в разных сечениях и при наблюдении двуотражения резко меняется от зеленовато-сине-серого до светлого, пурпурного.



Фиг. 1. Дисперсные сростки теллуридов меди (1) в поликристаллическом агрегате пирита (2), сильванита (3), халькопирита (4); кварца (5). Увел. 250, зеленый фильтр ( $\lambda = 500$  нм)

Спектрофотометрические измерения дисперсии отражательной способности. Количественные измерения дисперсии отражательной способности вулканита и риккардита были проведены в лаборатории минераграфии ИГЕМ АН СССР одним из авторов на установке ПИОР.

Ввиду малых размеров выделений вулканита использовался объектив ба фирмы «Лейтц». Для учета влияния апертуры объектива ба и его пропускания проводились контрольные измерения диспер-

Таблица 1. Значения в воздухе главных коэффициентов отражения (в %) и силы двуотражения ( $\Delta R_{\text{отн.}}$  в долях единицы) вулканита, риккардита и умангита в интервале спектра  $\lambda=440-740$  нм

$\lambda$ , нм	Вулканит $\text{CuTe}$				Риккардит $\text{Cu}_2\text{Te}_3$			
	$R_g'$	$R_p'$	$\Delta R_{\text{абс.}}$	$\Delta R_{\text{отн.}}$	$R_g'$	$R_p'$	$\Delta R_{\text{абс.}}$	$\Delta R_{\text{отн.}}$
440	19,9	26,2	-6,3	-0,24	24,6	33,6	-7,0	-0,27
460	22,3	23,9	-1,6	-0,07	22,3	31,2	-8,9	-0,29
480	27,3	23,1	+4,2	+0,15	19,3	27,8	-8,5	-0,31
500	33,4	22,3	+11,1	+0,41	17,0	27,1	-10,1	-0,37
520	37,1	19,7	+17,4	+0,47	13,9	22,4	-8,5	-0,38
540	40,9	16,2	+24,7	+0,60	12,1	20,5	-8,4	-0,41
560	43,8	15,3	+28,5	+0,65	11,5	19,0	-7,5	-0,40
580	46,5	14,9	+31,6	+0,68	12,7	18,3	-5,6	-0,31
600	48,2	14,5	+33,7	+0,70	16,1	18,0	-1,9	-0,11
620	49,6	14,5	+35,1	+0,71	21,8	18,3	+3,5	+0,16
640	50,9	14,9	+36,0	+0,71	28,0	19,5	+8,5	+0,30
660	52,7	17,5	+35,2	+0,67	34,1	21,7	+12,4	+0,36
680	54,1	20,3	+33,8	+0,62	40,0	24,6	+15,4	+0,38
700	54,4	21,7	+33,7	+0,61	45,2	27,6	+17,6	+0,39
720	53,7	23,4	+30,3	+0,56	49,3	30,2	+19,1	+0,39
740	54,4	27,4	+27,0	+0,50	54,6	33,7	+20,9	+0,38

сии  $\bar{R}$  риккардита с объективом 3в. В этом случае оптическая система установки ПИОР обеспечивала размер фотометрируемого участка в пределах 10 мк, с объективом 6а — 3 мк. Размер освещаемого зонда составлял соответственно 20 мк и 7 мк.

Эффективная апертура при использовании объектива 3в — 0,08, 6а — 0,20. Направление колебаний поляризатора перпендикулярно плоскости падения света. Монохроматичность излучения — 32 Å. Опорным эталоном служил металлический кремний, аттестованный в НФЛ (Англия). Воспроизводимость измерений составляла  $\pm 0,3\%$  абсол. в диапазоне 480 — 660 нм и  $\pm 0,6\%$  в диапазоне 440 — 480 нм и 660 — 740 нм. Кривые дисперсии  $R$  изученных минералов изображены на фиг. 2, 3, 5; значения  $R$  приводятся в табл. 1. По данным  $R$  вычислялись величины, характеризующие абсолютное ( $\Delta R_{\text{абс}} = R_g - R_p$ ) и относительное ( $\Delta R_{\text{отн}} = 1 - R_g/R_p$ ) двуотражение (табл. 1, фиг. 6).

Близкими аналогами теллуридов в природных процессах являются селениды, поэтому для сравнения в табл. 1 и на фиг. 4, 5, 6 приводятся сведения об оптических константах умангита ( $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ ), по ряду визуальных признаков в отраженном свете сходного с риккардитом. Систематические сведения по дисперсии  $R$  и  $\Delta R$  умангита в литературе отсутствуют. Измерения  $R$  умангита проводились в образце месторождения Ла-Риоха (Аргентина) в тех же условиях, которые были указаны ранее для вулканита и риккардита.

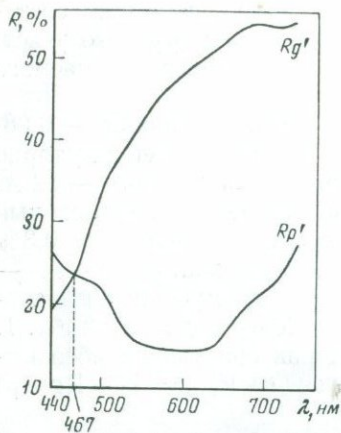
Анализ кривых дисперсии  $R$  показывает, что вулканит, риккардит и умангит по своим оптическим свойствам относятся к группе

минералов, меняющих оптический знак (Волинский, Логинова, 1961; Вяльсов, 1969). При определенной длине волны отражательная способность таких минералов не меняется с вращением столика микроскопа, двуотражение отсутствует, т. е. минерал как бы становится «изотропным». Для других длин волн минералы отчетливо анизотропны и обладают сильным двуотражением (фиг. 6).

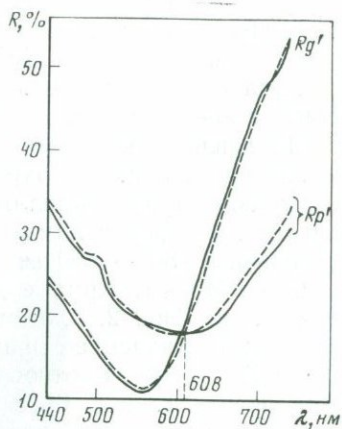
Ограниченное количество сечений минералов в шлифе, пригодных для измерений, не позволило, к сожалению, определить, за исключением умангита, дисперсию их показателей отражения в круговых сечениях и однозначно решить вопрос об оптическом знаке. Поэтому наименование осей  $R_g'$  и  $R_p'$  вулканита и риккардита принято условно.

Умангит  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$

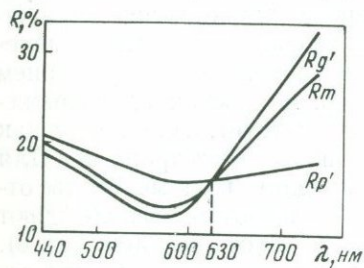
$R_g'$	$R_m$	$R_p'$	$\Delta R_{\text{абс.}}$	$\Delta R_{\text{отн.}}$
18,8	19,8	20,9	-2,1	-0,05
17,9	19,0	20,1	-2,2	-0,05
16,5	18,0	19,2	-2,7	-0,06
15,7	16,9	18,7	-3,0	-0,10
14,2	15,2	17,8	-3,6	-0,15
13,0	14,0	17,1	-3,2	-0,18
12,0	13,1	16,4	-4,4	-0,20
12,0	13,1	16,0	-4,0	-0,18
13,0	13,8	16,1	-3,1	-0,15
15,4	15,2	16,1	-1,7	-0,06
18,0	17,5	16,4	+1,6	+0,06
21,0	19,7	16,8	+4,2	+0,15
24,4	22,1	16,9	+7,5	+0,24
27,0	24,0	17,4	+9,6	+0,28
30,0	26,1	17,7	+12,3	+0,32
32,8	28,0	18,0	+14,8	+0,36



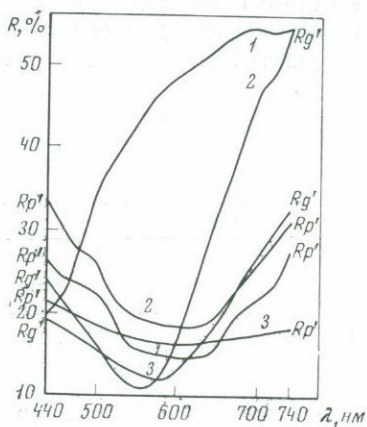
Фиг. 2. Кривые дисперсии главных коэффициентов отражения в воздухе ( $Rg'$ ,  $Rp'$ ) вулканита



Фиг. 3. Кривые дисперсии главных коэффициентов отражения в воздухе ( $Rg'$ ,  $Rp'$ ) риккардита. По данным измерений с объективом 3в (сплошные линии), 6а (пунктирные линии)



Фиг. 4. Кривые дисперсии главных коэффициентов отражения в воздухе ( $Rg'$ ,  $Rm$ ,  $Rp'$ ) умангита



Фиг. 5. Кривые дисперсии главных коэффициентов отражения в воздухе ( $Rg'$ ,  $Rp'$ ) вулканита (1), риккардита (2), умангита (3)

Как следует из графиков (фиг. 2, 3, 4, 5), кривые дисперсии  $Rg'$  и  $Rp'$  минералов резко различны, в то же время кривые  $Rp'$  вулканита и риккардита обнаруживают удивительное сходство и симметричность относительно линии, параллельной оси ординат и проходящей через 600  $\text{нм}$ . Влево и вправо от этой линии значения  $Rp'$  увеличиваются. При 500 и 700  $\text{нм}$  имеются два небольших максимума, отчетливо выраженных у вулканита, у риккардита заметно выделяется лишь максимум при 500  $\text{нм}$ . Повышение значений  $Rp$  в синей и красной частях спектра свидетельствует о наличии сильных максимумов отражения в ультрафиолетовой и ближней инфракрасной областях. В среднем значении  $Rp'$  риккардита на 4—6% больше значения  $Rp'$  вулканита.

Значения  $Rg'$  вулканита и риккардита сильно различаются. Для кривой  $Rg'$  вулканита характерен подъем от 440 до 740  $\text{нм}$  с небольшим максимумом при 700  $\text{нм}$ . При этом величина отражательной способности меняется от 20 до 54,6%. Значения  $Rg$  риккардита от 440 до 560  $\text{нм}$  уменьшаются, а затем стремительно возрастают от 11,5 до 54,6%, увеличиваясь почти в 5 раз. У вулканита значения  $Rg$  увеличиваются лишь в 2,2 раза.

Спектры отражения  $Rg'$  и  $Rp'$  умангита существенно иные, однако в красной области спектра начиная с 640  $\text{нм}$   $Rg$  и  $Rm$  умангита почти совпадают с  $Rp'$  риккардита и вулканита. В синей области спектра значения  $R$  умангита испытывают монотонный подъем к ультрафиолетовой области.

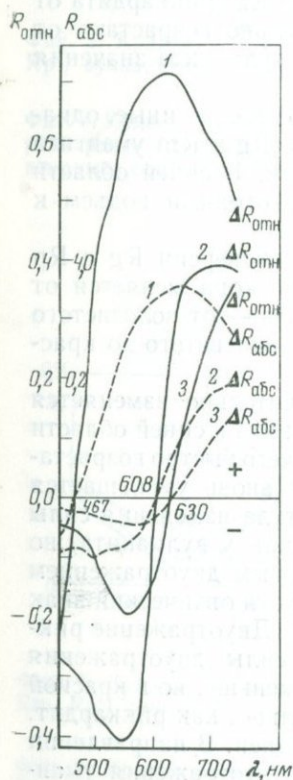
Из-за существенных различий в характере дисперсии  $Rg$  и  $Rp$  цвет риккардита при вращении столика микроскопа меняется от пурпурно-красного до фиолетового, у вулканита — от золотистого до фиолетово-серого, у умангита — от серовато-синеватого до красновато-фиолетового.

Сила двуотражения (фиг. 6) наиболее значительно изменяется по спектру у вулканита и риккардита. У вулканита в синей области двуотражения слабое, при 467  $\text{нм}$  равно 0, после чего быстро возрастает до 0,7 относительных при  $\lambda = 640 \text{ нм}$  и вновь уменьшается до 0,5 относительных при  $\lambda = 740 \text{ нм}$ . Амплитуда изменения силы двуотражения у риккардита почти такая же, как у вулканита, но риккардит обладает примерно одинаково сильным двуотражением как в красной, так и в сине-зеленой областях, хотя оптический знак этого контраста меняется при этом на обратный. Двуотражение риккардита равно 0 при  $\lambda = 608 \text{ нм}$ . Амплитуда силы двуотражения умангита изменяется по спектру значительно меньше, но в красной области умангит двуотражает почти так же сильно, как риккардит. При  $\lambda = 620\text{--}630 \text{ нм}$  умангит оптически изотропен. В направлении коротковолновой области относительная сила двуотражения умангита в начале возрастает до значений — 0,2 при  $\lambda = 550 \text{ нм}$ , потом вновь снижается до —0,02 при  $\lambda = 440 \text{ нм}$ .

## Результаты изучения минералов микрозондом

Работа с микрозондом была выполнена во время проводившейся летом 1968 г. в МГУ выставки японского электронно-оптического оборудования. Ограниченное время исследования позволило осуществить только качественные испытания на Se, Te, Cu. Селен в образце не был обнаружен. Распределение меди и теллура может быть проиллюстрировано на фотографиях (фиг. 7, 8, а, б, в). Теоретические составы минералов даны в табл. 2.

На снимке в поглощенных электронах (фиг. 8, а) халькопириту (4) и кварцу (5), содержащим в своем составе относительно легкие элементы (Fe, Cu, S, Si, O), соответствует равномерно черное поле, в котором контуры минералов неразличимы. Теллуриды меди (1), в



Фиг. 7. Дисперсный сросток теллуридов меди, исследованный микроанализатором JXA-5а. В сростке различимы риккардит (6), вулканит (7) и не полностью замещенные реликты зерен петцита (2). Основная масса шлифа представлена петцитом (2), сильванитом (3), халькопиритом (4), кварцем (5); а—а—направление записи концентрационной кривой теллура. Увел. 750, масляная иммерсия, фильтр зеленый

Фиг. 6. Кривые дисперсии в воздухе двуотражения ( $\Delta R_{абс}^{\circ}$ ) и относительной силы двуотражения ( $\Delta R_{отн}$ ) вулканита (1), риккардита (2) и умангита (3)



**Т а б л и ц а 2. Теоретические составы вулканита, риккардита, петцита, сильванита и халькопирита**

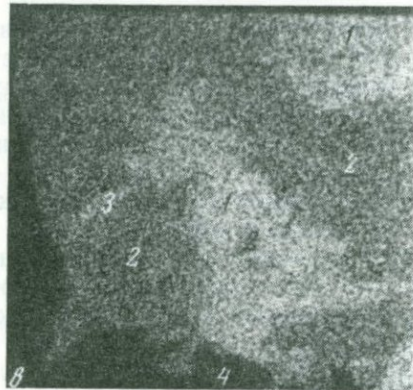
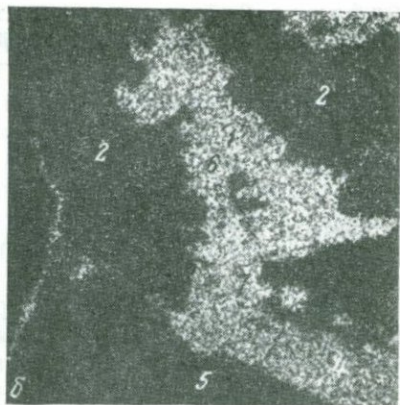
Названия минералов	Фо мула	Содержание, %					
			Cu	Au	Ag	Fe	S
Сильванит	$AuAgTe_4$	62,59	—	24,19	13,22	—	—
Петцит	$Ag_3AuTe_2$	32,87	—	25,42	41,71	—	—
Вулканит	$CuTe$	66,76	33,24	—	—	—	—
Риккардит	$Cu_7Te_5$	59,21	40,74	—	—	—	—
Халькопирит	$CuFeS_2$	—	34,56	—	—	30,52	34,0
Атомные веса элементов		128	63	197	108	56	32

составе которых наряду с медью присутствует теллур с высоким атомным номером, на снимке выглядят заметно светлее; самые светлые — золото-серебросодержащие теллуриды: петцит и сильванит; сильванит (3) богаче теллуrom и заметно светлее. Следующие снимки показывают распределение меди (фиг. 8, б) и теллура (фиг. 8, в) на той же площади.

На снимках характеристического излучения меди светлые точки концентрируются в пределах полей развития теллуридов меди и халькопирита. Неодинаковое содержание меди в разных минералах (~ 7,5%) практически нивелируется; слегка намечается, что наиболее обогащенному медью риккардиту соответствует и несколько более насыщенное точками поле.

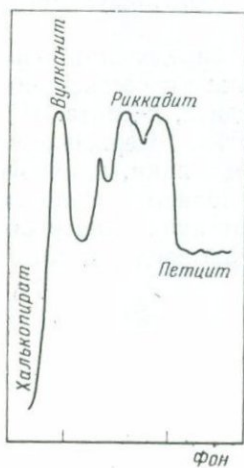
Теллур встречается в составе петцита (2), сильванита (3) и теллуридов меди (1). В поле петцита концентрация светлых точек ниже, чем в поле сильванита. Различий в концентрации точек в полях развития риккардита и вулканита не выявляется, хотя содержания теллура в этих минералах изменяются от 67% в вулканите до 59% в риккардите (табл. 2).

На фиг. 9 показан профиль распределения теллура по линии *a — a* (фиг. 7). Линия последовательно пересекает области развития халькопирита, вулканита, риккардита, петцита. На кривой отчетливо выделяются: участки с фоновым содержанием теллура, соответствующие халькопириту, сильные пики, приуроченные к включениям риккардита и вулканита, и области средних содержаний теллура в участке петцита. Выявить отличия в содержаниях теллура в вулканите и риккардите с помощью зонда, к сожалению, и этим способом не удалось.



Фиг. 8. То же поле зрения в различных условиях съемки на микроанализаторе: в поглощенных электронах (а), в характеристическом излучении меди (б), теллура (в)

Условные обозначения те же, что и на фиг. 7



Фиг. 9. Записанный на приборе ЖХА-5а, профиль концентрационной кривой распределения теллура по линии а—а (см. фиг. 7); участки пересечения линией определенных минералов подписаны

Условия съемки на приборе ЖХА-5а: напряжение 2 кв; скорость 10 мк/мин

## Заключение

Оптические свойства вулканита, риккардита и умангита настолько специфичны, что позволяют надежно диагностировать их в полированных шлифах. По спектрам отражения все они принадлежат к группе минералов, меняющих оптический знак. Длины волн, при которых двуотражение становится равным нулю, составляют: 467  $\mu\text{м}$  для вулканита при  $R = 25\%$ , 608  $\mu\text{м}$  для риккардита при  $R = 18\%$  и 625  $\mu\text{м}$  для умангита при  $R = 15,5\%$ .

Среди природных соединений неизвестны минералы с спектрами отражения, подобными описываемым, а так как последние зависят от зонного строения, то и оно, по-видимому, имеет свои специфические особенности.

Необходимо провести работы по синтезу соединений подобного типа с тем, чтобы подвергнуть их более детальному и всестороннему исследованию, применяя новейшие физические методы.

Сведения, сообщаемые Камероном и Тредголдом (Cameron, Threadgold, 1961) об оптических свойствах вулканита, хорошо согласуются с нашими в отношении визуальных наблюдений, но расходятся в количественной оценке. По данным этих авторов, в белом свете вулканит имеет  $Rg' = 58,8\%$ ;  $Rp' = 36\%$  и  $\Delta R_{\text{отн}} = 0,4$ . Занижение значений  $Rg$  (по нашим данным при  $\lambda = 589 \mu\text{м}$   $Rg = 47,4\%$ ) можно, очевидно, объяснить очень мелкими размерами измерявшихся нами зерен ( $\sim 3 \mu\text{к}$ ) и недостаточным количеством исследованных сечений. При визуальном просмотре в агрегате вулканита нам встречались отдельные сечения, не отличающиеся отражательной способностью от наиболее светлых сечений сальванита. В отношении низкого показателя можно объективно совершенно определенно сказать, что  $R_p$  вулканита  $\leq R_{\text{ср}}$  риккардита, так как эти минералы постоянно непосредственно контактируют. Данные Камерона и Тредголда в отношении  $R_p$  вулканита, очевидно, завышены.

## ЛИТЕРАТУРА

- Волюнский И. С. Определение рудных минералов под микроскопом. Изд-во «Недра», 1966.
- Волюнский И. С., Логинова Л. А. Сравнительная количественная характеристика оптических постоянных некоторых «розовых» сульфидов.—Сб. «Вопросы методов изучения руд и минералов редких элементов». Труды ИМГРЭ. Изд-во АН СССР, 1961, вып. 2.
- Вьясов Л. Н. Определение осности и оптического знака рудных минералов по измерениям отражательной способности.—Геология рудных месторождений. т. XI, № 1. Изд-во «Наука», 1969.
- Cameron E. N., Threadgold I. M. Vulkanite, a new copper telluride from Colorado, with notes on certain associated minerals.—Amer. Mineralogist 46 Nr. 3—4, 1961.

# НЕКОТОРЫЕ РЕДКИЕ МИНЕРАЛЫ ИЗ БЫНЬГОВСКОГО ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Р. О. Берзон

Быньговское золоторудное месторождение расположено в Невьянском районе Свердловской области. Породы зеленокаменной толщи, в которых залегают золотоносные жилы, представлены грубослоистыми туфами плагиоклаз-пироксеновых порфиритов, относимыми к отложениям верхнего силура — нижнего девона. Рудные сульфидно-кварцевые жилы залегают в метасоматически измененных зонах, близких по составу лиственитам. Некоторые зоны и жилы на глубине 450—500 м выклиниваются, другие своими корнями уходят в не выходящее на поверхность тело плагиогранит-порфиров (фиг. 1).

В процессе возникновения метасоматических зон за счет зеленокаменных пород высвобождался кремнезем, расчет количества которого позволяет предположить метаморфогенную природу жильного кварца (Берзон, 1967). Кварц в жилах подвергся катаклазу. К катаклазированным участкам приурочены выделения сульфидов золотоносной стадии минерализации. Количество сульфидов и других рудных минералов в жилах невелико и составляет 5—6%; основная часть их отлагалась в предзолотоносную стадию минерализации. Перечень рудных минералов месторождения приведен в табл. 1.

Теллуриды на месторождении впервые были обнаружены в полированных шлифах минералогом Л. А. Меркурьевой (Уральское геологическое управление) и нами, а затем точно диагностированы в кабинете минераграфии ИМГРЭ М. С. Безсмертной. В результате точ-

Таблица 1. Рудные минералы Быньговского месторождения

Главные и второстепенные	Редко встречающиеся	
	известные ранее	обнаруженные при настоящем исследовании
Пирит	Молибденит	Геокронит*
Халькопирит	Золото самородное	Креннерит
Галенит	Петцит*	Антимонит*
Гематит		Тетрадимит*
Сфалерит		Бертьерит
Теннантит		Идаит?
Тетраэдрит		Шеелит*
		Иссит
		Сильванит*
		Цинкенил*
		Вольнскит?
		Теллуровисмутит*
		Алтаит
		Калаверит?

\* Минералы, диагностика которых подтверждена дебаграммами.

ной диагностики список редких минералов месторождения был значительно пополнен.

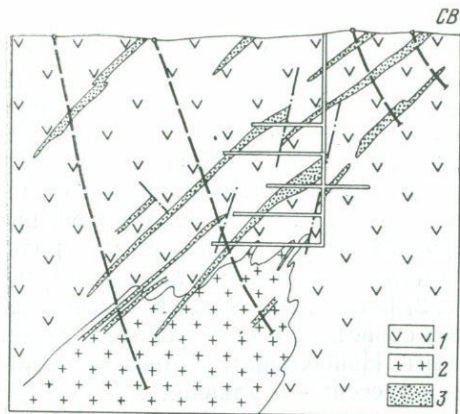
Теллуриды встречаются в форме многокомпонентных комплексных сростков среди сульфидов. Особенно тесные ассоциации они образуют с блеклой рудой, галенитом и золотом. Присутствие в жиле значительных количеств блеклой руды и галенита является признаком повышенной золотоносности (фиг. 2). Среди теллуридов, время выделения которых по отношению к другим рудным минералам наиболее позднее, выделяются три ассоциации: 1) теллуровисмутит, тетрадимит, вольтинскит<sup>2</sup>, алтаит; 2) петцит, колорадоит, неизвестный минерал, сходный по оптическим свойствам с клаусталитом; 3) петцит, гессит, сильванит, креннерит. Наибольшим распространением пользуется ассоциация петцит — гессит — сильванит.

Теллуриды определялись в полированных шлифах тремя методами: 1) присутствие теллура устанавливалось микроспектральным анализом на установке конструкции Н. В. Королева (Королев, 1959); 2) качественно изучались оптические свойства минералов в отраженном свете; 3) измерялась твердость по микровдавливанию на приборе ПМТ-3. Кроме того, были получены рентгенограммы по методу С. А. Химстре (Hiemstra, 1956), заключающемуся в следующем: исследуемая в шлифе минеральная частица прочерчивалась под микроскопом иглой. Полученный порошок собирался здесь же капелькой резинового клея, который после высыхания переносился иглой на стекло и скатывался в шарик между двумя предметными стеклами. Съемка полученных препаратов проводилась в обычных рентгеновских камерах. Таким образом, количество вещества, необходимое для рентгенометрического анализа с помощью шариков, измерялось тысячными долями миллиграмма. Для минеральных зерен, размер которых превышал 1,0 мм, рентгенограммы были получены обычным способом.

### Описание минералов

В статье описаны золото самородное и редко встречающиеся минералы, установленные в процессе проведения настоящего исследования.

Золото самородное — основной полезный компонент на месторождении. Видимое на глаз золото тяготеет к участкам жил, обогащенным блеклой рудой и галенитом, а также к контактам кварца и серицитизированных ксенолитов. Часто видимое золото располагается на границе зерен кварца и пирита, образует тонкие прожилки в блеклой руде, галените, халькопирите, концентрируется совместно с блеклой рудой, теллуридами и мелкозернистым пиритом в пустотках. Размер выделений золота 0,3—2—3 мм (фиг. 3). Под микроскопом скопления тонких зернышек, размером 0,008—0,02 мм самородного золота выполняют нитевидные трещинки в сульфидах (пирите, халькопирите, галените, блеклой руде). Иногда в прожилках присутствуют теллуриды.



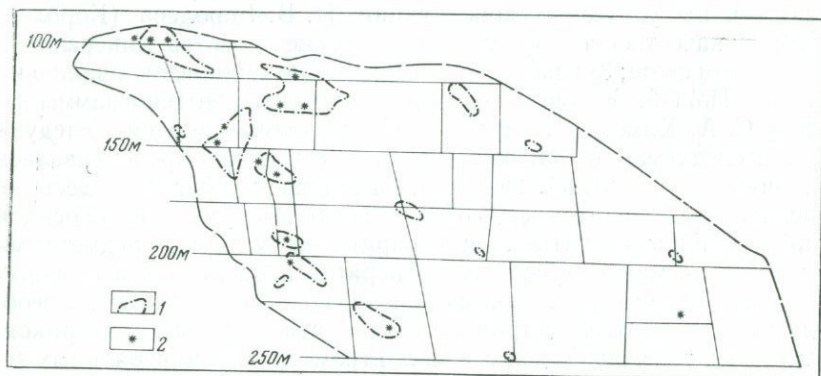
Фиг. 1. Схематический разрез через Быньговское месторождение

1 — туфы; 2 — плагиогранит-порфиры; 3 — листвениты



Фиг. 2. Проекция жилы Слепой на вертикальную плоскость

1 — границы рудных столбов; 2 — блеклые руды, галенит

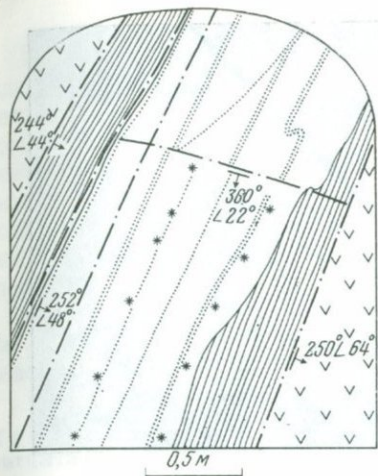


Форма выделений золота самая различная, преобладают пластинчатые и каплевидные образования (фиг. 4<sup>1</sup>). Внутреннее строение наиболее крупных золотинок резко неравномерное с размерами индивидов от  $0,016 \times 0,027$  до  $0,4 \times 0,4$  мм. Зерна имеют неправильную форму с прямоугольными или плавноизогнутыми контурами, часто полисинтетически сдвойникованы. Состав золота не изучен.

Распределение золота в рудах неравномерное. Наряду с очень низкими содержаниями имеются пробы с содержанием золота до нескольких десятков и даже сотен граммов на тонну руды. Причем наиболее высокие содержания приурочены к зонам катаклаза в кварце и вблизи жил — в серицит-кварц-карбонатных породах.

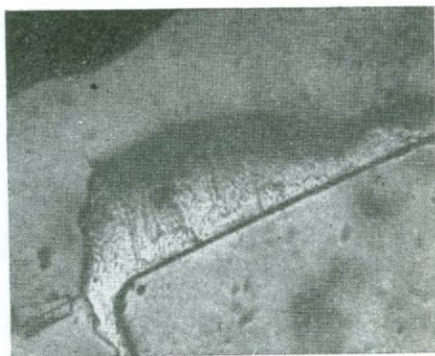
Наблюдаемые взаимоотношения золота с другими минералами позволяют предполагать, что золото выделялось совместно с теллуридами и немного раньше их. Золото-теллуридная ассоциация

<sup>1</sup> Микрофотоснимки 4 и 5 выполнены И. Ф. Устюжаниной.



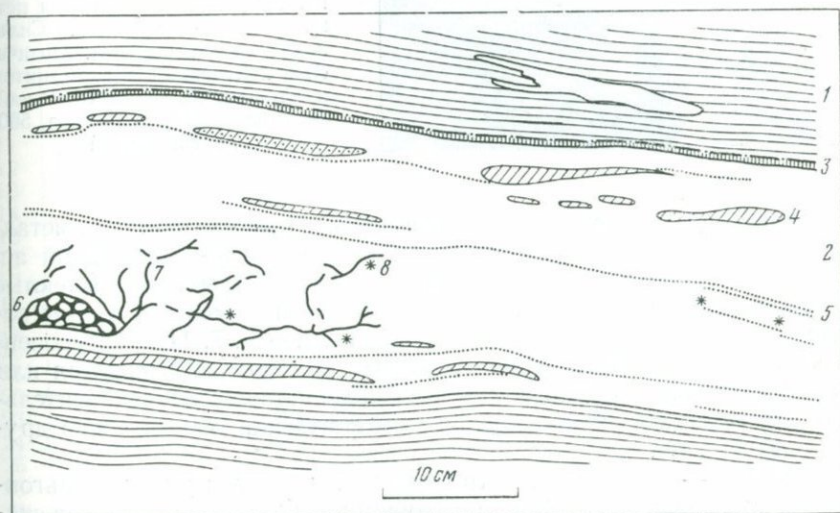
Фиг. 3. Выделение видимого золота вдоль полос мелкозернистого пирита

1 — кварц-карбонатные породы;



Фиг. 4. Выделение золота в пирите. Увел. 630, в воздухе свет белый

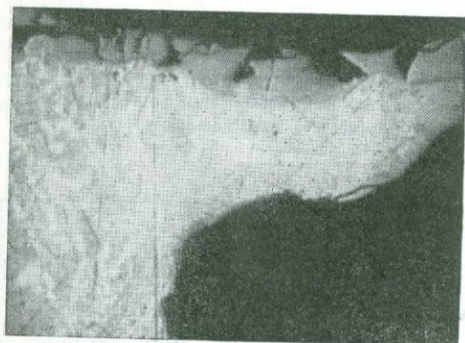
2 — рассланцованные серицит-кварц-карбонатные породы; 3 — мелкозернистый пирит в кварцевой жиле; 4 — видимое золото



Фиг. 5. Характерный случай расположения теллуридов в кварцевой жиле  
1 — рассланцованные серицит-кварц-карбонатные породы; 2 — кварц; 3 — тектоническое нарушение с гипсом; 4 — ксенолиты серицит-кварц-карбонатных пород; 5 — мелкозернистый пирит; 6 — гнездо халькопирита и блеклой руды; 7 — прожилки теллуридов; 8 — видимое золото



↑  
**Фиг. 6.** Гнездообразные и точечные выделения теллуридов в кварце (слегка увеличено)



**Фиг. 7.** Тонкодисперсный агрегат графической структуры петцита-гессита-сильванита. Сильванит самый светлый. Оптические контрасты между петцитом и гесситом не заметны. В кайме — блеклая руда. Увел. 500, в иммерсии свет белый

минералов в свою очередь обособлялась в конце кварц-полиметаллической стадии рудного процесса. После золото-теллуридной ассоциации часто происходило образование блеклых руд. Блеклые руды систематически развиваются в форме прерывистой каймы вокруг комплексных сростков теллуридов (см. фиг. 7, 11). Приуроченность основной массы золота к пириту и кварцу объясняется или избирательной способностью их к осаждению золота, или значительной их распространенностью на месторождении относительно других минералов.

Петцит — самый распространенный теллурид в рудах Быньговского месторождения. Вместе с другими теллуридами образует системы волосовидных ветвящихся прожилков в кварце (фиг. 5), а также небольшие гнезда и точечные вкрапленники (фиг. 6). Содержит в виде включений гессит и сильванит. Эти минералы встречаются обычно в форме тончайших взаимных прорастаний графической структуры (фиг. 7).

Петцит был диагностирован по оптическим свойствам и подтвержден визуальным сопоставлением рентгенограммы, полученной по методу С. А. Химстере с эталонной. Кроме того, нами под бинокляром было отобрано количество петцита, достаточное для получения рентгенограммы обычным способом. Сравнение ее с эталоном, приводимым Томпсоном (1949), показало их полную тождественность (табл. 2). Удельный вес, определенный нами из той же навески, равен 9,2. Спектральный анализ показал наличие свинца (0,003%) и мышьяка (0,05%).

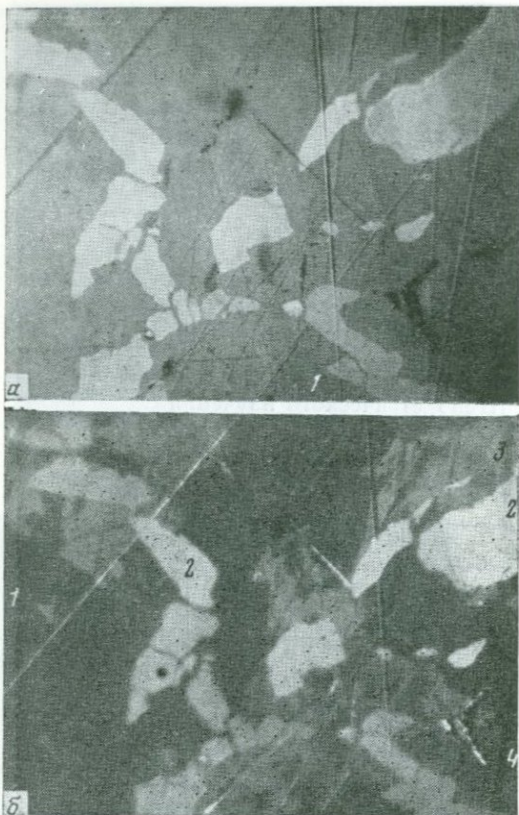
Отражательная способность минерала умеренная, ниже галенита; одинакова с наиболее темными сечениями гессита. В обычном белом свете петцит и гессит различимы с трудом. На фотографиях

Таблица 2. Результаты рентгенометрического изучения петцита и сильванита

Номер п/	Проба 278/4*		Петцит (Томпсон, 1949)		Проба 4505*		Сильванит (Михеев, 1957)	
	l	d	l	d	l	d	l	d
1	2	3,67	2	3,67	1	3,72	1	3,82
2	1	(3,02)	1	2,99	1—2	3,37		
3	10	2,79	10	2,77	10ш	3,04	10	3,04
4	1	(2,58)	0,5	2,59	8	2,78		
5	2	2,45	3	2,44	1	2,59**		
6	4	2,31	3	2,31	1—2	2,45	0,5	2,47
7	7—8	2,11	5	2,11	4ш	2,32**		
8	7—8	2,03	4	2,02	3	2,25	3	2,25
9	3	1,892	3	1,897	9 оч.ш	2,08	5	2,14
10	2	1,836	2	1,826	2	2,02**		
11	1	1,563	1	1,558	1	1,892	3	1,894
12	1	1,528	1	1,525	1	1,848	1	1,836
13	1	1,495	1	1,492	1	7,783	2	1,792
14	1	(1,463)	1	1,458	1	1,673		
15	1	1,412	1	1,405	3ш	1,526	2	1,519
16	3	1,384	2	1,380	1	1,494	0,5	1,493
17	9	1,317	3	1,312	3	1,388		
18	1	1,296	1	1,292	1	1,348	1	1,344
19	1	1,275	1	1,271	4	1,315	0,5	1,319
20	2—3	1,201	1	1,200	1	1,293		
21	2—3	1,173	1	1,170	1—2	1,283	0,5	1,272
22	1	1,142	0,5	1,142	1	1,246	0,5	1,233
23	1	1,132	0,5	1,126	1	1,221	1	1,219
24	1	1,117	0,5	1,114	1	1,198		
25	1	1,104	0,5	1,101	1	1,173		
26	1	1,091			1	1,104		
27	2	1,068	1	1,069	1	1,090		
28	2	1,048	0,5	1,043				
29	1	1,018						
30	1	1,007	0,5	1,004				

\* Условия съемки: железное неотфильтрованное излучение R=57,3 мм, дозр — 0,35 мм, исполнитель — Айзикович А. Н. (УГУ).

\*\* Линии петцита за счет механической примеси петцита в пробе сильванита.



Фиг. 8. Сложный сросток сивьянита-петцита-гессита при одном (а) и скрещенных (б) николях. В некоторых зернах сивьянита заметно двуотражение и появление в контакте реакционной каймы. Оптические контрасты между петцитом и гесситом при одном николе не заметны. При скрещенных николях хорошо различимы контуры зерен изотропного петцита (1) и анизотропных сивьянита (2) и гессита (3); блеклая руда (4). Деталь фиг. 7. Увел. 750, масляная иммерсия, свет белый

эти различия трудно улавливаются даже в иммерсии. На приведенном микроснимке (фиг. 8, а) агрегат петцита-гессита кажется совершенно однородным. В скрещенных николях петцит изотропен, гессит сильно анизотропен, поэтому контуры зерен минералов становятся достаточно отчетливыми (фиг. 8, б).

Цвет минерала под бинокляром яркий стально-серый с сильным металлическим блеском. Под микроскопом минерал бесцветный, в сростаниях с гесситом заметен бледный сиреневый оттенок, в контакте с колорадоитом оттенок минерала кажется зеленоватым. В некоторых зернах наблюдаются очень мелкие треугольники выкрошивания. Твердость по микровдавливанию при нагрузке 10 г составляет 52 кг/мм<sup>2</sup>.

В табл. 3 приведены результаты измерения отражательной способности минерала.

Минерал бурно реагирует с HNO<sub>3</sub>; от HCl приобретает радужную пленку.

Гессит всегда встречается в сопровождении петцита. Характерны тонкие, вплоть до дисперсных, агрегаты петцит-гессит-сивьянит

Таблица 3. Результаты измерения в интервале спектра 440—740 нм отражательной способности петцита из месторождения Быньги\*

$\lambda$ , нм	440	460	480	500	520	540	560	580
R%	43,8	42,3	41,6	41,1	40,7	40,4	40,1	39,8

Таблица 3 (окончание)

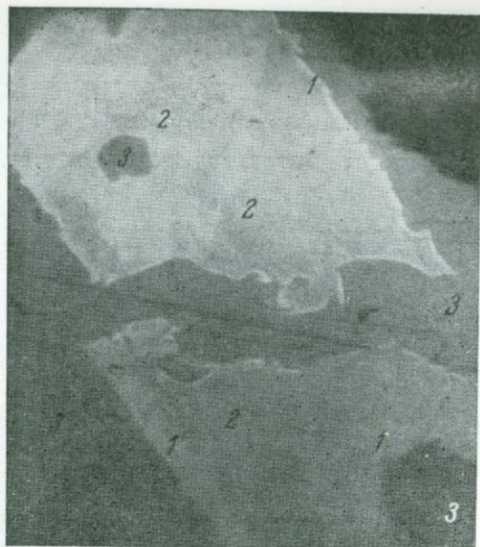
$\lambda$ , нм	600	620	640	660	680	700	720	740
R%	39,6	39,5	39,5	39,5	39,5	39,5	39,5	39,5

\* Измерения проводились в лаборатории минераграфии ИГЕМ АН СССР (аналитик Л. Н. Вальсов), в воздухе, прибор ПИОР, объектив фирмы «Лейтц» Зв, размер освещенного зонда 20 мм, эффективная апертура 0,08, направление колебаний поляризатора перпендикулярно плоскости падения света, монохроматичность излучения 32 Å, эталон — металлический кремний, аттестованный в НФА (Англия).

(фиг. 7, 8). Минерал сильно анизотропный, сильно двуотражающий с характерными хроматическими эффектами. При скрещенных николях типичны тусклые фиолето-коричневатые цвета. При одном никеле цвет гессита воспринимается по-разному в различных положениях сечений: в светлых положениях бледно-розовато-коричневатый, в темных — тон его окраски становится бледно-сиреневым. Отражательная способность умеренная, во всех участках спектра незначительно ниже галенита. Для длин волн 559 нм отражательная способность составляет 37,6%. Твердость гессита по микровдавливанию при нагрузке 10 г равна 30—40 кг/мм<sup>2</sup>. От действия HNO<sub>3</sub> иризирует, чернеет; FeCl<sub>3</sub> — иризирует, HCl — темнеет.

Сильванит среди теллуридов Быньговского месторождения относится к числу наиболее распространенных минералов. Ассоциирует с петцитом и гесситом (фиг. 7, 8). Преобладающий размер зерен 0,01 мм. В строении агрегатов петцит-гессит-сильванит часто наблюдаются графические структуры замещения, в некоторых зернах сильванита образуются тончайшие реакционные каймы (фиг. 9).

Диагностика сильванита подтверждается наличием у минерала полисинтетических двойников, сильным двуотражением ( $\Delta R_{отн.}$  в воздухе в обычном свете составляет около 20%), высокой отражательной способностью выше пирита. Цвет сильванита очень неопределенный, в светлых сечениях белесый, розовато-кремовый, в темных — коричневатый, иногда по контрасту со светлыми сечениями кажется зеленовато-коричневатым. Твердость по микровдавливанию, измеренная при нагрузке 10—15 и 20 г, составляет 128,7—148,2 кг/мм<sup>2</sup>.



Фиг. 9. Кайма креннерита (1) вокруг включения сильванита (2) в петците (3). В сильваните заметно двуотражение. Увел. 1200, масляная иммерсия

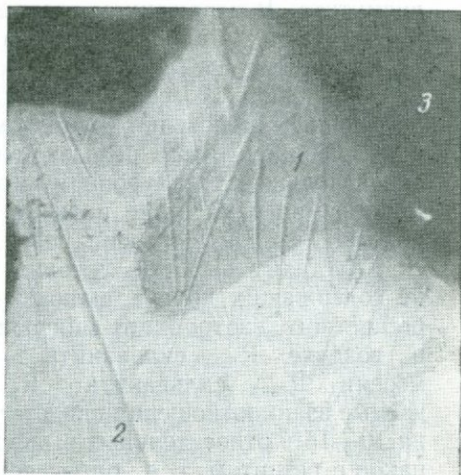


Фиг. 10. Идиоморфное выделение калаверита (1) в агрегате петцит-гессит-сильванит. Увел. 750, масляная иммерсия

От действия 50%  $\text{HNO}_3$  минерал становится коричневым. Дебаеграмма сильванита приведена в табл. 2.

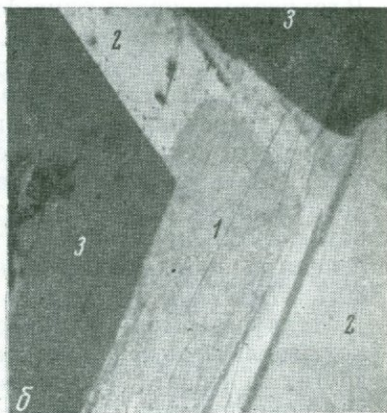
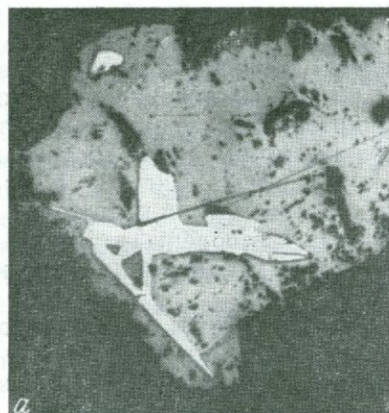
Креннерит образует реакционные каймы вокруг включений сильванита в петците (фиг. 9). Отражательная способность минерала выше положений  $R_{\text{max}}$  сильванита, цвет и рельеф близки с сильванитом.

**Фиг. 11.** Включение колорадоита (1) в петците (2). В кайме блеклая руда (3). Увел. 500, масляная иммерсия, свет красный ( $\lambda = 625 \text{ нм}$ )



**Фиг. 12.** Теллуrowисмутит и тетрадимит в халькопирите

*a* — в воздухе оптические контрасты между теллуrowисмутитом и тетрадимитом неразличимы. Увел. 250, свет белый; *б* — в иммерсии тетрадимит (1) темнее теллуrowисмутита (2); в теллуrowисмутите заметна продольная спайность; (3) халькопирит. Увел. 750, масляная иммерсия, свет белый



Калаверит относится к очень редким минералам, диагностирован предположительно. В комплексных сростках теллуридов встречено несколько зерен минерала с нежным розовато-кремовым оттенком, повышенным рельефом и отражательной способностью  $R_{\text{минер.}} = R_{\text{мах}}$  сильванита (фиг. 10). Форма сечений неправильная, тенденции к образованию удлиненных форм (характерных для висмутовых теллуридов) не наблюдалось. В иммерсии проявлялась слабая анизотропия. Среди теллуридов минерал относится к числу наиболее ранних образований.

Алтаит — очень мелкие (менее 0,1 мм в поперечнике) включения в галените, халькопирите, блеклой руде, часто в сопровождении других теллуридов. Отражательная способность в белом свете выше сильванита, тетрадимита, вольтскита, близка с таковой теллуру-

висмутита. В отраженном свете минерал бесцветный, изотропный. Твердость по микровдавливанию  $30 \text{ кг/мм}^2$  при нагрузке  $20 \text{ г}$ .

Волинскит диагностирован условно по совокупности визуальных признаков. В ассоциации алтаит — теллуровисмутит — гессит встречались включения (размером  $\sim 0,01 \text{ мм}$ ) минерала, близкого с теллуровисмутитом, розовато-сиреневого цвета, но с пониженной сравнительно с теллуровисмутитом отражательной способностью. Рельеф минерала выше рельефа теллуровисмутита. При работе в иод-метиленовой иммерсии поверхность минерала быстро темнела.

Клусталит выделен условно. В петците, в участках обычно не содержащих других включений, часто встречаются включения бесцветного изотропного минерала с отражательной способностью в воздухе  $R_{\text{max}} \text{ сильванита} > R_{\text{минер.}} \approx R_{\text{ср}} \text{ сильванита}$ ; в иммерсии  $R_{\text{max}} \text{ сильванита} > R_{\text{минер.}} > R_{\text{min}} \text{ сильванита}$ . Наблюдаемые взаимоотношения свидетельствуют, что  $R$  минерала примерно на  $10\text{—}15\%$  относительных выше  $R$  галенита. Рельеф минерала одинаков с петцитом, т. е. определенно ниже галенита. Размер включений  $0,01\text{—}0,05 \text{ мм}$ , поэтому никаких других испытаний сделать не удалось. Рентгеновское микронзондирование не проводилось. В группе теллуридов и сульфидов минерала с подобными свойствами в справочниках не описано.

Колорадоит обычно образует изолированные включения в петците размером не более  $0,1 \text{ мм}$ . Отражательная способность минерала умеренная, близка с петцитом. В обычном белом свете минералы почти неотличимы, в зеленом свете ( $\lambda = 525 \text{ нм}$ ) отражательная способность колорадоита ниже петцита (фиг. 11). Цвет нежно-коричневатый, становится четко различимым по контрасту с зеленоватым оттенком петцита. Оптически изотропен. Твердость, определенная по методу вдавливания,  $29,4 \text{ кг/мм}^2$  при нагрузке  $7 \text{ г}$ ;  $30,7 \text{ кг/мм}^2$  при нагрузке  $5 \text{ г}$ .

Теллуровисмутит и тетрадимит встречаются в совместных сростках, заключенных в халькопирите, кварце и значительно реже в других минералах. Одновременно с теллуридами висмута в сростках присутствуют: алтаит, золото самородное, волинскит?, иногда сильванит, петцит, гессит. Теллуриды висмута в этих сростках обладают наиболее отчетливой тенденцией к идиоморфизму.

Минералы имеют высокую отражательную способность, благодаря чему отчетливо светлее халькопирита (фиг. 12, а). Теллуровисмутит в воздухе почти неотличим от тетрадимита. В масляной ( $n = 1,515$ ) и иод-метиленовой ( $n = 1,741$ ) иммерсиях наблюдается контраст в освещенности минералов, тетрадимит становится темнее теллуровисмутита (фиг. 12, б). Диагностика тетрадимита подтверждена дебаегграммой. Отражательная способность теллуровисмутита в желтом свете выше наиболее светлых положений сечений сильванита. В контакте с алтаитом цвет теллуровисмутита нежно-пурпурный (розовато-фиолетовый), а тетрадимита — кремовый, в то время как по контрасту с теллуровисмутитом он слегка зеленоватый. Оба минерала анизотропны, двуотражение умеренное, различимо в иммер-

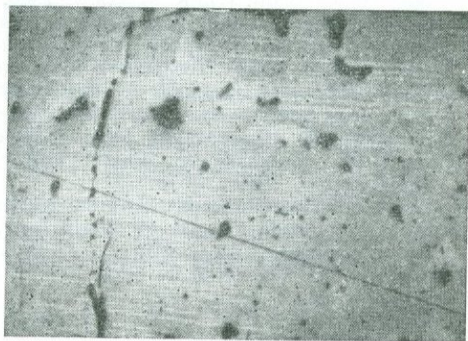
сии. Форма зерен удлинённая, слабо проявлена спайность параллельно удлинению. Твёрдость по микровдавливанию с нагрузкой 7 г: теллурувисмутита параллельно удлинению  $85,8 \text{ кг/мм}^2$ , перпендикулярно удлинению  $51,3 \text{ кг/мм}^2$ ; тетрадимита параллельно удлинению  $70 \text{ кг/мм}^2$ , перпендикулярно удлинению  $35 \text{ кг/мм}^2$ .

Идаит наблюдается в виде мельчайших изометрических зерен ( $0,003\text{--}0,007 \text{ мм}$ ) обычно в блеклой руде в непосредственной близости от халькопирита или по периферии зерен халькопирита.

Диагностические признаки: цвет коричневато-оранжевый, похож на свежеотполированный борнит. Отражательная способность в обычном белом свете несколько выше, чем у блеклой руды, в красной области спектра ( $\lambda = 600\text{--}700 \text{ нм}$ ) контраст значительно возрастает. В коротковолновой части спектра, наоборот, отражательная способность идаита становится ниже R блеклой руды. Минерал сильно анизотропен с цветными эффектами при скрещенных николях. Характер и сила двуотражения резко меняются по спектру. В желто-красной области двуотражение очень сильное, в интервале  $500\text{--}550 \text{ нм}$  снижается до нуля и с переменной знака вновь увеличивается в сине-фиолетовой области.

Геокронит встречался в галените. Диагностика геокронита подтверждена визуальным сравнением дебаеграммы, полученной из «шарика», с эталонной. Отражательная способность минерала умеренная, близка к галениту, при  $\lambda = 589 \text{ нм}$   $R_{\max} \approx 42\%$ ,  $R_{\min} \approx 39\%$ . В скрещенных николях геокронит отчетливо анизотропен, цветные эффекты слабые в темных блеклых тонах; почти повсеместно выявляются полисинтетические двойники (фиг. 13). Двуотражение в воздухе слабое. Сила двуотражения в пределах видимой области спектра остается постоянной.

Антимонит исключительно редкий минерал на месторождении, встречен только под микроскопом в двух образцах жилы Восточной. Вместе с антимонитом в пустотках кварца присутствовал метаклоидный пирит; в антимоните были обнаружены включения размером менее  $0,1 \text{ мм}$  розовато-коричневатого сильно анизотропного ми-



Фиг. 13. Полисинтетические двойники в геокроните. Увел. 250, в воздухе, николи скрещены

нерала, предпочтительно определенного как бартьерит. Диагностика антимонита подтверждена визуальным сравнением дебаграммы с эталонной. Оптические свойства минерала полностью совпадают с данными, приведенными для антимонита в справочниках.

Бартьерит определен условно на основании качественной оценки оптических признаков. Отражательная способность минерала в положениях максимальной освещенности  $R_{\max} \approx R_g$  антимонита в положениях  $R_{\min} > R_{\min}$  антимонита. Эффекты анизотропии сильные, двуотражение сильное, но слабее, чем у антимонита. Цвет бледный розовато-коричневатый. Рельеф близок, но несколько выше рельефа антимонита. Встречался бартьерит исключительно в антимоните в форме изолированных включений размером  $< 0,1$  мм.

### Заключение

Некоторые из описанных минералов являются редкими не только для Быньговского месторождения, но и в масштабе Союза. Так, например, сивьянит, по литературным данным, в Советском Союзе установлен в единичных месторождениях (Ключи, Читинская область; им. Кирова, Амурская область; Меградзорское и Анкаванское, Армения), еще реже встречаются колорадоит, петцит, вольтскит.

Присутствие теллуридов золота, серебра, ртути и висмута позволяет отнести Быньговское месторождение к редкому типу золото-теллуридной формации.

В заключение автор выражает глубокую благодарность М. С. Безмертной за оказание большой помощи в деле диагностики минералов и подготовки статьи к печати.

### ЛИТЕРАТУРА

- Безмертная М. С., Логинова Л. А., Соболева Л. Н. Определение теллуридов под микроскопом. Изд-во «Наука», 1969.
- Берзон Р. О. Особенности формирования метасоматических и кварцевых тел на Быньговском золоторудном месторождении.— Материалы к Первой Уральской конфер. молод. геологов и геофизиков. Свердловск, 1967.
- Вольтский И. С., Безмертная М. С. Об эталонах рудных минералов и некоторых новых методах исследований микровключений. В кн. «Экспериментально-методические исследования рудных минералов». Изд-во АН СССР, 1965.
- Королев Н. В. Установка для эмиссионного спектрального анализа.— Заводская лаборатория, 1959, № 18.
- Мухеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов, т. 1, 1957.
- Hiemstra S. A. A nasy method to obtain X-ray dyffraction patterns of small amonnts of material.— Amer. Min., v. 41, N 5—6, 1956.
- Thompson R. M. The telluride minerals and their occurrence in Canada.— Amer. Min., v. 34, N 5—6, 1949.

# К ОПТИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ ГУДМУНДИТА (FeSbS) И АРСЕНОПИРИТА (FeAsS)

Т. Н. Чвилева

Гудмундит описан в литературе как минерал чрезвычайно редкий. Однако малая известность гудмундита в действительности, очевидно, обязана не слабой распространенности минерала в природе, а ошибкам в определении: по визуальной оценке оптических свойств, приведенной в литературе, гудмундит практически неотличим от арсенопирита и потому в шлифах мог диагностироваться в качестве этого более привычного минерала.

Значительная близость свойств арсенопирита и гудмундита определяется сходством химических составов минералов и тождественностью кристаллической структуры. Оба минерала принадлежат к моноклинной сингонии, имеют пространственную группу  $C_{2h}^5$ , изоструктурны с близкими параметрами ячейки:

	$a_0$	$b_0$	$c_0$	$\beta$	$z$
Арсенопирит	$9,53\text{Å}$	$5,66\text{Å}$	$6,43\text{Å}$	$90^\circ$	8
Гудмундит	$10,06\text{Å}$	$5,94\text{Å}$	$6,69\text{Å}$	$90^\circ$	8

Автор на материале нескольких месторождений проводила детальные исследования спектров отражения гудмундита и арсенопирита<sup>1</sup>. В интервале  $\lambda = 440\text{--}660\text{ нм}$ ; полученные результаты показали, что оптические характеристики минералов при определенном сходстве их достаточно индивидуальны, и количественные измерения коэффициентов отражения даже только в пределах видимой области спектра обеспечивают надежное определение обоих минералов.

Спектры отражения арсенопирита исследовались нами на образцах двух месторождений: Дарасун и Валькумей. В образцах с месторождения Дарасун арсенопирит был представлен агрегатом зерен; с месторождения Валькумей измерялись хорошо образованные кристаллы в форме ромбических призм. Результаты измерений  $R$  показаны на фиг. 1 и 2 и в табл. 1.

Как можно видеть из таблицы и фигур, значения  $R$  обоих измерявшихся образцов очень близки и незначительно изменяются в пределах видимой области спектра от 47% (в коротковолновой части) до 54% (в области красных лучей). Кривые дисперсии главных коэффициентов отражения различных сечений имеют ряд общих черт и

<sup>1</sup> Первоначальная диагностика минералов осуществлялась в шлифах с помощью локального микроспектрального анализа (аналитик Д. К. Шербачев) и рентгенометрических данных.

Результаты измерений в воздухе коэффициентов отражения (R) и силы двуотражения ( $\Delta R_{отн}$ ) арсенипирита и гудмундита в интервале спектра 440—660 н.м

Минерал, месторождение	Сечение	R%*, $\Delta R_{отн}$ . **	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660
Арсенипирит, Дарасун	Ромбическое	R <sub>1</sub>	51,3	51,5	51,6	51,5	51,3	51,0	50,8	50,8	50,8	50,9	51,0	51,2
		R <sub>2</sub>	47,1	48,1	49,1	50,0	50,6	51,1	51,5	52,0	52,5	52,9	53,2	53,2
		$\Delta R_{1,2}$	0,08	0,07				0,00		0,02				
	Призматическое	R <sub>3</sub>	50,1	50,7	51,0	51,3	51,5	51,6	51,7	51,6	51,6	51,8	52,0	52,0
		R <sub>4</sub>	48,5	48,9	49,5	50,3	50,9	51,3	51,4	51,8	52,3	52,6	52,9	53,0
		$\Delta R_{3,4}$	0,03	0,03						0,00				
Арсенипирит, Валькумей	Пинакоид (001)	R <sub>1</sub>	52,1	52,3	52,4	52,4	52,3	52,0	51,8	51,5	51,4	51,4	51,3	51,2
		R <sub>2</sub>	48,9	49,9	50,8	51,5	52,1	52,6	53,0	53,4	53,6	53,9	54,0	54,0
		$\Delta R_{1,2}$	0,06	0,04			0,00							
	Ромбическая призма (110)	R <sub>3</sub>	50,3	50,9	51,5	51,9	52,1	52,4	52,6	52,7	52,6	52,5	52,4	52,3
		R <sub>4</sub>	48,2	49,2	50,0	50,7	51,3	51,9	52,3	52,6	52,8	53,1	53,3	53,4
		$\Delta R_{3,4}$	0,04	0,03					0,006	0,00				
Гудмундит, Чалкильдак	R'g	58,0	58,2	58,2	58,0	57,7	57,3	56,8	56,3	55,5	54,8	54,3	53,9	
	R'p	51,5	51,5	51,5	51,5	51,8	52,1	52,3	52,6	53,0	53,3	53,8	54,3	
	$\Delta R_{отн.g, p}$	0,11	0,12	0,12	0,11	0,10	0,09	0,08	0,07	0,05	0,03	0,01	0,01	

\* Измерения R выполнены на ПООС по кремнию с объективом 21 X; плоскость колебаний поляризованного света ориентирована перпендикулярно плоскости симметрии микроскопа.

\*\*  $\Delta R_{отн}$  выражено в долях единицы.

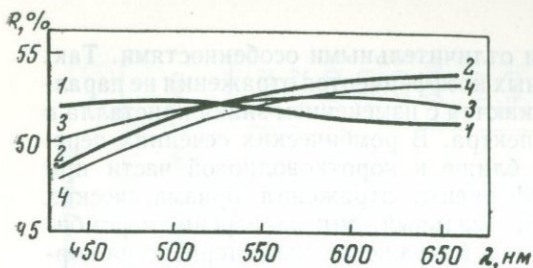
характеризуются некоторыми отличительными особенностями. Так, во всех сечениях кривые главных коэффициентов отражения не параллельны между собой и пересекаются с изменением знака кристалла в пределах видимой области спектра. В ромбических сечениях пересечение спектров происходит ближе к коротковолновой части при  $\lambda = 575\text{—}585 \text{ нм}$ . Оба коэффициента отражения призматических сечений имеют одинаковый (аномальный) тип дисперсии, в ромбических сечениях один коэффициент отражения характеризуется нормальным типом дисперсии, другой — аномальным. В связи с различиями в типах дисперсии главных коэффициентов отражения и в положении точки, в которой происходит пересечение спектров и изменение знака кристалла в разных сечениях, находятся и различия в  $\Delta R_{\text{отн}}$  ромбических и призматических сечений. В ромбических сечениях  $\Delta R_{\text{отн}}$  имеет максимальные значения 0,08 (при  $\lambda = 440 \text{ нм}$ ), в то время как в призматических эта характеристика анизотропности снижается до 0,02 (см. табл.).

Изучение оптических свойств гудмундита проводилось нами на материале трех месторождений: Чалкильдак (Средняя Азия), Комсомольского (Полярный Урал), Горевского<sup>1</sup> (Восточная Сибирь) (фиг. 3). Ориентированных сечений, как это было сделано для арсенопирита, у гудмундита замерить не удалось — в каждом образце измерялись сечения с наиболее резко выраженным двуотражением. При наличии небольших расхождений, явившихся, очевидно, следствием измерения  $R$  в неориентированных сечениях, спектрам кривых дисперсии  $R$  гудмундита различных месторождений присущи общие черты: значения  $R$  гудмундита изменяются в пределах видимой области спектра от 48 до 58%; кривые дисперсии главных коэффициентов отражения непараллельны между собой и относятся к разным типам —  $R_g'$  к нормальному,  $R_p'$  — к аномальному; пересечение кривых дисперсий с изменением оптического знака минерала происходит в красной области спектра при  $\lambda = 680\text{—}700 \text{ нм}$ ;  $\Delta R_{\text{отн}}$  имеет максимальное значение в коротковолновой части и составляет 0,12—0,13.

Сопоставление кривых дисперсии  $R$  гудмундита и арсенопирита (фиг. 4) обнаруживает определенное сходство в картинах спектральных профилей этих минералов. Прежде всего профили геометрически подобны: в наиболее резко двуотражающих сечениях один коэффициент отражения у обоих минералов имеет нормальный тип дисперсии, другой — аномальный; и у того и у другого минерала имеет место пересечение кривых дисперсий  $R$  с изменением знака кристалла, но так как у гудмундита точка пересечения кривых смещена в красную область, подобие спектров не сразу обнаруживается.

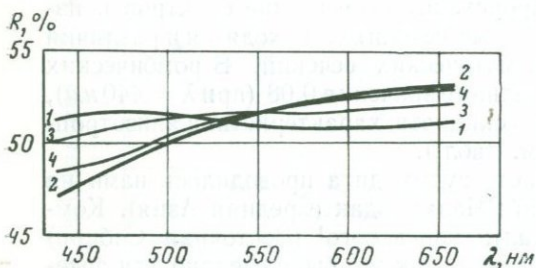
Общность и отличительные особенности спектральных профилей гудмундита и арсенопирита определяют сходство и различия в оптических свойствах этих минералов. При визуальных наблюдениях в белом свете оба минерала воспринимаются как пиритоподобные, высокоотражающие; в светлых положениях гудмундит несколько

<sup>1</sup> Оригинал образца, изученного ранее (Вершковская, 1968).

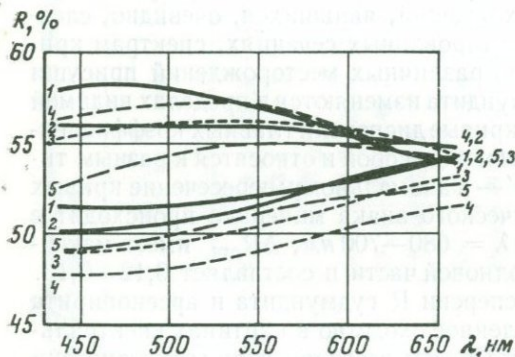


Фиг. 1. Кривые дисперсии отражательной способности арсенопирита в воздухе

1, 2 — для ромбического сечения; 3, 4 — для призматического сечения. Образец с месторождения Дарасун

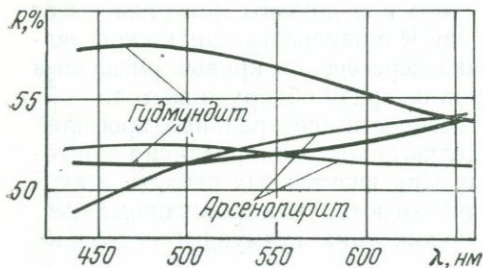


Фиг. 2. То же, что и на фиг. 1, но для образца с месторождения Валькумей



Фиг. 3. Кривые дисперсии отражательной способности гудмундита в воздухе

1 — Чалкильдак; 2 — обр. из Горного музея; 3 — Полярный Урал; 4, 5 — Горевское



Фиг. 4. Кривые дисперсии отражательной способности гудмундита и арсенопирита

светлее арсенопирита, так как кривая  $Rg'$  его располагается на 5—8% выше  $R_{\max}$  арсенопирита. Оба минерала в отраженном свете имеют нежные полутональные окраски, изменяющиеся в зависимости от сечений: розовато-кремовую (в положениях с аномальным типом дисперсии) и нейтральную, слегка голубоватую (в положениях с нормальным типом дисперсии). Более насыщенные и потому более контрастны эти цвета у гудмундита, что находится в связи с более резкой, чем у арсенопирита, непараллельностью спектральных профилей  $R$ . Эффекты двуотражения вполне отчетливые, у гудмундита даже сильные. Интересно заметить, что численные значения двуотражения обсуждаемых минералов для большей части видимого спектра находятся на пределе зрительного восприятия этого оптического эффекта. Усиление эффекта двуотражения при визуальной оценке его происходит вследствие противоположных типов дисперсии у главных коэффициентов отражения минералов. В призматических сечениях арсенопирита, в которых спектры обоих главных коэффициентов  $R$  относятся к одному и тому же типу дисперсии и численная величина  $\Delta R_{\text{отн.}}$  ниже чувствительности глаза, двуотражение визуально не обнаруживается. Явления анизотропии в скрещенных николях и сопровождающие их цветовые эффекты в красноватых и зеленоватых тонах у обоих минералов отчетливые. Более сильно, как и двуотражение, они проявляются у гудмундита.

Таким образом, у гудмундита, в отличие от арсенопирита, и цветовые контрасты и эффекты двуотражения и анизотропии более сильные. Это вполне согласуется с особенностями спектральных профилей минералов: пересечение кривых дисперсии главных коэффициентов отражения гудмундита происходит на границе видимой и инфракрасной областей и поэтому  $\Delta R_{\text{отн.}}$  у гудмундита на протяжении всего видимого спектра сохраняет хотя и небольшие, но вполне ощутимые значения; пересечение спектров отражения у арсенопирита имеет место в желто-зеленой области спектра, благодаря чему на значительном интервале видимого  $\Delta R_{\text{отн.}}$  арсенопирита ничтожно мало.

Отмеченные различия в оптических характеристиках (свойствах) гудмундита и арсенопирита достаточно очевидны однако вполне, определенная визуальная оценка их все-таки затруднительна, требует некоторого навыка в распознавании подобных минералов и потому не всегда гарантирует от ошибок. В то же время спектральные профили минералов, полученные путем количественных измерений коэффициентов отражения в пределах видимой области спектра, как показывает опыт проведенных исследований, определяют минералы вполне однозначно.

Количественная характеристика коэффициентов отражения гудмундита в справочной литературе не сообщается, приведенные же в периодической печати результаты количественных измерений  $R$ , осуществленных в последние годы (Вершковская, Лебедева, 1968), очевидно, ошибочны. Сведения об арсенопирите (о пересечении кривых дисперсии  $Rg'$  и  $Rp'$  и об изменении оптического знака минерала) в справочной литературе отсутствуют; приводимые у Айтенобогардта

(Uytenbogaardt, 1971) данные по измерениям  $R$ , также не вскрывают интересной и очень полезной для диагностики особенности спектральных профилей минерала. Справедливости ради следует заметить, что факт пересечения кривых дисперсии  $Rg'$  и  $Rp'$  арсенопирита был подмечен еще в конце 50-х годов. И. С. Волыньским, проводившим измерения  $R$  визуальным методом на приборе ОКФ (неопубликованные материалы архива И. С. Волыньского). Близкие к нашим положения точки пересечения спектров отражения у арсенопирита (540—590 нм) и гудмундита (670 нм) сообщает Л. Н. Вяльсов (1970).

Автор не ставил перед собой задачу детально обсудить все диагностические признаки, позволяющие правильно идентифицировать гудмундит и арсенопирит. Недостаточная четкость и ошибочность сведений, имеющихся в литературе по спектрам отражения этих минералов, определила наш повышенный интерес к оптическим характеристикам. Для распознавания гудмундита и арсенопирита в шлифах могут быть использованы также результаты измерения твердости по микровдавливанию: для арсенопирита значения микротвердости находятся в пределах 898—1127 кг/мм<sup>2</sup> (по Лебедевой, 1968), 724—1187 кг/мм<sup>2</sup> (по Yong, Millman, 1964); для гудмундита <sup>1</sup> 588—683 кг/мм<sup>2</sup> (по Лебедевой, 1966), Э. А. Марковой (1962) приводится значение  $H = 623$  кг/мм<sup>2</sup>; индивидуальны также и рентгенометрические характеристики минералов.

Вопрос об особенностях парагенетических ассоциаций гудмундита и арсенопирита в статье не затрагивается. Этот интересный вопрос требует специального рассмотрения. Отметим лишь, что гудмундит в изученных образцах, как и в большинстве известных проявлений, присутствовал в ассоциациях с сурьмяными минералами: с антимонитом и бертьеритом в образцах месторождения Чалкильдак; с антимонитом, блеклой рудой (а также рядом других минералов) в образцах Комсомольского месторождения; с буланжеритом и блеклой рудой в образцах Горевского месторождения.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Вершковская О. В., Лебедева С. И. Гудмундит Горевского месторождения. — Докл. АН СССР, 1968, т. 178, № 2.
- Вяльсов Л. Н. Автореферат кандидатской диссертации, 1970.
- Маркова Э. А. Гудмундит Чалкуйрюк-Акджилгинского месторождения. — Зап. Узб. Отд. Всесоюз. мин. об-ва., Изд-во АН Узб.ССР, 1962, вып. 14.
- Uytenbogaardt W. Tables for microscopic identification of ore minerals. Princeton, 1970.
- Young B. B., Millman A. P. Microhardness and deformation characteristics of ore minerals. Trans. Inst. Mining. Met., N 73, 1964.

<sup>1</sup> Значения твердости изученных нами образцов получены С. И. Лебедевой на приборе ПМТ-3 с нагрузкой 50 Г: арсенопирит 920—1100, гудмундит 450—680.

# ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ОПТИЧЕСКИЕ И НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ СВОЙСТВА БЛЕКЛЫХ РУД

Т. Н. Чвилева

Группа блеклых руд объединяет минералы переменного состава, представляющие изоморфный ряд с мышьяковым и сурьмяным конечными членами. Сложность и непостоянство химического состава минералов группы и широкое распространение блеклых руд в месторождениях различных генетических типов привлекали внимание многих исследователей, и в настоящее время в понимании кристаллохимической природы этих минералов достигнуты значительные успехи.

Кристаллохимическая структура блеклых руд была расшифрована Паулингом и Нойманом (Pauling, Neuman, 1934) и в последние годы уточнена и детально изучена Н. В. Беловым (1952, 1965); результаты рентгенометрического изучения содержатся также в работах Махачки (Machatschki, 1928), Боушки (Bouška, 1956), Бернарда (Bernard, 1958), Д. А. Тимофеевского (1967); выяснению особенностей химического состава блеклых руд посвящены работы Боушки (Bouška, 1956), Боушки и др. (Bouška, Sech, 1956), Бернарда (Bernard, 1958, 1960), Е. К. Лазаренко (1956), М. С. Сахаровой (1961,2), Д. А. Тимофеевского (1967) и ряда других исследователей.

Основой структуры блеклых руд, согласно представлениям Н. В. Белова, является увосьмеренная (по объему) ячейка типа сфалерита, усложненная присутствием комплексных анионов  $(AsS_3)^{3-}$  или  $(SbS_3)^{3-}$ . Изолированное положение комплексных анионов создает островной мотив структуры минерала (Бокий, 1960).

Характерной особенностью химического состава блеклых руд является совершенный изоморфизм между сурьмой и мышьяком (Костов, 1957) и ограниченные изоморфные замещения в катионной части (Bouška, 1956; Bernard, 1958). Медь, являющаяся главным катионом в структуре блеклых руд, имеет одно- и двухвалентное состояния. Одновалентная медь ограниченно замещается серебром, двухвалентная — железом, цинком, ртутью, кадмием. Соотношение одно- и двухвалентных катионов не является постоянным, а может изменяться от 10,30: 1,70 до 7,81: 4,19 (Сахарова, 1966<sub>2</sub>). В связи с изоморфными замещениями меди в блеклых рудах находятся и некоторые колебания в содержаниях добавочной серы в минерале, количество атомов которой близко к единице. Формула блеклых руд, в соответствии со структурными и химическими особенностями этих минералов, пишется в следующем виде:  $(R_n^+ R_m^{2+})_{12}(As,$

$Sb)_4S_{12}|S_z$ , где  $R^+ = Cu^+, Ag^+$ ,  $R^{2+} = Cu^{2+}$ , а также  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ;  $Z \approx 1$ .

Состав катионной части блеклых руд, а также соотношения мышьяка и сурьмы определяются физико-химическими параметрами среды минералообразования (Лазаренко, 1956; Сахарова, 1966<sub>2</sub>). В свою очередь, вариации в химическом составе минералов группы оказывают влияние на физические свойства.

Изучение физических свойств блеклых руд до сих пор проводилось главным образом в отношении выяснения влияния на них соотношения мышьяка и сурьмы. Так, было показано, что от теннантита к тетраэдриту происходит возрастание параметра кристаллической решетки  $a_0$  от 10,21 Å — у теннантита до 10,34 Å — у тетраэдрита (Machatschki, 1928; Pauling, Neuman, 1934), имеет место увеличение плотности ( $d$  вычисленное теннантита — 4,61, тетраэдрита — 4,99), а также показателя преломления (Bailly, 1948) и коэффициента отражения; твердость по микровдавливанию имеет обратную тенденцию — уменьшается от теннантита к тетраэдриту (Лебедева, 1965).

В отношении изменения физических свойств блеклых руд в связи с вариациями в составе катионной части сведения в литературе очень немногочисленны и касаются только параметров решетки. Так, известно, что в тетраэдрите происходит увеличение параметра ячейки  $a_0$  до 10,42—10,54 Å, при замещении меди серебром (Machatschki, 1928, Тимофеевский, 1967) и до 10,45 Å при замещении меди ртутью (Bouška, Čech, 1956). Сведения о влиянии других катионов на параметры решетки, а также сведения об изменении удельного веса и коэффициентов отражения блеклых руд в зависимости от состава катионов в литературе отсутствуют. Эти слабо освещенные стороны проблемы блеклых руд и явились основным кругом вопросов, затронутых в нашем исследовании.

Изучение зависимости физических свойств блеклых руд проводилось нами на материале более чем 30 химически охарактеризованных образцов; для 16 из них были сделаны полные химические анализы (таблица). Для всех изученных образцов вычислены параметры элементарной ячейки <sup>1</sup> и получены спектры отражения в интервале длин волн 440—660 нм; для большей части образцов определены также удельные веса, для некоторых — измерена твердость по микровдавливанию. Результаты изучения приведены в табл. 1 и на графиках (фиг. 1—7).

Образцы блеклых руд в таблице расположены в порядке уменьшения в них тетраэдритовой составляющей и обозначены номерами. Номер блеклой руды равен отношению атомного количества сурьмы к сумме атомных количеств трехвалентных катионов  $\times 100$ . Такая классификация блеклых руд, предложенная М. С. Сахаровой (1966<sub>1,2</sub>), очень удобна для анализа и сопоставления свойств минералов группы.

<sup>1</sup> Параметры элементарной ячейки вычислялись из дебаеграмм, снятых в камере РКД  $d = 57,3$  мм на железном излучении с внутренним стандартом NaCl.

### Химические анализы и некоторые физические свойства блеклых руд

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Pb	0,5	1,86		0,82			1,11					0,78		0,46	0,12			0,38
Cu	23,6	34,23	22,2	39,44	40,37	40,24	35,80	38,79	19,5	39,01		41,54	40,28	38,22	37,30		41,71	41,80
Zn	1,8	1,45	2,8	2,80	1,65	1,58	5,99	4,56	3,0	3,58		1,68	3,89	7,90	7,14		3,75	7,81
Fe	5,3	3,61	3,5	3,57	3,86	3,67	1,88	2,64	3,5	3,11		2,63	4,57	2,25	0,10		4,91	1,11
Mn																	0,07	Сл.
Cd															0,23			
Ag	19,7	0,25	20,2	0,14	0,16	0,15	2,80		24,5			0,07	0,10	0,09			0,43	0,066
Hg		6,33						1,36		1,68					7,56			
As		2,02	2,3	4,27	4,35	4,59	4,40	5,50	6,5	6,38	9,2	11,92	13,55	14,36	13,64	16,8	18,86	19,89
Sb	24,1	25,08	25,0	22,61	22,43	22,53	20,79	21,29	21,5	20,02	16,6	13,12	10,11	8,90	7,71	2,45	1,74	0,62
Bi		0,1		0,30	0,38	0,33	Не обн.	0,18		Не обн.		0,1	0,10					0,02
S	22,1	24,98	23,0	25,80	26,16	26,28	27,32	25,86	20,0	25,90		28,03	27,30	27,56	25,67		27,82	27,95
Нераств. остаток		0,37		0,39	0,61	0,48	0,28	0,17		0,29		0,52	0,18	0,32			0,90	0,10
Сумма	97,2	100,18	99,0	100,14	99,97	99,85	100,37	100,35	98,5	99,97		100,29	100,08	100,06	99,47		100,19	100,206
Ат. кол. Sb Уат. кол. × ×Sb+As	100	88	87	77	76	75	74	71	67	66	53	40	31	28	26	8	5	2
Удельный вес		4,86		4,82	4,85	4,78	4,88					4,66	4,69	4,62			4,56	
H <sub>ср.</sub>		326		322					318	353	320	347		294	373	393	357	
a <sub>0</sub> , Å	10,50	10,39		10,35 ±0,01		10,30 ±0,01	10,41	10,36 ±0,01			10,35	10,29 ±0,01	10,28 ±0,01	10,27 ±0,01	10,36		10,22 ±0,01	10,24 ±0,01

*Примечание:* 1 и 3—Канджол, Ср. Азия; 2—Ю. Хунань, Китай; 4—Дарасун, Вост. Забайкалье; 5 и 6—Пршибрам, Чехословакия; 6—Хемниц, Венгрия; 8—Маффуда, Алжир; 9—Теремки, Вост. Забайкалье; 10—Мизаб-Бекир, Алжир; 11—Чаувай, Ср. Азия; 12—Васильевское, Енисейский край; 13—Дарасун; 14—III Интернационал, Урал; 15—Хайдаркан, Ср. Азия; 17—Ю. Хунань, Китай; 18—Березовск, Урал.

Аналитики: 2, 4—8, 10, 12—14, 17—Л. Е. Новоросова, ИМГРЭ; 15—Н. Г. Шумкова, ИМГРЭ; 18—Н. К. Курбанова, ИМГРЭ; 1, 3, 9—анализы на микрозонде выполнялись в рентгеноспектральной лаборатории физического ф-та МГУ под руководством Г. Н. Ронами.

Среди изученных нами образцов десять (согласно классификации М. С. Сахаровой) имеют номера выше 60, пять образцов — с номерами от 53 до 26 и три образца с номерами 8, 5 и 2. Таким образом, изоморфный ряд тетраэдрит — теннантит в изученном материале представлен довольно полно.

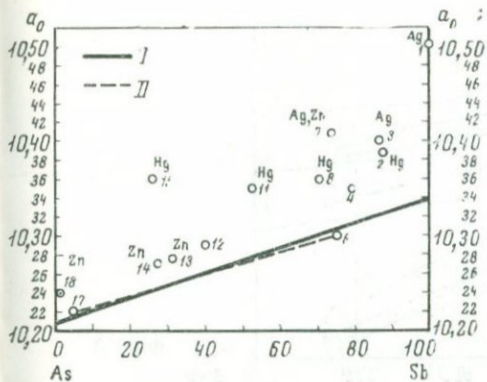
Состав катионной части также достаточно разнообразен. В тетраэдритовой ветви три образца (№№ 4—6) имеют низкие содержания двухвалентных катионов, три образца — с высоким содержанием серебра (до 20—24%), один образец — с содержанием серебра 2,80% и три образца — со значительными содержаниями ртути (до 6,33% в обр. № 2). В теннантитовой ветви образец № 17 представляет наиболее чистую разновидность этого минерала, теннантит Березовского месторождения (№ 18) характеризуется высокими содержаниями цинка (~ 8%), в образце № 15 при таком же содержании цинка (7,14%) присутствует 7,56% ртути. Из числа блеклых руд промежуточного состава (обр. 11—14) образец № 14 содержит ~ 8% цинка, в образце № 11 в единичных процентах присутствует ртуть. Как видно из изложенного, различия в катионной части изученных блеклых руд вполне определены. Среди наших образцов отсутствовали только разновидности с высокими содержаниями железа.

### Параметры решетки

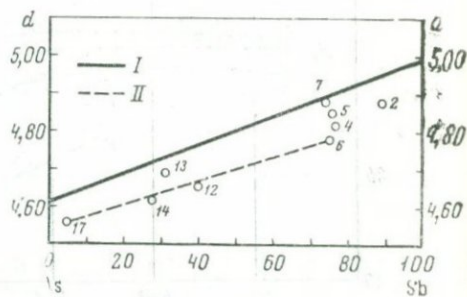
На графике (фиг. 1), составленном по данным наших исследований, показаны соотношения значений  $a_0$  и химического состава блеклых руд. Химический состав выражен в процентном содержании тетраэдритовой составляющей, равном отношению атомного количества сурьмы к сумме атомных количеств сурьмы и мышьяка. Сплошной линией соединены значения параметров решетки, вычисленные для теннантита (10,21 Å) и для тетраэдрита (10,34 Å). Для удобства чтения графика над номером образца поставлен элемент, присутствующий в данном образце в повышенном количестве.

Как видно из графика, величина  $a_0$  (в изученных образцах) не связана линейной зависимостью с содержанием тетраэдрической составляющей. На линию теоретических значений  $a_0$  в ряду теннантит — тетраэдрит легли только два образца: теннантит (№ 17) и тетраэдрит (№ 6), не содержащие значительных количеств двухвалентных катионов. Величины  $a_0$  всех остальных образцов (цинк, серебро — и ртутьсодержащих) расположились выше линии теоретических значений  $a_0$  и выше линии, соединяющей фактически полученные значения  $a_0$  в блеклых рудах, «свободных от примесей». Ближе всего к теоретической линии параметров  $a_0$  находятся цинксодержащие блеклые руды (№№ 18, 14, 13); значительно дальше ложатся ртутьсодержащие блеклые руды (№№ 15, 11, 8, 2), и на самом далеком расстоянии оказываются блеклые руды с серебром (№№ 7, 3, 1).

Приведенные результаты показывают, что определение блеклых руд по параметрам решетки не всегда оказывается возможным. Содержания цинка порядка 6—8 вес.% (что в атомном выражении



Фиг. 1. Зависимость размеров элементарной ячейки  $a_0$  от химического состава блеклых руд. I — изменение теоретического значения  $a_0$  в ряду теннантит—тетраэдрит; II — линия, соединяющая экспериментально полученные значения  $a_0$  для теннантита (№ 17) и тетраэдрита (№ 6, см. табл.)



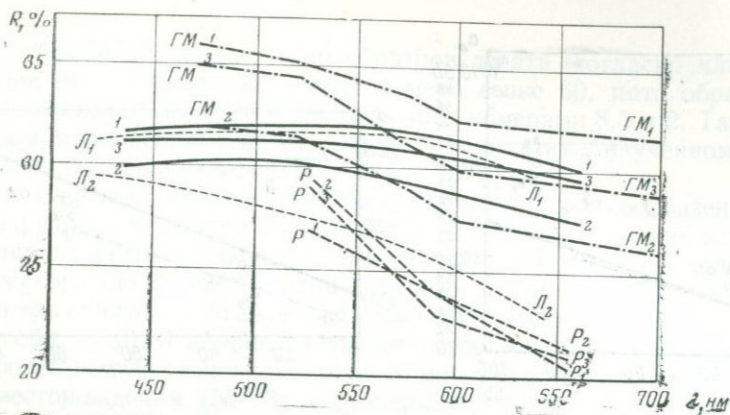
Фиг. 2. Зависимость удельного веса  $d$  от химического состава блеклых руд. I — теоретическая (вычисленная) плотность в ряду теннантит—тетраэдрит; II — линия, соединяющая экспериментально полученные значения плотности теннантита (№ 17) и тетраэдрита (№ 6, см. табл.)

составляет 1,5—2 единицы атомов) порождает ошибку в 20—25 номеров; что же касается ртути и серебра, то блеклые руды даже с содержанием в 1,5—2% этих элементов (что для ртути в атомном выражении составит 0,1—0,2 единицы атомов) далеко уходят за пределы графика.

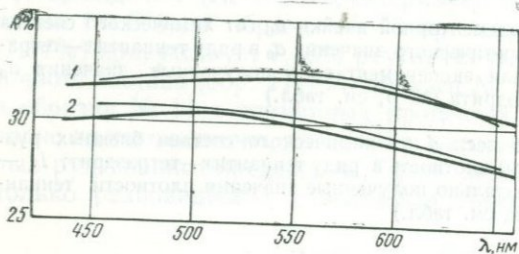
### Удельный вес

На графике (фиг. 2), показывающем соотношение плотности ( $d$ ) и состава блеклых руд, нанесены значения удельного веса, полученные в процессе исследования. Сплошной прямой показана линия теоретической плотности, соединяющая вычисленные значения  $d$  для теннантита (4,61) и тетраэдрита (4,99). Пунктирной линией соединены значения плотности, полученные экспериментально для образцов теннантита (№ 17) и тетраэдрита (№ 6), наиболее бедных примесями. Величины плотности, определенные экспериментально, как видно из графика, располагаются вблизи пунктирной прямой; недалеко от этой прямой находится и образец № 2 с высоким содержанием (6,33%) ртути. Несколько дальше от пунктирной линии отходит серебросодержащий тетраэдрит (№ 7). Все экспериментально полученные плотности лежат ниже теоретических значений  $d$ .

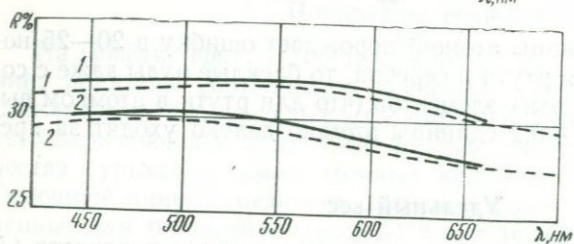
К сожалению, не для всех образцов, изученных нами, были измерены удельные веса. Мы не располагаем значениями удельных весов образцов блеклых руд с высокими содержаниями серебра, изучавшихся на микрозонде. Отсутствие этих данных затрудняет составление полного представления о зависимости плотности от состава.



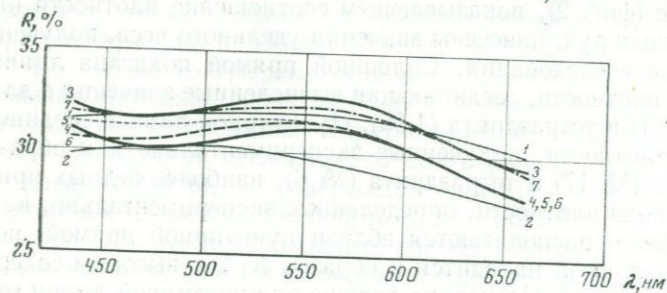
Фиг. 3



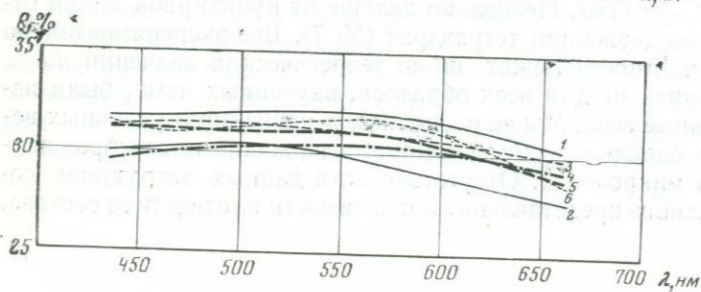
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7

Намечающиеся закономерности дают основание полагать, что влияние примесей на изменение удельных весов блеклых руд менее значительно, чем на параметры решетки; однако, осторожности ради, сделанный вывод следует рассматривать как предварительный, так как для наиболее богатых серебром блеклых руд значения удельных весов нам не были известны.

### Спектры отражения

Сведения о коэффициентах отражения блеклых руд в литературе весьма скудны и неопределенны. Они относятся к теннантиту, тетраэдриту и фрейбергиту, химически не охарактеризованным (фиг. 3). Только в работе Левй (Levy, 1966) приводятся данные по химическому составу изучавшихся им образцов, поэтому кривые дисперсии Левй могут быть использованы для сопоставления.

Результаты, полученные нами, значительно отличаются от данных Рамдора и Грейя и Миллмана, и от результатов Левй. Мы близки с Левй только по тетраэдриту, хотя в красной части спектра различия для этого минерала уже довольно существенные. Для большей уверенности в полученных результатах измерение дисперсии  $R$  теннантита и тетраэдрита (№№ 17, 4, 6) было проведено нами на двух принципиально различных приборах: на установке ПООС (в ИМГРЭ) и на двухлучевой микроспектрофотометре «Блеск» (в ГОИ);

**Фиг. 3.** Кривые дисперсии отражательной способности блеклых руд

1 — тетраэдрит; 2 — теннантит; 3 — фрейбергит. Литературные данные: Р — по Рамдору, 1962; ГМ — по Gray Millmann, 1962; Л — по Levy, 1966 (Л<sub>1</sub> — теннантит, Л<sub>2</sub> — тетраэдрит)

**Фиг. 4.** Кривые дисперсии отражательной способности тетраэдрита (1) — № 6 и теннантита (2) — № 17, см. табл. Измерено на ПООС, жирные линии — эталон кремний, тонкие — эталон алмаз

**Фиг. 5.** Кривые дисперсии отражательной способности тетраэдрита (1) и теннантита (2); сплошные линии — измерено на ПООС по кремнию, пунктирные — на приборе «Блеск»

**Фиг. 6.** Кривые дисперсии отражательной способности блеклых руд, содержащих ртуть

1 — тетраэдрит (№ 6, табл.), 2 — теннантит (№ 17, табл.), 3 — тетраэдрит с Hg — 6,33% (№ 2, табл.), 4 — теннантит с Hg — 7,56% (№ 15 табл.), 5, 6, 7 — обр. блеклых руд с 2–4% Hg

**Фиг. 7.** Кривые дисперсии отражательной способности блеклых руд, содержащих серебро

1 — тетраэдрит (№ 6, табл.), 2 — теннантит (№ 17, табл.), 3 — тетраэдрит с Ag — 20,2% 4 и 5 — тетраэдрит с л% серебра, 6 — тетраэдрит с Sn — 2,80% (№ 7, табл.)

были использованы также и различные эталоны сравнения: кремний и алмаз. Как можно видеть на фиг. 4 и 5, результаты, полученные на разных установках и с разными эталонами, очень близки и обнаруживают индивидуальные черты в спектрах тетраэдрита и теннантита.

Коэффициент отражения тетраэдрита изменяется по спектру от 31,6% до 30,2%, теннантита — от 29,9% до 27,6%.

Кривая R тетраэдрита характеризуется очень незначительным по величине широким максимумом, захватывающим большую часть видимого спектра; снижение R (менее чем на 2% абсолютных) происходит только в красной части.

Кривая R теннантита располагается на 2—3% ниже кривой тетраэдрита и имеет более резко выраженный небольшой максимум в желто-зеленой части спектра при  $\lambda = 500$  нм.

Ртутьсодержащие блеклые руды, независимо от принадлежности их к тетраэдритовой или теннантитовой ветви, имеют сходные по профилю кривые дисперсии (фиг. 6). В отличие от тетраэдрита и теннантита, здесь наблюдается значительный прогиб в зеленой области спектра, воздымание в желтой и более резкий спуск в красной части.

Серебросодержащие блеклые руды, наоборот, имеют выпрямленный профиль кривых дисперсии R, приближающийся к горизонтальной прямой. По общему уровню отражательной способности кривые дисперсии R всех образцов с серебром, даже с самыми высокими содержаниями (до 24%), лежат ниже тетраэдрита обычного состава, а точнее, между тетраэдритом и теннантитом (фиг. 7).

Блеклые руды промежуточного состава, не содержащие в катионной части примесей ртути и серебра, дают картины спектров, промежуточные между тетраэдритом и теннантитом.

Обсуждаемые различия на первый взгляд могут показаться незначительными и не заслуживающими серьезного внимания. В действительности это не так. Обнаруженные нами различия в характере дисперсии R теннантита и тетраэдрита выше той точности, которую обеспечивает современная аппаратура по измерениям коэффициентов отражения; и хотя различия эти действительно невелики, они реально существуют и могут быть объективно оценены. Проведенные нами исследования показывают, что прилагаемые в этом направлении усилия бесполезны. В сочетании с микроспектральными анализами и с определениями параметров решетки они дают вполне определенный ответ о составе и катионной и анионной частей в блеклых рудах.

Оценивая значение физических свойств в диагностике блеклых руд, следует отметить, что из трех рассмотренных свойств наиболее чувствительными к изменениям в составе катионной части блеклых руд являются параметры решетки и дисперсия коэффициентов отражения; из катионов же, изоморфно замещающих медь в блеклых рудах, наиболее заметное влияние на изменение параметров решетки и спектров отражения оказывают серебро и ртуть.

В связи с отмеченным влиянием состава блеклых руд на физические свойства хотелось бы коснуться сложного и небесспорного вопроса о выделении разновидностей в группе блеклых руд по составу катионной части. В свое время Е. К. Лазаренко (1956) было предложено выделять разновидности блеклых руд при содержании в минерале изоморфных примесей катионов, превышающем единицу по числу атомов. Нам такой подход не представляется во всех случаях оправданным и приемлемым.

Если за основной критерий выделения разновидностей (а такого общепринятого критерия пока не существует) принять изменение свойств минерала в связи с вхождением изоморфных примесей, то в отношении блеклых руд подход, очевидно, должен быть индивидуальным. Такие элементы, как железо и цинк, заметно не отличающиеся от меди по атомному весу и размерам ионных радиусов, не вносят существенных изменений в физические свойства блеклых руд даже при значительных содержаниях — до 5—8 вес. % (что в атомном выражении составляет 1,2—2 единицы атомов). Влияние же таких элементов, как серебро и в особенности ртуть, ощущается уже и при незначительном вхождении их в решетку минерала (порядка 1,5—2,0 вес. %). В атомном выражении эти содержания составляют лишь около 0,1—0,2 единиц атомов, т. е. они в 10—5 раз ниже минимального содержания, предложенного Е. К. Лазаренко в качестве границы для выделения разновидностей. Эти блеклые руды, согласно предложенной градации, должны остаться в разряде «обыкновенных» блеклых руд, в то время как прежде всего именно они по физическим свойствам существенным образом отличаются от блеклых руд «обычного» состава.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. Минералог. сб. Львовск. геол. об-ва, № 6, 1952; № 19, вып. 1, 1965.
- Бокий Г. Б. Кристаллохимия сульфидов, арсенидов и их аналогов. В кн. «Доклады сов. геол. на XXI сессии геол. конгресса». М., 1960.
- Костов И. К вопросу об изоморфизме среди минералов сульфосолей. Зап. Всес. мин. об-ва, 1957, ч. 86, вып. 3.
- Лазаренко Е. К. О блеклых рудах. Минерал. сб. Львовск. геол. об-ва, № 10, 1956.
- Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов. Изд-во АН СССР, 1965.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. ИЛ, 1962.
- Сахарова М. С. Основные вопросы изоморфизма и генезиса блеклых руд. ГРМ., № 1966<sub>1</sub>.
- Сахарова М. С. О зависимости состава блеклых руд от условий образования. В сб. «Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов». М., 1966<sub>2</sub>.
- Тимофеевский Д. А. О первой находке в СССР фрейбергита с высоким содержанием серебра.— Докл. АН СССР, 1967, т. 176, № 6.
- Bailly R. Infrared light for mineral determination.— Amer. Mineral., v. 33, N 9—10, 1948.
- Bernard J. H. Chemismus a velikost mřížkových konstant spišskogemerských tetraedritů. Rozpravy CSAV, R. 68. 1958.

- Bernard J. H., Hak J. Stříbrem bohatý tetraedrit z Kutné Hory, Staré vožice a Příbrami.— Casop. Mineral. Geolog., č. 1, S. V, 1960.
- Bouška V. Změna mřížkové konstanty Hg tetraedritů vlivem různého chemického složení.— Rozpravy CSAV, 1956, R. 66.
- Bouška V., Čech F. O některých tetraedritech z českomoravské výšociny. Výzkum nerostů tetraedritové skupiny VI. Casopis morav. musea.— Acta musei Moraviae, 1956, N 91.
- Gray I. M., Millman A. P. Reflection characteristics of ore minerals. Econ. Geol., v. 59, N 7, 1964.
- Lévy C. «Contribution a la Mineralogie des sulfures de cuivre du type  $Cu_3XS_4$ ». Publ. dans les Memoires du Bureau de recherches Géologiques et Minières, 1966.
- Machatski F. Formel und Kristallstruktur des Tetraedrites.— Norsk. Geologisk Tidsskrift, N 10, 1928.
- Pauling L., Neuman E. W. The crystal structure of Binnite and the chemical composition and structure of mineral of the tetraedrite Group.— Zeit. Kristallogr., N 88, 1934.

Т. Н. Чвилева

Принято считать, что первые сведения о менегините относятся к 1852 г. (Минералы, 1960; Vecchi, 1852). В этом году в рудах месторождения Боттино (Италия) минералогом Менегини был описан сульфоантимонит свинца, названный его именем. Однако в действительности этот сульфоантимонит стал известен значительно раньше, но именовался «эмбрититом» и «плюмбостибом». В настоящее время названия «эмбритит» и «плюмбостиб» по исторически сложившемуся недоразумению относят к синонимам буланжерита (Дж. Д. Дэна и др., 1950; Дэна, 1937; Минералы, 1960; Смирнов, 1955).

Буланжерит был открыт и впервые детально описан французским инженером Буланже (Thaulow, 1837) в 1837 г. В этом же году Брейтгаупт (Breithaupt, 1837), исследовавший доставленные ему образцы сульфоантимонитов свинца из Алгачинского месторождения (Восточное Забайкалье), определил их как два совершенно новых минерала и назвал зернистую разновидность «эмбрититом», а волокнистую, асбестовидную — «плюмбостибом». Полных анализов сделано не было, приводились лишь результаты частичного анализа, выполненного Платтнером. Результаты полных химических анализов, сделанных позднее для тех же образцов Френцелем (Frenzel, 1870), оказались очень близкими между собой (табл., anal. 3, 4, 5) и Френцель пришел к заключению, что «эмбритит» и «плюмбостиб» Брейтгаупта представляют один минерал состава  $10\text{PbS} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Грот (Groth, 1898), обсуждая анализы Френцеля, считал более вероятным состав  $3\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$  и предложил сохранить за минералом одно название «плюмбостиб».

Позднее Грот (Groth, 1921), а также Хинтце (Hintze, 1904) и Дана (Dana, 1922) отнесли плюмбостиб вместе с эмбрититом к буланжериту, очевидно на том основании, что в те годы буланжериту приписывали ту же формулу  $3\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3^1$ ; Болдырев (1926) продолжал рассматривать плюмбостиб как самостоятельный минеральный вид.

Детальным изучением минералогии полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья в 30-е годы занимался С. С. Смирнов. На основании сопоставления алгачинского сульфоантимонита с проявлениями буланжерита в этой провинции С. С. Смирнов пришел к заключению, что «свойства алгачинского сульфоантимонита

<sup>1</sup> В настоящее время известно, что состав буланжерита соответствует формуле  $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ .

## Химические анализы сульфoантимонитов свинца алгачинских месторождений

Компоненты	Теоретический состав		1	2	3	4	5
	буланжерит	менегинит					
Pb	55,23	61,51	61,41	61,65	59,30	59,64	59,44
Cu	—	1,45	1,15	1,15	0,80	0,88	0,88
Fe	—	—	0,47	0,12	—	—	—
Sb	25,97	19,46	19,62	19,86	21,47	19,49	21,48
Ag	—	—	0,012	0,003	—	—	—
S	18,80	17,58	17,12	17,15	18,08	18,04	18,14
Нерастворимый остаток			0,36	0,29			
Сумма	100,00	100,00	100,14	100,16	99,65	98,05	99,94
Удельный вес	6,21	6,44	6,35*	6,47*	—	—	—

1—2—материалы автора, аналитик Л. Е. Новоросова; 1—обр. 136/12 (Горный музей, Ленинград); 2—обр. 33019 (музей АН СССР, Москва); 3, 4, 5—материал Брейтгаупта, аналитик: Френцель (1870).

\* Удельный вес определен методом гидростатического взвешивания в спирте; аналитики: 1—В. С. Амелина (ИГЕМ АН СССР), 2—Г. Г. Прохорова (ИМГРЭ).

ничем не отличаются от свойств заведомого буланжерита»; повышенные содержания свинца по сравнению с буланжеритом и наличие значительных количеств меди в анализах Френцеля С. С. Смирнов относил за счет галенита и блеклой руды, постоянно присутствующих в алгачинских рудах в ассоциации с сульфoантимонитом (Смирнов, 1965). В дальнейшем «эмбритит» и «плюмбостиб» перестали существовать как самостоятельные минеральные виды и до сих пор рассматриваются в качестве синонимов буланжерита.

Автор настоящей статьи с 1963 г. занимается систематическим изучением коллекций сульфoантимонитов свинца минералогических музеев (АН СССР, Москва; Горного института, Ленинград и др.). Среди образцов Восточно-Забайкальских полиметаллических руд, числившихся буланжеритом, было обнаружено значительное количество практически мономинеральных образцов менегинита<sup>1</sup>.

Менегинитами оказались образцы «буланжеритов» из Алгачинского месторождения (обр. 136/12, 136/2, 136/3, 136/4), Шубинского прииска (обр. 27891), из Нерчинского округа — без более точной

<sup>1</sup> Кроме менегинита в коллекциях «буланжеритов» Восточного Забайкалья были обнаружены образцы сплошных джемсонитовых руд (обр. 53423, 53697 — Благодатский прииск; 57641, 57642, 136/13, 136/14 — Запокровское месторождение; 136/1 — месторождение Кличка; 28333 — Нерчинский округ). Изученные автором сульфoантимонитовые руды месторождений Центрального, Спасской горы, Савинского № 5, Почкуевского свидетельствуют о широком развитии джемсонита и в этих месторождениях (Чвилева, 1967). Возможно не буланжерит, как это считается до сих пор (Минералы, 1960; Смирнов, 1955), а именно джемсонит пользуется преимущественным развитием в полиметаллических месторождениях Восточного Забайкалья.

привязки к месторождениям (обр. 33019, 33018) <sup>1</sup>. Для одного из образцов (№ 27891) мы обнаружили старую этикетку, в которой минерал именовался плюмбостибом. Таким образом, восстанавливалась история диагностики образца: плюмбостиб, затем буланжерит, а в действительности менегинит. Подобным образом восстановить историю других образцов менегинитов не удалось. Однако отсутствие в коллекциях музеев среди образцов алгачинских руд действительных буланжеритов и обилие менегинитов настораживало и в отношении образцов сульфоантимонитов, изученных Брейтгауптом и затем Френцелем и Гротом и побуждало к более критическому пересмотру результатов их исследований.

Сделанные нами пересчеты анализов Френцеля и сопоставление их с теоретическими составами менегинита и буланжерита и с анализами, выполненными в ходе настоящего исследования (табл. 1), показывают близкое соответствие фактических данных Френцеля составу менегинита. В свете обнаруженных ошибок в определении сульфоантимонитов свинца из Алгачинских месторождений, толкование С. С. Смирновым химических анализов Френцеля как анализов буланжерита, загрязненного примесями, представляется малоубедительным. Данные Френцеля показывают, что минералы, изученные Брейтгауптом, являются, вероятнее всего, менегинитом.

Находки плюмбостиба (и эмбритита) практически ограничиваются нерчинскими рудами. Ни в одном из зарубежных месторождений эти минералы описаны не были. В месторождениях Советского Союза плюмбостиб был указан еще только в одном месте — в Нагольном Кряже (Иванов, 1936). В отношении этой находки автор не располагает достаточными данными для того, чтобы отнести изученные образцы к определенному минеральному виду: сообщаемые Л. Л. Ивановым неполные сведения о минерале противоречивы. В данном случае плюмбостибом, очевидно, назван буланжерит, который позднее был достоверно установлен в этом месторождении и в рудах Нагольного Кряжа широко распространен (Юшко, 1948; Якжин, 1952).

Таким образом, как следует из обсуждавшихся материалов, минерал с составом менегинита известен не с 1852 г., когда он был описан в месторождении Тоскана, а с 1837 г., когда этому минералу, обнаруженному в рудах Восточного Забайкалья Брейтгауптом, были даны наименования плюмбостиба и эмбритита. Название менегинит, укрепившееся за минералом, изменять, по-видимому, нецелесообразно; однако с целью восстановления истины и для разрешения исторически сложившегося недоразумения эмбритит и плюмбостиб следует считать синонимами менегинита. До сих пор синонимов менегинита известно не было.

В заключение в связи с вновь выявленными фактами следует обсудить вопрос о распространенности менегинита. В течение дол-

<sup>1</sup> Определение менегинита было произведено на основании рентгенометрических данных, полных химических анализов (табл. 1) и результатов других детальных исследований.

того времени менегинит рассматривался как редкий сульфоантимонит свинца (Дж. Дана и др., 1950; Минералы, 1960; Рамдор, 1962).

В Советском Союзе первые достоверные находки его были сделаны в 1962 г. в месторождении Северный Кантау (Средняя Азия), где минерал образует микроскопически малые выделения в тесной парагенетической ассоциации с галенитом и геокронитом (Дуброва, Филимонова, 1962).

В Восточном Забайкалье достоверных находок менегинита известно не было. На возможное присутствие менегинита в алгачинских рудах указывалось Е. А. Станкеевым и В. В. Аристовым (1958). Образцы с месторождения Дарасун, именовавшиеся менегинитами, в действительности, как показали наши исследования, являются буланжеритами (обр. 50133, Минералогический музей АН СССР, Москва; обр. 1233, музей Политехнического института, Иркутск).

Предположение о широком распространении менегинита в полиметаллических месторождениях Восточного Забайкалья было высказано автором в 1965 г. в связи с обнаружением большого количества образцов менегинитов в центральных минералогических музеях. Результаты детального изучения этого материала обсуждались в докладе, прочитанном автором в Минералогическом музее АН СССР (Москва) в феврале 1966 г. В исследованных образцах менегинит наблюдается не в виде микроскопически малых выделений, а образует сплошные, почти мономинеральные агрегаты, которые безусловно свидетельствуют о том, что этот минерал в полиметаллических рудах Восточного Забайкалья не является минералогической редкостью, а представляет собой, по-видимому, довольно обычный сульфоантимонит свинца, может быть даже не менее обычный, чем буланжерит. Не менее существенным основанием для подобного предположения автор считал также широкое развитие в этой провинции «своеобразного купробуланжерита», выделенного С. С. Смирновым в качестве самостоятельной разновидности буланжерита в рудах месторождений Спасской горы, 3-го Спасского, Калгинского (Смирнов, 1934). По мнению автора «купробуланжерит», очевидно, также является синонимом менегинита.

Таким образом, есть основание полагать, что менегинит, рассматривавшийся до настоящего времени как редкий сульфоантимонит свинца, окажется довольно обычным минералом. Подобные коррективы в представления о распространенности менегинита вносят также появляющиеся в последнее время сообщения в печати о новых открытиях этого минерала в рудах зарубежных месторождений (Kingsbury, 1965). Редкое упоминание его в недалеком прошлом связано главным образом с ошибками, имевшими место при диагностике (Безсмертная, Чвилева, 1967); особенно настороженно следует относиться к описаниям буланжеритов в свинцово-цинковых месторождениях. Для Северо-Акатуевского месторождения такая ошибка отмечалась Н. Н. Мозговой (Мозгова и др., 1966).

В Восточном Забайкалье, как и во всех других известных прояв-

лениях, этот наиболее богатый свинцом сульфоантимонит всегда наблюдается с галенитом в тесной ассоциации, свидетельствующей об одновременности или большой близости по времени выделения этих двух минералов. Очевидно менегинит является типоморфным сульфоантимонитом свинца низко- и среднетемпературных существенно свинцовых месторождений (или руд). Типичной провинцией широкого проявления менегинита в Советском Союзе является Восточное Забайкалье.

## ЛИТЕРАТУРА

- Безсмертная М. С., Чвилева Т. Н.* Опыт ревизии музейных коллекций рудных минералов.— Бюлл. Моск. об-ва испыт. природы, 1967.
- Болдырев А. Д.* Курс описательной минералогии. Хим.-тех. изд., 1926, вып. 1.
- Дуброва И. В., Филимонова А. А.* О сульфоантимонитах свинца из месторождения Северный Кантау (Средняя Азия). Геология рудных месторождений, № 3, 1962.
- Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К.* Система минералогии, т. I, полутом 1, ИЛ, 1950.
- Дэна Э. С.* Описательная минералогия, ОНТИ, 1937.
- Иванов Л. Л.* Два новых для рудных жил Нагольного Кряжа минерала — плюмбостибит и джемсонит. В сб. «Академику В. И. Вернадскому к 50-летию научной и педагогической деятельности». Изд-во АН СССР, 1936.
- Минералы. Справочник, т. I, Изд-во АН СССР, 1960.
- Мозгова Н. Н., Бородаев Ю. С., Нестерова Ю. С., Арапова Г. А.* О новой находке менегинита в Восточном Забайкалье.— Докл. АН СССР, 1966, т. 170, № 6.
- Рамдор П.* Рудные минералы и их сростания, 1962.
- Смирнов С. С.* Полиметаллические месторождения Восточного Забайкалья.— Труды геол.-разв., объединения, 1934.
- Смирнов С. С.* Избранные труды. Изд-во АН СССР, 1955.
- Станкеев Е. А., Аристов В. В.* Буланжерит в полиметаллических месторождениях Алгачинского рудного поля.— Изв. высш. уч. завед. Геология и разведка, 1958, № 8.
- Чвилева Т. Н.* Значение внешних физических признаков для диагностики буланжерита и джемсонита. В сб. «Физические свойства редкометалльных минералов и методы исследования. Изд-во «Наука», 1967.
- Юшко С. А.* Минералогические ассоциации и последовательность кристаллизации в рудных месторождениях Нагольного Кряжа.— Труды МГРИ, 1948, № 23.
- Якжин А. А.* Геологическое строение и некоторые вопросы минерализации Нагольного Кряжа.— Труды ИГН АН СССР, 1952; вып. 65, № 14.
- Bechi Am. J. Sci.*, 14, 60, 1852.
- Berry L. G.* Jamesonite from Cornwall and Bolivia, *Miner., Mag., Univ. Toronto Stud., Geol. ser.*, N 25, 1940.
- Berry L. G., Moddle D. A.* Meneghinite from Ontario and Tuscany, *Miner., Mag., Univ. Toronto Stud., Geol., ser.* N 46, 1941.
- Breithaupt A.* Bestimmung zweier neuen Glanze aus Siberien.— *Jorn. prakt. Chem.*, N 10, 1837.
- Dana S. S.* Text-book of Mineralogy, 1922.
- Frenzel A.* Ueber die Zusammensetzung des Plumbostib und Embrithit.— *Jorn. Prakt. Chem.* N 110, 1870.
- Groth P.* Tabellarische Uebersicht der Mineralien. 4 Aufl, 1898.
- Groth P., Mieleitner K.* Mineralogische Tabellen, 1921.
- Hintze C.* Handbuch der Mineralogie B. I. Abt. I. Leipzig, 1904.
- Kingsbury A. W.* Tellurbismuth and meneghinite two minerals new to Britain.— *Mineral. Mag.*, v. 35, 1965.
- Thaulow M. C. J.* Analyse eines Antimoneres vom Nasafeld in Lapland.— *Ann. Phys.*, N 41, 1837.

Т. Н. Чвилева

Специальных систематических исследований сульфoантимонитов свинца на редкие элементы до сих пор не проводилось, поэтому материалы, имеющиеся в литературе в отношении концентрации редких элементов в минералах группы, весьма ограничены. Имеются лишь отрывочные сведения по геокрониту, буланжериту, менегиниту; ничего не известно о накоплении редких элементов такими распространенными минералами, как джемсонит и цинкениит, полностью отсутствуют данные о редких элементах в плагионите. Неудивительно поэтому, что никаких обобщающих сводок регионального характера, показывающих общие закономерности накопления редких элементов, как это имеется уже в отношении многих других минералов, по сульфoантимонитам до сих пор нет. В работах только одного автора — К. Ф. Кузнецова (1969) излагаются результаты систематического изучения распределения редких элементов в сульфoантимонитах свинца в масштабе большого региона — полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья. Однако в связи с имевшими место ошибками в определениях сульфoантимонитов в этом районе некоторые из выявленных К. Ф. Кузнецовым интересных закономерностей приписываются не тому минералу. Возникшее недоразумение тем более досадно, что имеется тенденция придать этим закономерностям более общий характер (Иванов, 1966).

Автором редкие элементы в сульфoантимонитах свинца изучались на материалах многих месторождений. Исследования осуществлялись на материале коллекций сульфoантимонитов свинца центральных минералогических музеев (АН СССР, Москва; Горного музея, Ленинград), а также личных сборов, сделанных автором на некоторых месторождениях Восточного Забайкалья, на ряде месторождений и рудопроявлений в Средней Азии<sup>1</sup>. Спектральным полуколичественным методом было проанализировано 130 образцов<sup>2</sup> шести минералов группы с различных месторождений мира, для 15 образцов выполнены количественные химические определения на таллий и индий. В числе изученных образцов оказались сульфo-

<sup>1</sup> Исследованию сульфoантимонитов свинца на редкие элементы предшествовала продолжительная и трудоемкая работа автора по диагностике и точному эталонированию изучавшихся минералов (Чвилева, 1968; Безсмертная, Чвилева, 1967). Во всех случаях диагностика обсуждаемых объектов подтверждена точными рентгенометрическими исследованиями и, когда возможно, полными химическими анализами.

<sup>2</sup> Анализы выполнены в спектральной лаборатории ИМГРЭ И. П. Тоюшевым.

антимониты и из редкометальных провинций и месторождений, и из месторождений, не несущих высоких концентраций редких элементов. Полученные результаты сведены в табл. 1 и обсуждаются далее и тексте.

Характерными элементами-примесями в минералах группы являются серебро, олово, таллий, индий и кадмий.

Серебро обнаружено во всех образцах всех шести изученных сульфoантимонитов. Содержание этого элемента в большинстве проб, согласно данным спектральных и химических анализов, составляет от нескольких сотых до десятых долей процента. Самые высокие содержания (0, *n* — 1,0%) определены в геокроните, минимальные (0,0*n*%) зафиксированы в плагионите и цинкените.

Олово систематически обнаруживается в геокроните, менегините, буланжерите и джемсоните. Наиболее высокие содержания олова — сотые, нередко десятые доли процента — определены в образцах этих минералов из полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья. Олово отсутствует в плагионите и не характерно для цинкенита — оно установлено только в цинкените из руд месторождений Гурдара, Терекского и Зиддинского — Средняя Азия, причем, содержания олова в терекском цинкените и в цинкените из месторождения Гурдара порядка 0,001%, в то время как в цинкените Зиддинского месторождения концентрации олова достигают нескольких сотых (до десятых долей) процента, т. е. на один-два порядка выше<sup>1</sup>.

Таллий создает в сульфoантимонитах свинца значительные концентрации. Первые сведения о присутствии таллия в сульфoантимонитах были получены сравнительно недавно. Этот элемент был установлен в иорданите из месторождения в Верхней Силезии (Hagapczyk, 1956), Бестюбе, Казахстан (Митряева, 1963), в геокроните, буланжерите, менегините полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья (Кузнецов, 1957; Полякова, 1957). Наиболее высокие содержания таллия сообщаются для минералов ряда геокронит — иорданит. Так, в иорданите из месторождения в Силезии концентрация таллия достигает 1,56%, в иорданите Бестюбе — 0,2%, в геокроните Екатерино-Благодатского месторождения — до 0,3. Высокими содержаниями таллия, согласно данным К. Ф. Кузнецова, характеризуется также менегинит (до 0,1%); в буланжерите (месторождения Спасской Горы и Центральное) концентрации таллия более низкие и отличаются крайней неравномерностью (0,001—0,05%).

Данные о высоких содержаниях таллия в минералах ряда геокронит — иорданит находят подтверждение и в наших исследованиях. Члены ряда геокронит — иорданит являются самыми харак-

<sup>1</sup> Следует заметить, что в цинкените Зиддинского месторождения обнаруживаются аномально высокие содержания и других элементов-примесей, не характерных для этого минерала, — теллура, таллия, индия, висмута, кадмия и серебра, что, по-видимому, отражает своеобразную сложную геохимическую специфику месторождения.

## Содержания таллия и индия в сульфоантимонитах свинца

Минерал	Количество анализируемых образцов	Таллий			Индий		
		Установлен в образцах (количество обр.)	содержание, %		установлен в образцах (количество обр.)	содержание, %	
			максимальное	наиболее обычное		максимальное	наиболее обычное
Геокронит	24	24	0,15*	0,0п	2	0,001	Не обн.
Менегинит	10	0	—	Не обн.	1	0,001	" "
Буланжерит	33	12	0,0п	" "	4	0,001	" "
Джемсонит	40	7	0,00п	" "	33	0,037*	0,0п
Плагионит	6	0	—	" "	0	—	Не обн.
Цинкениит	12	2	~0,001	" "	2	~0,001	" "

\* Данные количественных химических анализов; анализы выполнены в химико-аналитической лаборатории ИМГРЭ.

терными концентраторами таллия среди сульфоантимонитов свинца. Из изученных нами 24 образцов геокронита различных месторождений не оказалось ни одного образца минерала без таллия (таблица). В большинстве образцов содержания таллия очень высокие — сотые — десятые доли проценты. Кроме геокронита таллий обнаружен также в некоторых образцах буланжерита. Это образцы из руд месторождений Алайского хребта, Центрального и Дарасун (Восточное Забайкалье), Сала (Швеция), причем, содержания таллия в образцах из Восточного Забайкалья, Алайского хребта и из месторождения Сала близки к содержаниям этого элемента в геокроните; в буланжерите месторождения Дарасун (три образца) содержания таллия ниже 0,001%. Во всех других проанализированных образцах буланжерита (из месторождений Нагольный Кряж Пришибрам, Корнуолл, Боттино, Вольфсберг, Фрайберг, Зееган, Сан-Педро) таллий не установлен. Еще менее характерен этот элемент для джемсонита. В количествах тысячных до 0,01% он был обнаружен в образцах месторождения Центрального. Таллий отсутствует в менегините, плагионите и цинкениите<sup>1</sup>.

Таким образом, новые данные, полученные нами, подтверждают мнение о том, что таллий концентрируется преимущественно в геокроните. Все приведенные выше литературные сведения (Naganczyk, 1956; Кузнецов, 1957; Полякова, 1957; Митряева, 1963) относились к рудам месторождений, обогащенных таллием. Имевшийся в нашем распоряжении материал более обширен и разнообразен. Результаты его изучения показывают, что накопление таллия в геокроните происходит также и в месторождениях, руды которых не несут высоких концентраций этого элемента (Рудняна, Чехословакия; Жила Зеленая, Урал). Для таких минералов, как булан-

<sup>1</sup> В количестве ~0,001% таллий определен в цинкениите месторождения Зиддинского.

жерит и джемсонит, как показывают наши исследования, некоторое обогащение таллием отмечается только в рудах с высокими концентрациями этого элемента (Нерчинско-Заводское месторождение, Алайский хребет, СССР; Сала, Швеция).

Преимущественное перед другими минералами группы вхождение таллия в геокронит объясняется, по-видимому, в первую очередь, кристаллохимическими особенностями самого минерала. Вероятно, накоплению таллия способствует постоянное присутствие в геокроните мышьяка, с которым тесно связана геохимическая история таллия (Иванов, 1966; Кузнецов, 1967).

Неясным пока остается вопрос о таллии в менегините. Казалось бы, вполне закономерно ожидать повышенные концентрации таллия в этом сульфоантимоните свинца, весьма близком по составу, структуре и условиям нахождения с буланжеритом. Однако в изученных нами десяти образцах менегинита (Боттино, Италия; Алгачи, Восточное Забайкалье), как уже отмечалось, таллий не обнаружен. Возможно, отсутствие таллия в указанных образцах объясняется их принадлежность к рудам, не несущим высоких концентраций элемента (буланжериты этих месторождений также не содержат таллия). Сведения, имеющиеся в литературе (Кузнецов, 1967), относятся к рудам с высокими содержаниями таллия. Однако поскольку до сих пор менегинит систематически определялся неверно, к этим сведениям следует относиться осторожно. Из изложенного очевидно, что вопрос относительно таллия в менегините нуждается в дополнительных исследованиях.

Первые специальные исследования сульфоантимонитов свинца на индиеносность были проведены после обнаружения индия в родственных с сульфоантимонитами минералах — франкeite и цилиндрите боливийских месторождений (Brewer, Baker, 1936). На индий были опробованы буланжериты из месторождений Нагольного Кряжа (Украина), Средней Азии, Корнуолла (Англия) и некоторых других районов. Опробование показало отрицательный результат — в изученных образцах индий установлен не был (Боровик и др., 1939; Прокопенко, 1941; Андерсен, 1959).

О концентрировании индия сульфоантимонитами впервые стало известно лишь в последние годы в результате изучения руд Восточно-Забайкальских полиметаллических месторождений, проведенного К. Ф. Кузнецовым (1959). Согласно данным К. Ф. Кузнецова, индий концентрируется в буланжерите, где создает средние содержания порядка сотых долей процента; при крайней неравномерности в содержаниях индия, повышенной индиеносностью среди нерчинско-заводских и алгачинских буланжеритов, по данным К. Ф. Кузнецова, выделяется буланжерит Центрального месторождения; в ряде проб буланжерита Центрального, Спасского и Октябрьского месторождений содержания индия оказывались в 5—10 раз выше, чем в более раннем сфалерите.

Данные, полученные К. Ф. Кузнецовым, являются единственным источником, послужившим основанием для развития представлений

о высокой индиенности буланжерита. О накоплении индия другими сульфоантимонитами свинца, в том числе и джемсонитом, сведения в литературе отсутствуют.

Проведенное в процессе настоящего исследования изучение нерчинско-заводских сульфоантимонитов показало, что К. Ф. Кузнецовым справедливо обращалось внимание на повышенную индиенность сульфоантимонитов свинца этого района; однако обнаруженные им высокие концентрации индия буланжериту были приписаны ошибочно. В основе этой ошибки лежит неправильная диагностика джемсонита. Проведенное автором детальное изучение коллекций сульфоантимонитов в музеях, а также керновых фондов Горно-Зерентуйской экспедиции обнаружило, что джемсонит, особенно в полиметаллических рудах Восточного Забайкалья, систематически определялся в качестве буланжерита, и главным образом поэтому существовало мнение о широком развитии в месторождениях Восточного Забайкалья именно буланжерита. В действительности же во многих месторождениях полиметаллического пояса Восточного Забайкалья и прежде всего в месторождениях Нерчинско-Заводской группы — Центральном, Октябрьском и Спасском преимущественным распространением пользуется джемсонит; буланжерит в них представляет лишь минералогическую редкость. Все эти обстоятельства дают основание полагать, что обширный фактический материал, сообщаемый К. Ф. Кузнецовым, должен характеризовать геохимические особенности широко развитого в этом районе сульфоантимонита свинца, т. е. джемсонита.

Проведенные нами исследования выявили следующую картину распределения индия в сульфоантимонитах свинца (табл. 1). Преимущественным концентратором индия в группе сульфоантимонитов является джемсонит. Из проанализированных 40 образцов джемсонита в 7 пробах индий не был обнаружен<sup>1</sup>. Это образцы из месторождения Жилы Зеленой в Кочкарском районе (Урал), из месторождений Венгрии (Кавник, Байя-Маре, Арнидка), ФРГ (Вольфсберг) и Англия (Корнуолл). В остальных 33 пробах, которые представлены джемсонитами из полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья (Центральное, Спасское, Благодатское, Савинское № 5, Кличка, Запокровское, Дарасун), рудопроявления Ак-Терек (Средняя Азия), месторождений Пршибрам (Чехословакия), Таочан (Китай) и Северной Америки, средние содержания индия составляют сотые доли процента. Самые высокие содержания (до сотых долей процента) определены в образцах джемсонита из полиметаллических руд Нерчинско-Заводских месторождений — Центрального и Спасского, что, очевидно, объясняется общей повышенной индиенностью Нерчинско-Заводских руд. Однако при таких исключительно высоких концентрациях в джемсоните, содержания индия в буланжерите этих же месторождений оказываются очень низкими — не превышающими 0,001% (см. табл. 1). Во

<sup>1</sup> Чувствительность спектрального открытия индия — 0,001%.

всех образцах буланжерита других месторождений индий практически отсутствует: кроме двух проб Центрального месторождения индий в количестве около 0,001% определен в одном образце с месторождения Пршибрам (Чехословакия) и в образце с месторождения Зееган. Индий не был обнаружен нами в буланжеритах из Алайского хребта (4 пробы), с Нагольного Кряжа (9 проб), Дарасуна (3 пробы), Сала (3 пробы), в двух (из трех анализированных) образцах Пршибрама, в образцах из Вольфсберга и Фрайберга (ГДР), Боттино и Сан-Педро (Испания).

Для других минералов группы (как и для буланжерита) накопление индия нехарактерно. Индий отсутствует в плагионите и цинкениите (за исключением цинкениита Зиддинского месторождения, на аномалии которого в отношении редких элементов мы уже обращали внимание), в количестве около 0,001% установлен в двух образцах геокронита (месторождения Екатерино-Благодатское и Смирновское) и в одном образце менегинита (из алгачинских руд).

Таким образом, преимущественным концентратом индия в группе сульфоантимонитов свинца, как это следует из приведенного фактического материала, является джемсонит.

Обогащенность индием джемсонита не случайна. Джемсонит — это единственный сульфоантимонит свинца, содержащий в своем составе железо. Приуроченность индия именно к железосодержащему минералу из группы сульфоантимонитов находится в плане общей закономерности, выявленной в последние годы для этого элемента (Иванов, 1964).

Через всю геохимическую историю индия, тесно связанную с оловом и цинком, красной нитью проходит и другая, чрезвычайно важная особенность этого элемента — тесная связь с железом. На близость индия с железом по условиям нахождения в природе в свое время было обращено внимание еще В. И. Вернадским (1911) и для частных случаев указывалось Н. М. Прокопенко (1941), А. Е. Ферсманом (1939), Шоу (Shaw, 1952), В. В. Щербиной (1956). В работах В. В. Иванова (1960, 1961, 1964, 1966) эта особенность была теоретически обоснована детальным анализом кристаллохимических свойств индия и железа, физико-химических условий осаждения железо- и индийсодержащих соединений и подтверждена многочисленными примерами природных объектов. Четкая корреляционная зависимость в содержаниях индия и железа была прослежена В. В. Ивановым во всех классах минералов, начиная от силикатов (пироксены, амфиболы, слюды), характерных для высокотемпературных магматических процессов, через типичные пегматитовые и пневматолитовые образования (турмалин, касситерит, вольфрамит), вплоть до самых низкотемпературных гидротермальных минералов (хлориты, карбонаты, сфалерит). Во всех перечисленных минералах концентрации индия повышаются по мере увеличения степени их железистости. Выявленная настоящим исследованием приуроченность индия к железосодержащему сульфоантимониту свинца оказывается, таким образом, вполне закономерной.

В эту общую закономерность хорошо вписываются и данные о присутствии индия в бертьерите (Сахарова, 1959) и о высоких концентрациях его в станнине (Иванов, 1960). Вполне возможно также, что и в блеклой руде присутствие индия (Андерсен, 1959; Иванов, 1960; Сахарова, 1966) обязано наличию железа в составе минерала.

В свете изложенных данных становятся понятными отрицательные результаты неоднократных попыток обнаружить индий в буланжерите (Боровик и др., 1939; Прокопенко, 1941). Новое объяснение находят также и факты, обнаруженные К. Ф. Кузнецовым в картине распределения индия (а также и кадмия, что будет показано ниже) в сульфоантимонитах свинца месторождений Северного Приаргуны. Так, исключительно высокие, не испытывающие резких колебаний, содержания индия в сульфоантимонитах Центрального, Спасского и Октябрьского месторождений обязаны преимущественному развитию в этих рудах джемсонита; за счет джемсонита, очевидно, возникли и аномально высокие по отношению к сфалериту содержания индия в сульфоантимоните, ранее считавшемся буланжеритом; причиной крайней неравномерности в концентрациях индия в «буланжеритах» Екатерино-Благодатского и Благодатского месторождений, с одной стороны, и Центрального, Спасского и Октябрьского — с другой, являются не только различия в физико-химических условиях рудоотложения, как полагал К. Ф. Кузнецов, но прежде всего тот факт, что в рудах указанных месторождений присутствуют разные сульфоантимониты свинца — буланжерит, для которого накопление индия не характерно (Благодатское и Екатерино-Благодатское месторождения), джемсонит, несущий высокие концентрации этого элемента (Центральное, Спасское и Октябрьское месторождения).

Сведения о кадмии в сульфоантимонитах свинца относятся только к двум объектам: к рудам месторождений Депутатской группы (Иванов, 1961) и полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья (Кузнецов, 1959, 1967). Для обоих объектов сообщается, что кадмий был обнаружен в буланжерите. В месторождениях Депутатской группы содержания кадмия в буланжерите указываются в пределах 0,05—0,3%, в буланжерите Восточного Забайкалья, согласно данным К. Ф. Кузнецова, они были низкие (0,005—0,025%), причем буланжерит Алгачинского рудного поля обычно в два раза беднее кадмием (0,005%), чем буланжерит Нерчинско-Заводских руд (0,01—0,025%); в Нерчинско-Заводских месторождениях кадмий в буланжерите в десять раз превышает содержания его в галените.

Проведенная нами работа показала, что представления о повышенной кадмиеносности буланжерита, как и в отношении накопления в этом минерале индия, возникли в связи с систематической диагностической ошибкой в определениях джемсонита. Кадмий, так же как и близкий к нему по ряду кристаллохимических особенностей индий, обнаруживает четкую приуроченность к джемсонит-

ту. В количестве тысячных — сотых долей процента кадмий определен нами во всех 25 проанализированных образцах джемсонита из полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья (за исключением двух образцов Запокровского месторождения), в джемсоните месторождений Дарасун (Восточное Забайкалье), Жила Зеленая, Ак-Терек, Кавник и Арнидка, Вольфсберг, в одном из двух образцов месторождения Корнуолл, а также в одном из двух проанализированных образцов с месторождения Таочан. Не был обнаружен кадмий в джемсоните месторождений Кутна Гора (Чехословакия) и Байя-Маре (Венгрия).

Для всех других минералов группы сульфоантимонитов свинца, в том числе и для буланжерита, кадмий не характерен. Он не установлен ни в одном из шести анализировавшихся образцов плагионита, в цинкенте из 12 проб определен только в двух в количестве около 0,001% (месторождения Терекское и Зиддинское), в менегините из 10 проб установлен в двух пробах (Алгачинское месторождение), в геокроните из 24 образцов — в 5 (Алайский хребет; Воздвиженское и Резановское месторождения из Восточного Забайкалья; Жила Зеленая, Урал). В буланжерите из 35 проанализированных образцов кадмий установлен лишь в трех образцах в количествах около 0,001% (Алайский хребет; Сала, Зееган). В буланжерите нерчинско-заводских руд (три образца месторождения Центрального) кадмий нами не обнаружен.

Предпочтительное перед другими сульфоантимонитами свинца вхождение кадмия (так же как и индия) в железосодержащий сульфоантимонит не является неожиданностью. По целому ряду кристаллохимических свойств и физико-химических особенностей, определяющих геохимические пути миграции элементов и реальные возможности их изоморфизма, наибольшее сходство кадмий проявляет с индием, цинком и железом (Иванов, 1964). Сходство с железом (большее, чем со свинцом) обуславливает приуроченность кадмия именно к джемсониту, а не к буланжериту. Преимущественное концентрирование кадмия джемсонитом легко разрешает вопрос с «аномально» высокими по отношению к галениту содержаниями этого элемента в сульфоантимоните свинца нерчинско-заводских руд. При определении этого сульфоантимонита в качестве буланжерита казались трудно объяснимыми содержания в нем индия, более высокие, чем в галените. Естественнее было бы предполагать, исходя из тесной геохимической связи кадмия и свинца, более высокие содержания кадмия в галените, т. е. в минерале с более высоким, чем в буланжерите, содержанием свинца. Принадлежность нерчинско-заводского сульфоантимонита к джемсониту без труда разрешает затруднение, так как в этом случае к объяснению привлекается новый фактор — более значительная по ряду кристаллохимических и физико-химических свойств близость кадмия с железом, чем со свинцом.

Вопрос о формах нахождения редких элементов сульфоантимонитах свинца совершенно не изучен, экспериментальных исследова-

ний в этом направлении не проводилось. Поэтому в настоящее время этот вопрос может решаться только предположительно на основании анализа кристаллохимических свойств элементов, аналогий и обобщения немногочисленных эмпирических фактов. Рядом исследователей были высказаны предположения о возможных изоморфных замещениях. Об изоморфных замещениях индия и кадмия предположения относились к буланжериту, так как считалось, что их концентратом в группе сульфоантимонитов свинца является этот минерал. Так, присутствие кадмия в буланжерите В. В. Иванов (1961, 1964) склонен объяснять изоморфным замещением свинца кадмием<sup>1</sup>. Подобно этому, но с дополнительной компенсацией появляющейся отрицательной валентности с помощью одновалентного катиона, согласно В. В. Иванову (1964) происходит в буланжерите и ограниченное замещение свинца на индий:  $2\text{Pb}^{2+} \leftarrow \text{In}^{3+} + \text{Ag}^+$ .

Выявленная нами приуроченность индия и кадмия именно к джемсониту позволяет предполагать другую схему возможных изоморфных замещений. Предпочтительное вхождение индия и кадмия в железосодержащий сульфоантимонит свинца может косвенно свидетельствовать об изоморфном замещении этими элементами железа. Механизм такого замещения, по-видимому, аналогичен замещению свинца.

Механизм вхождения таллия в сульфоантимониты свинца, особенно в случае высоких его концентраций, остается неясным. Возможно, здесь имеет место компенсационный изоморфизм, подобный тому, который был предположен для галенита (Иванов, 1960):  $2\text{Pb}^{2+} \leftarrow \text{Tl}^+ + \text{Sb}^{3+} (\text{As}^{3+})$ . Наиболее вероятным нам представляется вхождение таллия одновременно с мышьяком, так как именно мышьяксодержащий сульфоантимонит свинца — геокронит является преимущественным концентратом таллия.

Приведенный краткий обзор фактического материала по спектральному и химическому изучению сульфоантимонитов показывает определенные закономерности в распределении редких элементов в минералах группы и позволяет сделать следующие выводы.

1. Сульфоантимониты свинца являются концентраторами ряда редких и рассеянных элементов. Высокоцинковистые минералы группы — геокронит, менегинит, буланжерит и джемсонит, представляющие собой тимоморфные образования свинцово-цинковых руд, как правило, богаче примесями; плагионит и цинкенил — минералы группы с наиболее низкими содержаниями свинца, являющиеся типоморфными сульфоантимонитами свинца сурьмяных месторождений и руд, обычно завершающих процесс рудообразования (Чвилева, 1969), отличаются сравнительной чистотой химического состава.

2. Два минерала группы являются серьезными селективными концентраторами редких элементов: геокронит — таллия и джемсонит — индия и кадмия.

<sup>1</sup> Возможность подобной замены ранее предполагалась Гольдшмидтом (Goldschmidt, 1954) для галенита.

Наиболее высокие содержания таллия (порядка десятых долей % и выше) определены в геокроните нерчинско-заводских руд и в образцах этого минерала из месторождения Сала (Швеция). Эти содержания, в 1000—1500 раз превышающие кларк таллия в земной коре, равный  $1,0 \cdot 10^{-4}$  (А. П. Виноградов, 1962<sup>1</sup>; Иванов, 1964), постоянно превышают концентрации этого элемента в сфалерите, галените, халькопирите — главных минералах-носителях таллия в рудах гидротермальных месторождений (Иванов, 1966; Кузнецов, Мейтув, 1967). Высокая таллиеносность минерала и его широкое развитие в ряде полиметаллических месторождений позволяют рассматривать геокронит в числе главных концентраторов таллия. В меньших количествах и только в месторождениях, обогащенных таллием, присутствует этот элемент в образцах буланжерита.

Практически единственным минералом-носителем индия и кадмия в группе сульфоантимонитов свинца является джемсонит. Содержания индия в джемсоните нередко превышают концентрации его в сфалерите тех же месторождений, содержания кадмия часто выше, чем в галените.

Существующие в настоящее время представления о преимущественном накоплении индия и кадмия в буланжерите обязаны неправильной диагностике джемсонита.

3. Изучение закономерностей распределения редких элементов в сульфоантимонитах свинца проводилось нами на довольно пестром и в значительной мере разрозненном материале. Многие из изучавшихся образцов, и в особенности, многочисленные образцы из музеев, не могли быть привязаны к определенным рудным телам и горизонтам. При таком подборе материала влияние на степень концентрации редких элементов структурно-литологических и некоторых физико-химических факторов рудоотложения было в значительной мере снивелировано. Выявленные закономерности при подобном подборе материала определяются главным образом кристаллохимическими свойствами редких элементов и элементов, входящих в основной состав минерала-хозяина. Пример сульфоантимонитов свинца показывает, что среди причин, определяющих накопление редких элементов в том или ином минерале, факторами первостепенной важности являются кристаллохимические особенности элементов.

4. Знание истинной картины распределения редких элементов в группе сульфоантимонитов имеет не только чисто минералогическое значение, но должно приобрести и большой практический смысл при решении вопросов комплексного обогащения и переработки руд.

## ЛИТЕРАТУРА

- Андерсен Дж. С.* Геохимия индия. В кн. «Геохимия редких элементов». Изд-во ИЛ, 1959.
- Безсмертная М. С., Чвилева Т. Н.* Опыт ревизии музейных коллекций рудных минералов.— Бюллетень МОИП, 1967.
- Боровик С. А., Прокопенко Н. М., Покровская Т. Л.* Распределение индия в горных породах.— Докл. АН СССР, 1939, т. 25, № 7.
- Вернадский В. И.* Заметки о распространении химических элементов в земной коре.— Изв. Росс. АН, серия 6, IV: о распространении индия, 1911, вып. 5, № 3.
- Виноградов А. П.* Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.— Геохимия, 1967, № 7.
- Иванов В. В.* О некоторых особенностях поведения индия в месторождениях различного возраста.— Изв. АН СССР, серия геол., 1960, № 3.
- Иванов В. В.* К геохимии кадмия в месторождениях Депутатской группы.— Геохимия, 1961, № 2.
- Иванов В. В.* Индий. Кадмий. Таллий. В кн. «Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов», т. 1. Изд-во «Наука», 1964.
- Иванов В. В.* Геохимия рассеянных элементов в гидротермальных месторождениях. Изд-во «Наука», 1966.
- Кузнецов К. Ф.* Геокронит в рудах Екатерино-Благодатского месторождения.— Докл. АН СССР, 1957, т. 114, № 14.
- Кузнецов К. Ф.* Редкие элементы в рудах некоторых полиметаллических месторождений Нерчинско-Заводской группы.— Труды ИМГРЭ. Изд-во АН СССР, 1959, вып. 2.
- Кузнецов К. Ф., Мейтув Г. М.* Геохимия редких элементов в свинцово-цинковых месторождениях Восточного Забайкалья. Изд-во «Наука», 1967.
- Митряева Н. М., Муратова Д. Н.* Об иорданите в рудах месторождения Бестюбе (Центральный Казахстан).— Труды ИГН АН Каз. ССР, т. VII, 1963.
- Полякова О. П.* Геокронит в рудах Екатерино-Благодатского месторождения.— Докл. АН СССР, 1957, т. 114, № 4.
- Прокопенко Н. М.* Основные этапы в истории индия в земной коре.— Докл. АН СССР, 1941, т. 31, № 9.
- Сахарова М. С.* Минеральный состав и особенности рудообразования ферберрит-антимонитовых месторождений Горной Рачи.— Геология рудных месторождений, 1959, № 2.
- Сахарова М. С.* Основные вопросы изоморфизма и генезиса блеклых руд.— Геология рудных месторождений, 1966, № 1.
- Ферман А. Е.* Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1939.
- Чвилева Т. Н.* Значение внешних физических признаков для диагностики буланжерита и джемсонита. В сб. «Физические свойства редкометалльных минералов и методы исследования». Изд-во «Наука», 1968.
- Чвилева Т. Н.* Сульфантимониты свинца в процессе рудообразования.— Зап. Всес. минерал. об-ва, 1969, ч. 98, вып. 3.
- Щербина В. В.* Химия процессов минералообразования в осадочных породах. В кн. «Вопросы минералогии осадочных образований», кн. 3, 4. Изд-во Львовск. гос. ун-та, Львов, 1956.
- Brewer F., Baker E.* Arc spectrographic determination of indium in minerals and the association of indium with tin and silver.— Journ. Chem. Soc. N 9, 1936.
- Goldschmidt V. M.* Geochemistry. Oxford, 1954.
- Haranczyk C.* O niektórych Prawidłowościach w występowaniu pierwiastków śladowych w mineralach triasu ślasko — Krakowskiego.— Przegl. geol., t. 8, 1956.
- Shaw D. M.* The geochemistry of indium.— Geochem. et cosmochim. acta, v. 2, N 3, 1952.

## ИЛЬМЕНИТ БЕДНЫХ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ РУД И ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ

*Л. Ф. Борисенко, Е. Д. Усков, Н. Я. Еремин,  
В. Н. Архангельская*

Наряду с месторождениями богатых ильменит-магнетитовых руд, пространственно в генетически связанных с основными породами, известны месторождения бедных титаномагнетитовых руд в ультра-базитах, содержание ильменита в которых не превышает нескольких процентов. Примером первых месторождений является Кусинское на Южном Урале, а вторых — Гусевогорское и Качканарское на Среднем Урале. Вещественный состав руд Кусинского месторождения и методы извлечения из них ильменита детально описаны (Мальшев и др., 1934; Мясников, 1959; Сысолятин, 1958, 1963). В нашу задачу входит рассмотрение вопросов, связанных с формой нахождения, распространенности ильменита в бедных рудах, а также исследование возможности его извлечения. В качестве главного объекта для изучения были взяты бедные титаномагнетитовые руды Гусевогорского месторождения.

Еще И. И. Малышевым, П. Г. Пантелеевым и А. В. Пэком (1934) было установлено, что содержание титана в титаномагнетите Гусевогорского месторождения достигает 2,4%; наиболее высокие концентрации титана отмечены ими в образцах массивных титаномагнетитовых руд, содержащих включения ильменита. Присутствие ильменита в рудах Гусевогорского месторождения отмечалось также в других работах (Мальшев, 1957; Борисенко, 1966; Фоминых и др., 1967). Но, хотя по распространенности среди рудных минералов этого месторождения ильменит стоит на втором месте после титаномагнетита, в количественном отношении он заметно уступает последнему. Отношение ильменита к титаномагнетиту в исследованных бедных рудах, согласно нашим подсчетам, обычно не превышает 0,1.

Так же как титаномагнетит, ильменит на Гусевогорском месторождении содержится в диаллагитах, оливиновых и роговообманковых пироксенитах, горнблендитах, верлитах и оливинитах. Основная масса ильменита находится в самой тесной ассоциации с титаномагнетитом. Встречается он во вкрапленных, шлировидных и жилообразных обособлениях титаномагнетита в виде: 1) отдельных зерен, имеющих изометрическую, пластинчатую или неправильную форму, 2) очень мелких пластинчатых включений (структуры распада твердых растворов).

Особенно четко отдельные зерна ильменита или их скопление видны в протравленных крепкой соляной кислотой полированных

шлифах. Ильменит, не поддающийся травлению, хорошо выделяется на более темном фоне протравленного титаномагнетита (фиг. 1). В отраженном свете ильменит обладает ясным двуотражением и анизотропией; отражательная способность умеренная, цвет коричневый.

Размер отдельных зерен ильменита обычно от  $0,1 \times 0,1$  мм до  $0,5 \times 0,5$  мм, редко больше (до 1 мм). В отличие от окружающего титаномагнетита зерна ильменита не содержат включений шпинели. Включения силикатов в нем также очень редки. Большая часть ильменита, приуроченная к скоплениям зерен титаномагнетита, выделялась примерно в одно и то же время с последним. Границы между зернами этих двух минералов вполне четкие. Коррозионные явления не наблюдаются. Ильменит встречается также в промежутках между зернами титаномагнетита и шпинели. Границы между зернами ильменита и шпинели четкие, коррозия не наблюдается.

Согласно выборочным подсчетам проб, взятых из различных типов руд Гусевогорского месторождения, зерна ильменита в рудных крапленниках и шлирах титаномагнетита составляют в среднем около 6,5 объемн. % (табл. 1). Ильменита, как правило, больше в

**Таблица 1.** Содержание ильменита и титаномагнетита в рудных крапленниках и шлирах (объемн. %)

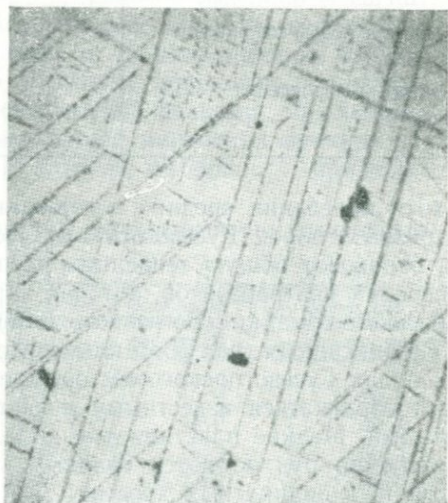
Минерал	Номер пробы									Среднее содержание
	1964	1665	1690	2198	1682	2251	444	2239	588	
Ильменит	11,9	11,4	8,8	7,7	5,7	5,0	3,3	3,2	1,7	6,5
Титаномагнетит	88,1	88,6	91,2	92,3	94,3	95,0	96,7	96,8	98,3	93,5

рудах с повышенным содержанием титаномагнетита (30—40%). Максимальное количество ильменита (до 12%) отмечается в шпиро-видных обособлениях титаномагнетита. Неравномерность распределения ильменита в титаномагнетите наблюдаемая в полированных шлифах, находит свое отражение в характере корреляционной связи между содержаниями титана и железа. И хотя между этими элементами в рудах Гусевогорского месторождения существует положительная корреляционная связь, эмпирические коэффициенты регрессии заметно различаются, а полученный ряд средних содержаний титана неоднороден (определено для 487 проб; Борисенко 1967). Все это указывает на колебания содержаний ильменита в рудах Гусевогорского месторождения.

Другой формой нахождения ильменита в рудах Гусевогорского месторождения являются мелкие пластинчатые включения в титаномагнетите (структуры распада твердых растворов). Ширина пластинок ильменита обычно составляет  $0,00л$  —  $0,1$  мм; ориентированы они по (111), в отличие от включений шпинели, которые ориентированы по (100). Пластиночки ильменита не содержат шпинели,



**Фиг. 1.** Зерна ильменита (белое) в титаномагнетите. Увел. 50, шлиф протравлен, обр. 2191



**Фиг. 2.** Пластинчатые включения ильменита в титаномагнетите. Увел. 500, обр. 587

но скопление мелких ее зернышек обычно наблюдается на границе ильменита с магнетитом. Следует отметить, что если мелкие включения шпинели наблюдаются в большей части зерен титаномагнетита, то пластинчатые выделения ильменита встречаются значительно реже и только иногда дают хорошо выраженную структуру распада твердых растворов (фиг. 2).

Помимо рассмотренных двух форм ильменита, находящегося в ассоциации с титаномагнетитом, в небольшом количестве включения ильменита встречаются в силикатных минералах. Обычно мелкие

пластинчатые выделения ильменита, ширина которых составляет 0,00п — 0,1 мм, наблюдаются в более крупных зернах диопсида, где они довольно часто ориентированы друг к другу под углом  $\sim 70^\circ$ .

В проходящем свете ильменит просвечивает; цвет у него коричневый. По сравнению с ильменитом, который ассоциируется с титаномагнетитом, ильменит, включенный в силикатные минералы, имеет ограниченное распространение.

Общее количество ильменита, которое содержится в рудных ультрабазитах Гусевогорского месторождения, несколько больше в диалагитах и роговообманковых пироксенитах по сравнению с оливковыми пироксенитами, верлитами и оливинитами. Это находит свое отражение и в различных концентрациях титана и титаномагнетите, отобранном из разных типов ультраосновных пород месторождения (табл. 2).

**Таблица 2. Содержание титана в титаномагнетите из разных пород Гусевогорского месторождения**

Порода, содержащая титаномагнетит	Число проб	Содержание Ti, вес. %	
		от — до	среднее
Роговообманковый пироксенит	8	1,68—2,25	1,85
Диалагит	14	1,35—2,52	1,77
Оливковый пироксенит	5	0,87—1,83	1,32
Верлит	5	0,96—1,66	1,36

И хотя колебания средних содержаний титана в титаномагнетите из разных пород Гусевогорского месторождения незначительны, они отражают общую тенденцию распределения титана в главных минералах ультрабазитов, которая характерна также для диопсида и роговой обманки (Vorisenko, 1967).

Из описанных трех форм ильменита, которые встречаются в бедных рудах Гусевогорского месторождения, только зерна ильменита могут извлекаться известными в настоящее время механическими методами. Мелкие пластинчатые выделения ильменита в процессе обогащения руд остаются главным образом в титаномагнетите и частично в силикатных хвостах. Для извлечения ильменита, присутствующего в руде в виде зерен, используется, как, например, для богатых руд Кусинского месторождения, содержание  $TiO_2$  в которых составляет 12—14%, магнитно-флотационный метод.

Этим методом раздробленная руда с помощью магнитной сепарации разделяется на магнитную фракцию (магнетитовый концентрат) и немагнитную фракцию, которая подвергается флотации с получением ильменитового концентрата, содержащего 42—43%  $TiO_2$  (Сысолятин, 1958, 1963; Польшкин, 1967 и др.). Однако для извлечения ильменита из бедных руд этот метод применять не целесообразно, так как расход на флотацию дорогостоящих реагентов

неоправданно высок. Приняв во внимание это обстоятельство, был применен метод выделения ильменитового концентрата без флотирующих реагентов.

В примененной схеме получения ильменитового концентрата в качестве исходного продукта используются отвальные хвосты обогатительной фабрики. Эти хвосты являются обязательным отходом при получении из бедных руд основного продукта — титаномагнетитового концентрата. В процессе его получения большая часть ильменита, которая содержится в руде в виде отдельных зерен, остается в отвальных хвостах. Крупность зерна отвальных хвостов меньше 0,5 мм, что вполне достаточно для дальнейших операций по извлечению ильменита. Поэтому исходный материал для получения ильменитового концентрата не требует дополнительных затрат на измельчение. Примененная схема получения ильменитового концентрата из отвальных хвостов состоит из следующих операций. 1) Отвальные хвосты разделяются одним из гравитационных методов: или на винтовых сепараторах, или в отсадочных машинах, или на концентрационных столах; получается тяжелая и легкая фракции. 2) Тяжелая фракция подвергается мокрой магнитной сепарации в поле с напряженностью 2000—2200 э с выделением магнитной и немагнитной фракций. 3) Магнитная фракция подвергается мокрой магнитной сепарации в поле с напряженностью 400—600 э с разделением на магнитную (титаномагнетитовый концентрат) и немагнитную (ильменитовый концентрат) фракции. При напряженности 2000—2200 э (табл. 3) получается магнитная фракция с наибольшим содержанием  $TiO_2$ . В этом же интервале напряженности

**Таблица 3. Магнитная сепарация гравитационного концентрата в сильном магнитном поле**

Напряженность магнитного поля, э	Количество опытов	Выход магнитной фракции по операции, %	Содержание $TiO_2$ в магнитной фракции, %	Извлечение $TiO_2$ в магнитную фракцию по операции, %
1900	4	17,0	18,0	20,8
2000	4	24,0	24,0	40,7
2100	3	32,0	29,0	66,7
2200	5	46,0	27,2	89,0
2300	4	49,9	21,7	75,0

достигается наиболее высокое извлечение  $TiO_2$  (до 89%). В пределах 400—600 э (табл. 4) получается кондиционный ильменитовый концентрат (43,2—45,5%  $TiO_2$ ) при наибольшем извлечении (63,3—40,5). Полученный ильменитовый концентрат содержит 44—45%  $TiO_2$ , что превышает требования, предъявляемые к кондиционному концентрату (42%  $TiO_2$ ).

Полученный указанным способом ильменитовый концентрат был проанализирован методом химического анализа (табл. 5).

**Таблица 4. Магнитная сепарация в слабом магнитном поле магнитной фракции после обработки гравитационного концентрата в сильном магнитном поле**

Напряженность магнитного поля, э	Количество опытов	Выход ильменитового концентрата по операции, %	Содержание $TiO_2$ в ильменитовом концентрате, %	Извлечение $TiO_2$ в ильменитовый концентрат по операции, %
200	5	47,9	33,5	56,7
400	5	42,6	43,2	63,3
600	4	32,8	45,5	40,5
800	5	16,3	45,9	25,7

**Таблица 5. Результаты химического анализа ильменитового концентрата**

Компоненты	Вес. %	Молекулярные количества	Компоненты	Вес. %	Молекулярные количества
$SiO_2$	2,80	47	$MgO$	3,96	97
$TiO_2$	44,00	552	$CaO$	1,20	22
$Al_2O_3$	3,00	29	$H_2O^-$	Не обн.	—
$Fe_2O_3$	9,70	61	$H_2O^+$	0,46	—
$FeO$	32,32	452	Сумма	100,04	1297
$MnO$	2,60	37	Аналитик В. Н. Архангельская		

Содержание  $TiO_2$  в нашем концентрате равно 44%, т. е. выше необходимого в кондиционном концентрате. Согласно расчетам данных химического анализа молекулярный состав выглядит следующим образом: 81% ильменита; 4,3% шпинели; 1,3 рутила; 4,6% гематита; 6,7% диоксида (2,1% остаток).

### Заклучение

Бедные титаномагнетитовые руды качканарского типа, содержание ильменита в которых обычно не превышает нескольких процентов, при условии внедрения экономически выгодной технологической схемы, могут использоваться в качестве сырья для получения ильменитового концентрата. Но только присутствие в руде ильменита в виде зерен позволяет ставить вопрос о его извлечении. Мелкие пластинчатые выделения ильменита, содержащиеся в титаномагнетите и силикатных минералах, известными механическими методами не извлекаются.

Для богатых ильменит-магнетитовых руд в настоящее время широко используется магнито-флотационная схема получения ильменитового концентрата. Но для бедных титаномагнетитовых руд качканарского типа целесообразнее применять гравитационно-

магнитную схему извлечения ильменита. Применение последней схемы и использование в качестве сырья бедных титаномагнетитовых руд имеет ряд достоинств, которые заключаются в следующем. 1) Полное отсутствие флотирующих реагентов делает гравитационно-магнитный метод извлечения ильменита более экономичным по сравнению с магнито-флотационным. 2) Использование в качестве исходного продукта отвальных хвостов, остающихся после обогащения бедных титаномагнетитовых руд, не требует дополнительных затрат на дробление. 3) Повышается комплексность использования бедных титаномагнетитовых руд, из которых в настоящее время ильменит не извлекается.

Внедрение в практику гравитационно-магнитного метода даст возможность расширить сырьевую базу титана за счет бедных титаномагнетитовых руд.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Борисенко Л. Ф.* Редкие и малые элементы в гипербазитах Урала. Изд-во «Наука», 1966.
- Борисенко Л. Ф.* О корреляционной связи железа, ванадия и титана в пироксенитах.— *Геохимия*, 1967, № 3.
- Мальшиев Н. И.* Закономерности образования и размещения месторождений титаномагнетитовых руд. Госгеолтехиздат, 1957.
- Мальшиев Н. И., Пантелеев П. Г., Пэк А. В.* Титаномагнетитовые месторождения Урала. Изв. Уральск. фил-ла АН СССР, 1934.
- Мясников В. С.* Некоторые особенности месторождений руд Южного Урала и проявления в них метаморфизма.— *Геология рудных месторождений*, 1959, № 2.
- Полькин С. И.* Обогащение руд и россыпей редких металлов. Изд-во «Недра», 1967.
- Сысолятин С. А.* Опыт регулирования процесса флотации ильменита на Кусинской обогатительной фабрике.— *Труды ин-та Уралмеханобр*, вып. 3. Металлургия, 1958.
- Сысолятин С. А.* Технология получения высококачественных титановых концентратов титаномагнетитовых руд методом флотации.— *Цветная металлургия*, 1963, № 5.
- Фоминых В. Г., Самойлов П. И., Максимов Г. С., Макаров В. А.* Пироксениты Качканара. Уральский филиал АН СССР. Институт геологии и геохимии, Свердловск, 1967.
- Borisenko L. F.* Trace elements in pyroxenes and amphiboles from ultramafic rocks of the Urals. *Mineralogical Magazine*, v. 36, N 279, 1967.

## О ТИТАНОМАГНЕТИТЕ И ИЛЬМЕНИТЕ ИЗ ДОКЕМБРИЙСКИХ ГАББРО-ДИАБАЗОВ ЮЖНОЙ КАРЕЛИИ

*Л. Ф. Борисенко, И. В. Степанов*

В Южной Карелии габбро-диабазы имеют довольно широкое распространение. Представлены они гипабиссальными интрузиями, которые приурочены к расколам в кристаллическом фундаменте древних платформ. Но только некоторые полого залегающие тела габбро-диабазов характеризуются повышенными концентрациями титаномагнетита и ильменита. Дайки габбро-диабазов, имеющие крутое падение, содержат мало рудных минералов (Кратц, 1959).

Несмотря на обилие выходов габбро-диабазов, которые особенно распространены в районе Онежского и Ладожского озер, в настоящее время известны только два месторождения титаномагнетита — Пудожгорское и Койкарское. Пластовая интрузия габбро-диабазов, с которой связано Пудожгорское месторождение, залегает в древних гранитах, относящихся к нижнему структурному ярусу платформы (кристаллическое основание — архей и нижний протезорой). Габбро-диабазы Койкарского месторождения приурочены к верхнему структурному ярусу, который сложен слабо дислоцированными кварцито-песчаниками иотнийской свиты. Мощность тел габбро-диабазов этих месторождений достигает 140 м, а протяженность — нескольких километров. Несмотря на различие в структурном положении габбро-диабазов исследованных месторождений, они имеют много общего в строении, минеральном и химическом составе. Поэтому в дальнейшем они рассматриваются совместно.

Интрузивные тела габбро-диабазов, с которыми пространственно и генетически связаны Пудожгорское и Койкарское месторождения, в сечении не однородны. Можно выделить «слои», которые хорошо прослеживаются по простираанию этих тел: более основные разновидности пород тяготеют к подошве, а более кислые — к кровле. «Слой» рудных габбро-диабазов расположен ближе к лежащему боку интрузий. Между рудными и безрудными габбро-диабазами наблюдаются постепенные переходы. Мощность зоны рудных габбро-диабазов не превышает 24 м.

Макроскопические рудные габбро-диабазы представляют собой массивную породу темно-серого, почти черного, цвета, которая отчетливо выделяется на фоне более светлых безрудных габбро-диабазов. Главные минералы рудных габбро-диабазов: плагиоклаз, клинопироксен, титаномагнетит, ильменит (табл. 1); второстепенные: биотит; аксессуарные: апатит, кварц, халькопирит, пирит, борнит,

пирротин; вторичные: уралитовая роговая обманка, хлорит, серицит, эпидот, цоизит, клиноцоизит, кальцит, ковеллин, гематит.

Структура породы призматически зернистая, офитовая. Текстура вкрапленная. Титаномагнетит весьма равномерно распределен в породе по простирацию «слоя» в виде отдельных зерен размером от 0,1 до 2,4 мм. Преобладает размер кристаллов 0,8—1,2 мм (данные ситового анализа и результаты измерений под микроскопом окуляр-микрометром). Количество титаномагнетита в рудных габбро-диабазов, согласно подсчетам на интегративном столике, в среднем составляет 34,3% для Пудожгорского месторождения и 24,5% для Койкарского месторождения (см. табл. 1). Вкрест простирания «слоя» содержание титаномагнетита постепенно убывает.

Выделения титаномагнетита часто идиоморфны. Многие кристаллы имеют форму октаэдров. Однако хорошо развитые грани кристаллов титаномагнетита обычно несколько закруглены, а иногда и сильно искажены за счет коррозии (фиг. 1,2). Некоторые кристаллы титаномагнетита разделены на несколько частей, а в других замещена только краевая или центральная части. Встречаются зерна титаномагнетита, «изъеденные» на 40—50%. Часто замещение титаномагнетита шло по многочисленным проводничкам, ориентированным в одном направлении. Минералы, которые развились при замещении титаномагнетита, представлены главным образом роговой обманкой, хлоритом, эпидотом с включениями пылевидного магнетита.

Микротвердость титаномагнетита колеблется от 504 до 621 кг/мм<sup>2</sup> (в среднем 550 кг/мм<sup>2</sup>) для Пудожгорского месторождения и от 479 до 560 кг/мм<sup>2</sup> (в среднем 522 кг/мм<sup>2</sup>) для Койкарского место-

**Т а б л и ц а 1.** Минеральный состав рудных габбро-диабазов Пудожгорского и Койкарского месторождений (в объем. %)

Минералы	Число шлифов	Минерал обнаружен	Содержание минералов		Число шлифов	Минерал обнаружен	Содержание минералов	
			пределы	среднее по 24 шлифам			пределы	среднее по 11 шлифам
Титаномагнетит и ильменит	24	24	23,4—44,8	34,3	11	11	18,9—32,2	25,4
Плагноклаз	24	24	14,0—46,7	28,8	11	11	22,5—44,2	34,9
Роговая обманка и хлорит	24	24	16,5—43,6	28,7	11	11	31,8—42,0	36,4
Клинопироксен	24	21	0,3—9,4	3,9	11	9	0,4—3,4	1,1
Биотит	24	24	1,3—8,9	3,7	11	11	0,2—5,0	1,9
Апатит	24	24	0,2—1,1	0,6	11	11	0,1—1,2	0,3

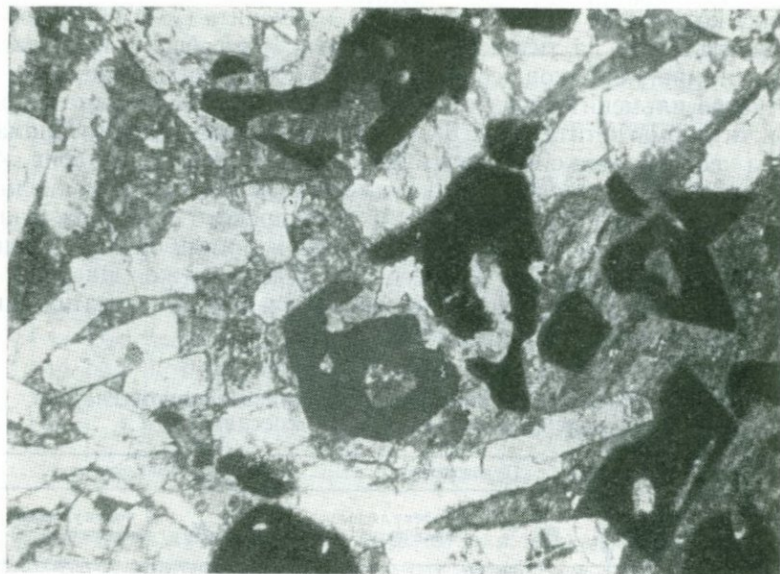


Фиг. 1. Скелетный кристалл титаномагнетита в рудном габбро-диабазе. Увел. 10, полированный шлиф 3555, Пудожгорское месторождение, скв. 370 (глубина 108—109 м)

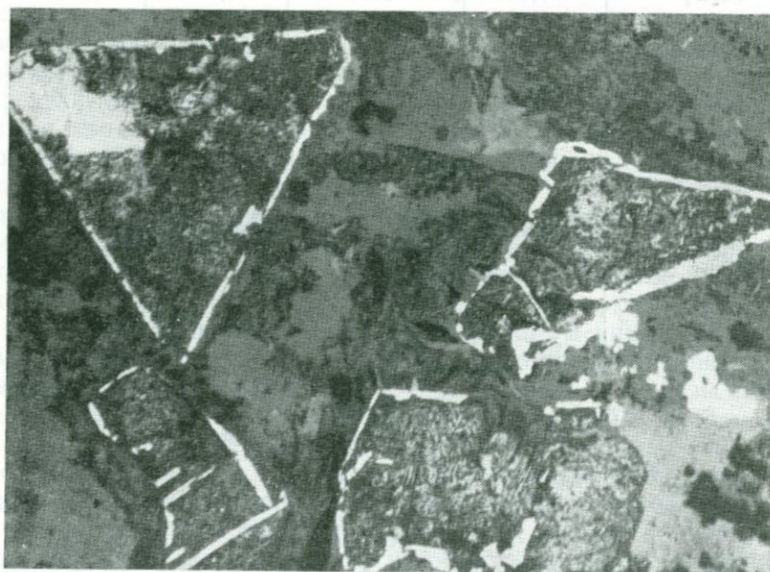
рождения (определено С. И. Лебедевой). Полученные средние значения микротвердости близки к микротвердости титаномагнетита из пироксенитов и габбро других магматических формаций (Борисенко и др., 1968); удельный вес минерала 5,0—5,20 г/см<sup>3</sup>.

В протравленных полированных шлифах хорошо видно, что титаномагнетит неоднороден; в нем присутствуют тонкие включения ильменита. Шпинель в титаномагнетите не обнаружена. Наблюдается пластинчатая, решетчатая и эмульсионная структура. При пересечении пластинки ильменита утончаются, иногда совсем выклиниваются, что, согласно Рамдору (1962), указывает на их образование за счет распада твердых растворов. Пересекаются пластинки ильменита по двум направлениям под углом 90° (по спайности минерала) или по трем направлениям под углом 60° (по направлению плоскостей октаэдра). По толщине пластинок ильменита структуры распада можно подразделить на микропластинчатую и микрорешетчатую (0,001—0,01 мм), грубопластинчатую и груборешетчатую (до 0,1 мм) структуры. Реже встречаются брусковые выделения ильменита толщиной до 0,4 мм. Количество ильменита, находящегося в виде пластинчатых и решетчатых структур распада в титаномагнетите, довольно постоянно для рудных габбро-диабазов Карелии и составляет 23,7—30,0 (в среднем 27,2 объемн. % по семи полированным шлифам) для Пудожгорского месторождения и 24,4—30,0 (в среднем 27,9 объемн. % по пяти полированным шлифам) для Койкарского месторождения.

В тесной ассоциации с титаномагнетитом встречаются отдельные зерна ильменита или их скопления. Размер отдельных зерен ильменита 0,05—0,5 мм. Их форма различна: неправильные овалы, вытянутые прямоугольники, червеобразные выделения и др. Наиболее крупные выделения ильменита наблюдаются около сильно измененных зерен титаномагнетита. Согласно подсчету на интеграционном



Фиг. 2. Скелетные кристаллы титаномагнетита в рудном габбро-диабазе. Увел. 17. Пудожгорское месторождение, Мурнев кряж.



Фиг. 3. Выделения ильменита в виде оторочки вокруг зерен титаномагнетита. Увел. 75, полированный шлиф 3506 (протравлен), Пудожгорское месторождение, Патгора

столике количество отдельных зерен ильменита ( $\geq 0,1 \text{ мм}$ ) может составлять 11,6%, а титаномагнетита 88,4% от общего количества рудных вкрапленников, содержащихся в габбро-диабазе.

Иногда ильменит образует оторочки вокруг сильно измененных зерен титаномагнетита (фиг. 3). Около некоторых зерен титаномагнетита наблюдаются симплектитовые вроски ильменита (фиг. 4).

В табл. 2 приведены результаты полного химического анализа титаномагнетита Пудожгорского и Койкарского месторождений. Минерал характеризуется высокими содержаниями титана и ванадия, превышающими их концентрацию в этом же минерале из магматических месторождений большинства других магматических формаций (Борисенко и др., 1968).

**Таблица 2. Результаты химического анализа титаномагнетита и их пересчет на молекулярный и атомный составы**

Компоненты	Пудожгорское		Койкарское	
	вес. %	молекулярные количества	вес. %	молекулярные количества
SiO <sub>2</sub>	0,97	161	2,14	356
TiO <sub>2</sub>	14,58	1824	18,43	2307
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,58	57	2,49	245
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47,13	2951	41,13	2575
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,88	58	1,27	85
FeO	34,30	4773	33,90	4718
MnO	0,11	16	0,21	36
MgO	0,95	236	Не обн.	—
CaO	0,29	52	0,24	43
Сумма	99,79	10128	99,81	10365

**Молекулярный состав анализируемых титаномагнетитов**

Магнетит	57,2	45,3
Ильменит	36,1	44,7
Гематит	0,4	2,1
Кульсонит	1,1	1,7
Остаток	5,2	6,2

**Число атомов в элементарной ячейке**

Fe <sup>3+</sup>	9,7	7,9
Ti	6,1	7,8
V <sup>3+</sup>	0,2	0,3
Fe <sup>2+</sup>	~8,0	7,9
Mn	—	0,1
Удельный вес Аналитик	5,0	5,2

Т. И. Мачихина

Таблица 3. Содержание элементов-примесей в титаномагнетите (вес. %)

Элемент	Пудожгорское				Койкарское			
	число проб	элемент обнаружен	содержание		число проб	элемент обнаружен	содержание	
			пределы	среднее			пределы	среднее
Ti	16	16	6,0—9,0	7,21	13	13	9,0—13,0	11,2
V	25	25	0,41—0,68	0,55	43	43	0,40—0,73	0,55
Sc	25	25	0,00026—0,00065	0,0004	23	23	0,0003—0,0013	0,0007
Cr	22	12	0,0007—0,014	—	62	42	0,0014—0,017	0,003
Mn	24	24	0,14—0,38	0,29	43	43	0,14—0,35	0,36
Ni	10	10	0,007—0,028	0,018	9	9	0,012—0,021	0,016
Mg	24	24	0,13—0,43	0,28	43	43	0,21—0,50	0,33
Ga	6	6	0,0010—0,0022	0,0014	6	6	0,0012—0,0037	0,0024

Согласно полученным результатам для исследованного титаномагнетита главными составляющими являются  $Fe^{2+}$ ;  $Fe^{3+}$  и Ti. Для группы  $R_2O_3$  количество атомов  $Fe^{3+} = 7,9—9,3$ ; Ti = 6,1—7,8, а для группы RO, в которой находится 8 атомов  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  (возможно часть Mg), количество атомов  $Fe^{2+} = 7,9—8,0$ . В пересчете на миалы видно, что титаномагнетит Пудожгорского и Койкарского месторождений содержит много ильменита (36,1—44,7%), который отчетливо фиксируется в полированных шлифах в виде самостоятельной минеральной фазы. Содержания ильменита, полученные по результатам химического анализа титаномагнетита, несколько больше его количества, определенного по подсчетам на интеграционном столике. Такое несовпадение связано с тем, что при подсчете учитывался только ильменит структур распада (без отдельных его зерен). Пересчет анализов показывает присутствие около 5—6% минеральных примесей, среди которых следует указать гематит, пироксен, амфибол, биотит. Эти минералы-примеси хорошо видны в шлифах.

По данным количественного спектрального и химического анализов в титаномагнетите исследованных месторождений присутствуют элементы-примеси: Sc, Cr, Mn, Ni, Mg, Ga (табл. 3, анализы выполнены в ИМГРЭ Л. И. Сердобовой, С. И. Невониной и Т. Ломовцевой). Концентрации этих элементов, за исключением скандия, такого же порядка, что и для титаномагнетита магматических железорудных месторождений других формаций. Низкие содержания хрома, магния и высокие концентрации титана и ванадия в титаномагнетите Пудожгорского и Койкарского месторождений показывают, что его состав наиболее близок к составу титаномагнетита основных пород. Например, титаномагнетит из габброидных интрузий Алтае-Саянской области (Вахрушев, Кривенко, 1966), Урала (Борисенко,

и др., 1968) характеризуется подобными же концентрациями элементов-примесей. Близкие концентрации элементов-примесей установлены в титаномагнетите (из базальтов Армении) (Мнацакян, 1965).

Содержания Ti, V, Cr, Mn, Ni, Mg в титаномагнетите Пудожгорского и Койкарского месторождений имеют большое сходство и с концентрациями этих же элементов в аксессуарном титаномагнетите из долеритов Тунгусской синеклизы (табл. 4, аналитики Л. И. Сердобова, С. И. Неволлина). Близкие данные получены для титаномагнетита из дифференцированных траппов Сибирской платформы А. И. Альмухамедовым (1968).

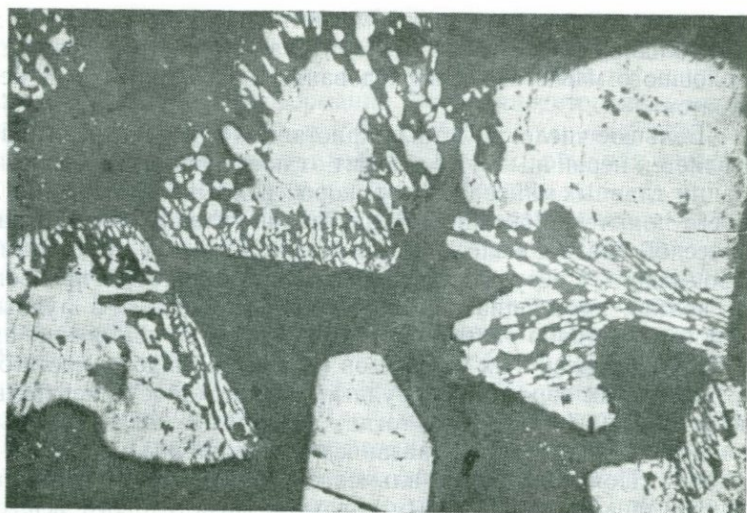
**Таблица 4.** Содержание элементов-примесей в титаномагнетите из долеритов (сибирские траппы); вес. %

Элемент	Число проб	Элемент обнаружен	Содержание	
			пределы	среднее
Ti	5	5	5,1—15,5	9,3
V	7	7	0,22—0,55	0,36
Sc	2	2	0,00086—0,00091	0,00088
Cr	8	8	0,005—0,020	0,010
Mn	8	8	0,14—0,65	0,38
Ni	4	4	0,02—0,12	0,06
Mg	8	8	0,31—0,65	0,47

Качественное и количественное сходство содержаний элементов-примесей в титаномагнетите карельских габбро-диабазов и в аксессуарном титаномагнетите долеритов сибирских траппов подтверждает точку зрения К. О. Кратца (1960) и Ю. А. Кузнецова (1864), которые считают, что у этих интрузивных пород много общего, особенно в их геологическом положении и петрологии.

Одной из особенностей титаномагнетита изученных месторождений является относительная устойчивость концентраций элементов-примесей ванадия и титана. На построенном графике для разреза через зону рудных габбро-диабазов Койкарского месторождения видно, что кривые содержаний ванадия и титана довольно точно следуют кривой содержаний титаномагнетита. Некоторое отклонение кривой концентраций Ti от кривой содержаний титаномагнетита связано с тем, что часть титана находится в виде самостоятельных зерен ильменита. Довольно устойчивые содержания ванадия, титана и других элементов-примесей в титаномагнетите, отобранном в различных частях рудных габбро-диабазов Пудожгорского и Койкарского месторождений, свидетельствуют о сходных условиях кристаллизации этого минерала.

Как известно, относительное постоянство содержаний элементов-примесей характерно для титаномагнетита магматических место-



**Фиг. 4.** Симплектитовые сростания ильменита с силикатами, развивающиеся по краям зерен титаномагнетита. Увел. 50, полированный шлиф 3507, Пуджгорское месторождение, Патгора

рождений (Карасик, 1955; Щербина, 1959; Борисенко, 1968). Руды метасоматического происхождения, как отмечалось М. А. Карасиком (1955), Л. Н. Овчинниковым (1960), В. А. Вахрушевым (1965), Л. Ф. Борисенко, С. И. Лебедевой и Л. И. Сердобовой (1968), характеризуются неравномерным распределением ванадия, титана и других элементов-примесей в магнетите различных частей рудного тела

Большинство предыдущих исследователей (С. И. Зак, Н. Л. Херувимова, К. О. Кратц и др.), изучавших габбро-диабазы Пудожгорского и Койкарского месторождений, считает происхождение оруденения этих месторождений магматическим, сегрегационным. Мы разделяем эту точку зрения и считаем, что сформировались эти месторождения в гипабиссальных условиях. Относительно быстрое остывание интрузий габбро-диабазов привело к появлению на контакте пластовых тел с вмещающими породами зон закаливания (афанитовые диабазы).

Кристаллизация титаномагнетита вероятнее всего началась несколько раньше силикатов и затем шла одновременно, что привело к образованию довольно большого количества мелких идиоморфных кристаллов рудного минерала. Выделившиеся кристаллы титаномагнетита как более тяжелые опускались в нижнюю часть полого-залегающих пластовых тел габбро-диабазов, в результате чего образовались раслоенные интрузии. Более лейкократовые породы в таких интрузиях находятся в верхних частях. Однако на всех участках пластовых интрузий габбро-диабазов, даже при самых

больших содержаниях титаномагнетита, его кристаллы сохраняют свою индивидуальность. Сидеронитовая структура, а также участки сплошного магнетита в исследованных габбро-диабаззах не наблюдаются.

Большое число скелетных кристаллов титаномагнетита в руде не является первичным и не зависит от последовательности кристаллизации главных минералов и от скорости остывания интрузии. Скорее всего появление скелетных кристаллов титаномагнетита находится в тесной связи с более поздними наложенными метаморфическими процессами, в результате которых в габбро-диабаззах произошла почти полная амфиболизация пироксена (см. табл. 1), а рудный минерал был частично растворен и использован на построение амфибола и других железистых минералов (хлорита, эпидота, части биотита). В некоторых образцах из рудных минералов остались только мелкие зернышки ильменита, тогда как на месте более крупных кристаллов титаномагнетита развиваются вторичные амфибол, биотит, хлорит. Появление кайм ильменита вокруг зерен титаномагнетита также связано с частичным выносом магнетитового вещества и с переотложением ильменита. В ходе этого процесса мелкие пластинки ильменита укрупнились и образовали самостоятельные обособления, часто расположенные в непосредственной близости от подвергшихся замещению зерен титаномагнетита. Таким образом, в процессе метаморфизма (преимущественно амфиболизации) происходила частичная перегруппировка ильменита, находившегося первоначально в титаномагнетите в виде пластин (структуры распада твердого раствора).

Ильменит, содержащийся в рудных габбро-диабаззах в виде отдельных зерен (0,1—0,5 мм), вероятно, можно извлекать методом, описанным выше (Л. Ф. Борисенко и др., настоящий сборник). Однако специальных исследований в этом направлении нами не проводилось. Следует отметить, что если ильменит, присутствующий в виде отдельных зерен, будет успешно извлекаться, в титаномагнетитовом концентрате все же останется существенная часть ильменита в виде тонких пластинчатых обособлений. Однако возможность даже частичного извлечения ильменита из рудных габбро-диабазов в концентрат может представить практический интерес. В настоящее время рудные габбро-диабазы не разрабатываются (Мальшев, 1957) из-за высокого содержания в них титана и отсутствия экономически выгодной технологии передела.

### Заключение

Среди пользующихся в Южной Карелии большим распространением докембрийских габбро-диабазов рудные их разности представляют собой относительную редкость. Встречаются они только в пологопадающих телах. Распределение титаномагнетита в теле габбро-диабазов и формы выделения этого минерала указывают на то, что рудные разности исследованных пород относятся к сегрега-

ционному типу. По составу элементов-примесей, по их концентрациям и специфике распространения титаномагнетит из габбро-диабазов Южной Карелии сходен с титаномагнетитом из основных пород других магматических формаций. Внутреннее строение и микротвердость этого минерала из габбро-диабазов и других пород основного состава также имеет сходство (только обычная шпинель отсутствует в титаномагнетите габбро-диабазов).

Рудные габбро-диабазы Южной Карелии, как правило, сильно метаморфизованы. Под влиянием метаморфизма многие кристаллы титаномагнетита приобрели скелетную форму, ильменит частично обособился в виде самостоятельных зерен, а большая часть клинопироксена (и часть титаномагнетита), подверглась замещению роговой обманкой, биотитом и хлоритом. Подобные явления широко проявлены и в железорудных месторождениях Кусинско-Копанского габбровых массивов на Урале (Мясников, 1959), которые относятся к габбро-диорит-диабазовой формации. Но для многочисленных титаномагнетитовых месторождений габбро-пироксенит-дунитовой формации фузивного типа замещение такого рода не столь характерно.

Таким образом, титаномагнетитовые руды в докембрийских габбро-диабазов Южной Карелии являются по своему генезису сегрегационными, но подвергшимися в результате метаморфизма значительным изменениям. Наличие в этих рудах отдельных зерен ильменита, обособившихся в результате метаморфизма пород, позволяет ставить вопрос о возможности частичного извлечения ильменита из рудных габбро-диабазов Южной Карелии.

Авторы пользуются случаем, чтобы поблагодарить Б. П. Золотарева за образцы титаномагнетита из сибирских траппов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Альмухамедов А. И. Состав и условия кристаллизации железотитановых окисных минералов из дифференцированных траппов Сибирской платформы.— Зап. Всес. мин. об-ва, вторая серия, 1968, ч. 97, вып. 4.
- Борисенко Л. Ф. О некоторых закономерностях распределения элементов-примесей в титаномагнетите и магнетите.— Геохимия, 1968, № 7.
- Борисенко Л. Ф., Лебедева С. И., Сердобова Л. И. О титаномагнетите и магнетите из железорудных месторождений различного генезиса.— Геология рудных месторождений, 1968, т. X, № 4.
- Вахрушев В. А. Минералогия, геохимия и генетические типы контактово-метасоматических железорудных месторождений Алтае-Саянской области. Изд-во «Наука», 1965.
- Вахрушев В. А., Кривенко А. П. Особенности состава и внутреннего строения титаномагнетита дифференцированных габброидных интрузий Алтае-Саянской области.— Докл. АН СССР, 1966, т. 169, № 2.
- Карасик М. А. О чертах сходства и качественных различиях между магматическими и контактово-метасоматическими, железорудными месторождениями.— Зап. Всес. мин. об-ва, вторая серия, 1955, ч. 84, вып. 1.
- Кратц К. О. Иотнийские основные породы Южной Карелии и их титаномагнетитовое оруденение. В сб. «Материалы по геологии Карелии». Гос. изд-во Карельск. АССР, Петрозаводск, 1959.

- Кратц К. О. Комплекс диабазов и габбро-диабазов. Южная Карелия. В кн. «Геология СССР», т. 37, Карельск. АССР, ч. 1, 1960.
- Кузнецов Ю. А. Главные типы магматических формаций. Изд-во «Недра», 1964.
- Малышев И. И. Закономерности образования и размещения месторождений титановых руд. Госгеолтехиздат, 1957.
- Мнацаканян А. Х. Акцессорно-минералогические и геохимические особенности вулканической серии Северной Армении как индикаторы комагматичности и металлогенической специализации магматических комплексов. В сб. «Акцессорные минералы и элементы как критерий комагматичности и металлогенической специализации магматических комплексов». Изд-во «Наука», 1965.
- Мясников В. С. Некоторые особенности месторождений титаномагнетитовых руд Южного Урала и проявления в них метаморфизма.— Геология рудных месторождений, 1959, № 2.
- Овчинников Л. Н. Контактново-метасоматические месторождения Среднего и Северного Урала.— Труды Горно-геол. ин-та Уральск. фил. АН СССР, 1960, вып. 39.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. ИЛ, 1962.
- Щербина В. В. Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса.— Труды Геохим. симпозиума. Изд-во АН СССР, 1959.

# АРТИНИТ И ГИДРОМАГНЕЗИТ ИЗ КРАСНОУРАЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СРЕДНИЙ УРАЛ)

А. Н. Айзикович, Р. О. Берзон

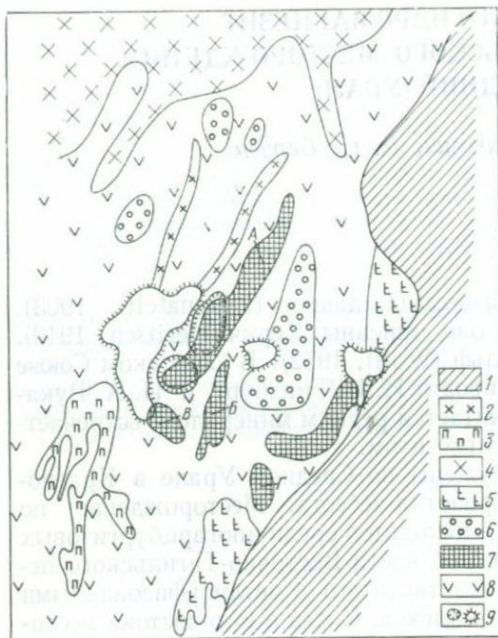
Артинит и гидромагнезит известны давно (Brugnatelli, 1903). За рубежом наиболее полно они описаны Херич (Heritsch, 1940), Харлбут (Hurlbut, 1946), Вольф (Wolff, 1952). В Советском Союзе сводку по этим минералам приводят И. И. Гинзбург и И. А. Рукавишникова (1951). Артинит считается редким минералом; встречается обычно совместно с гидромагнезитом.

Нами эти минералы обнаружены на Среднем Урале в Красноуральском месторождении хризотил-асбеста. Месторождение, по данным А. А. Спасского (1967), находится среди апогарцбургитовых серпентинитов в пределах южной части Восточно-Тагильского перидотитового массива, вблизи контакта его с метаморфизованными породами зеленокаменного комплекса. С юга и юго-востока месторождение оконтуривается малыми телами амфиболизированных диабазов, с юго-запада — диоритовых порфиринов, а севера — более крупной интрузией диоритов (фиг. 1). Месторождение состоит из нескольких залежей асбестоносных серпентинитов. Описываемые минералы найдены в северо-западной залежи, представляющей собой тело шириной от 20 до 130 м. Асбестоносность представлена крупной и мелкой сеткой.

*Артинит.* По-видимому, впервые артинит с Урала описан В. В. Черных (1930). Автор приводит химический анализ и показатели преломления артинита из бывшего Старо-Михайловского разреза Баженовского месторождения. И. И. Гинзбург и И. А. Рукавишникова (1951), описывая артинит с Урала, приводят химический, рентгеноструктурный и термический анализы.

Артинит Красноуральского месторождения образует прожилки мощностью до 0,7 см и протяженностью 10—20 см, залегающие у боков асбестовых жилков (фиг. 2). Сложены прожилки радиально-лучистыми агрегатами тонкоигольчатых кристаллов снежно-белого цвета (фиг. 3).

Исследованная нами проба артинита состояла из тщательно отобранной под биноклем мономинеральной фракции. Химический состав приводится в табл. 1. Кроме того в пробе были установлены следы  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ; в анализе, указанном в работе И. И. Гинзбурга и И. А. Рукавишниковой, содержания  $Fe_2O_3$  составляли 0,03%, SrO — 0,003%, нерастворимый остаток — 0,19%, общая сумма — 99,76%. Спектральным анализом в исследованном артините обнаружены также: Mn, Li, Co ~ 0,003—0,007 и Cr, Cu,



**Фиг. 1.** Схематическая геологическая карта Красноуральского месторождения (по А. Спасскому)

1 — метаморфические сланцы верхнего силура; 2 — микродиориты; 3 — диоритовые порфириды; 4 — диориты, кварцевые диориты; 5 — пироксениты, 6 — гарцбургиты; 7 — серпентиниты асбестоносные; 8 — серпентиниты смешанного состава; 9 — карьеры и отвалы. А — северо-западная залежь, Б — центральная залежь, В — южная залежь, Г — юго-восточная залежь

Се  $\sim 0,001\%$ . Рентгенограмма артинита снята в камере РКУ = 85,9 на неотфильтрованном Со-излучении, с внутренним контролем по NaCl (табл. 2).

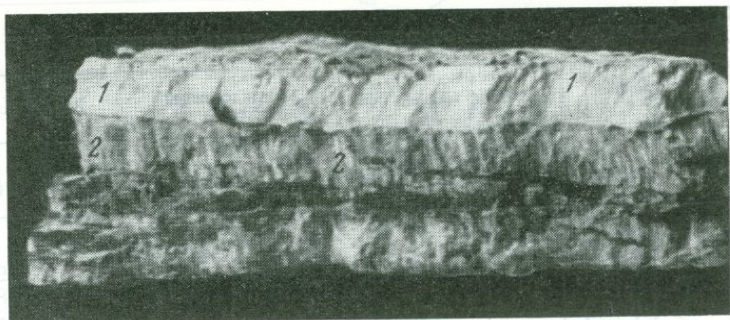
Дифрактограмма артинита для интервала углов Вульфа-Брегга  $87-8^\circ$  получена на дифрактометре УРС-50И (Fe-излучение без фильтра), фиг. 4.

Параметры элементарной ячейки:  $a_0 - 16,41$ ;  $b_0 - 3,16$ ;  $c_0 - 6,20$ ;  $\beta - 99^\circ 48'$  близки к приводимым Харлбут (Hurlbut, 1946):  $a_0 - 16,54$ ;  $b_0 - 3,14$ ;  $c_0 - 6,18$ ;  $\beta - 98^\circ 56'$ , Волф (Wolff,

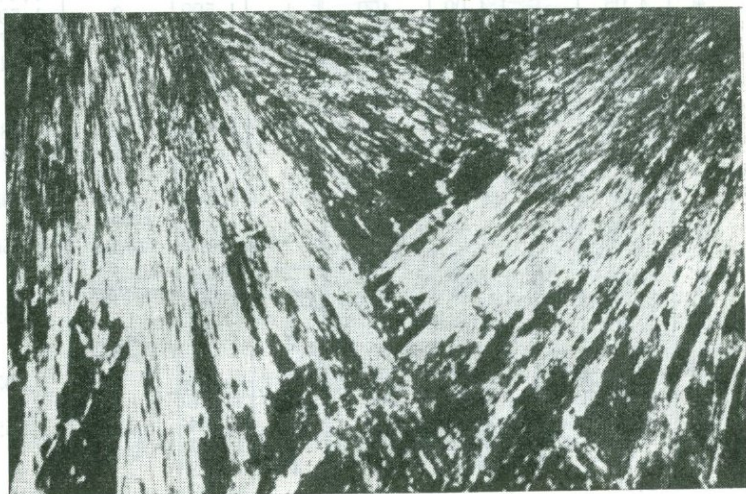
**Таблица 1.** Химический анализ артинитов\*

Окислы	Теоретический состав	В. В. Черных (1930)	Харлбут (Hurlbut, 1946)	И. И. Гинзбург, И. А. Рукавишников (1951)	Исследованный артинит
CaO		0,19		0,87	1,0
MgO	40,82	42,41	41,81	40,29	41,10
CO <sub>2</sub>	22,45	22,17	22,82	19,21	23,25
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	} 36,73	} 35,38	} 35,46	38,32	34,81
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>				0,85	2,0
Сумма	100,00	100,15	100,09		100,16

\* Приведенный в табл. 1 химический состав соответствует формуле:  $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ .



Фиг. 2. Прожилки артинита (1); хризотил-асбест (2), натур. вел.



Фиг. 3. Радиально-лучистые агрегаты артинита, шлиф. увел. 24

1952):  $a_0$  — 16,56;  $b_0$  — 3,15;  $c_0$  — 6,22;  $\beta$  —  $99^\circ 09'$  и другими исследователями.

Термический анализ (фиг. 5, II) показывает три отчетливых эндотермических эффекта при температурах 285, 440 и  $515^\circ$  и один менее отчетливый при температуре  $105^\circ$ .

В табл. 3 приводятся оптические свойства и удельные веса артинитов из различных месторождений.

Минерал оптически отрицательный, ориентировка  $Nm$  параллельно волокнам. Угасание прямое. Харлбут указывает, что  $2(Ng)_{Lc} = 30^\circ$ .

Электронномикроскопическое изучение артинита показывает наличие двух видов частиц с различной дисперсностью. Для более

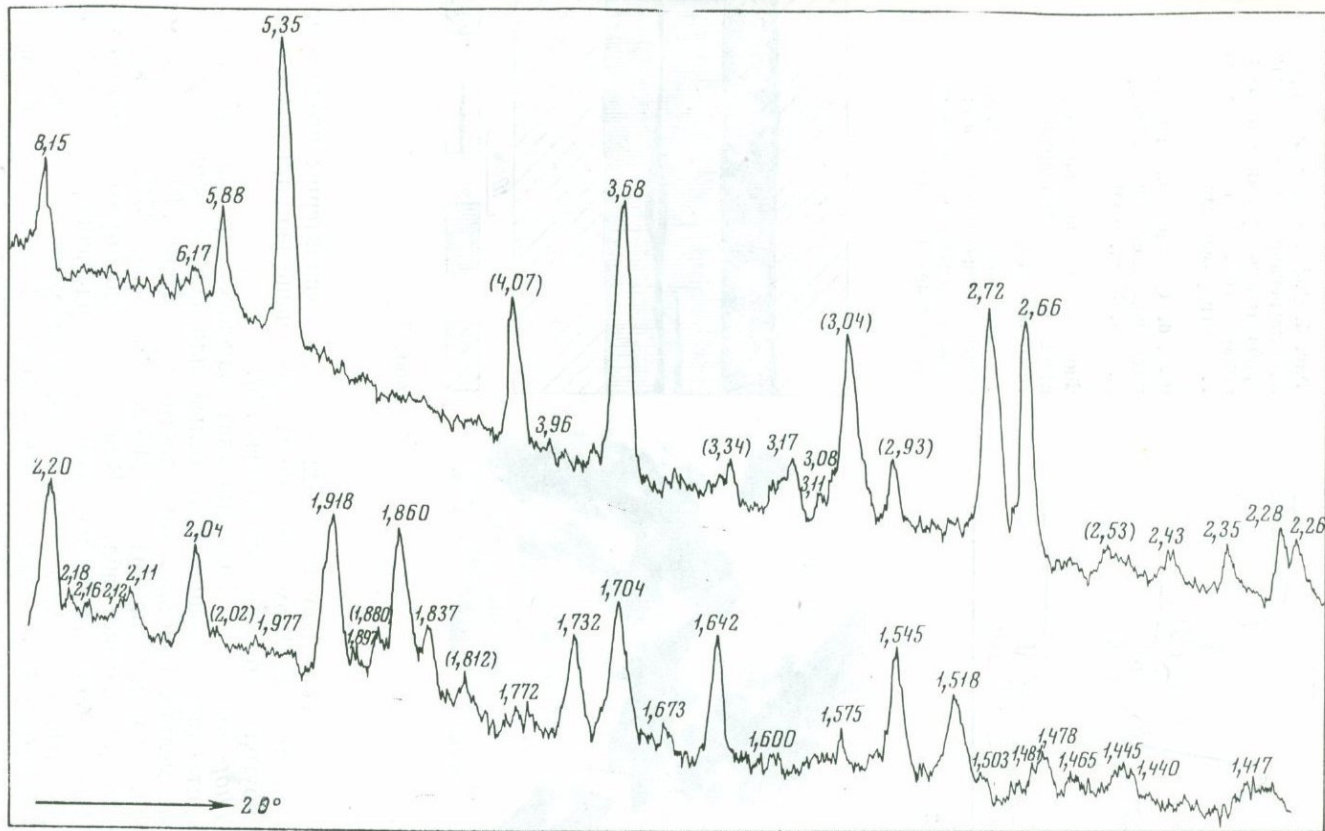
Т а б л и ц а 2. Межплоскостные расстояния артинита

Исследованный артинит		Волф (Wolff, 1952)			Исследованный артинит		Волф (Wolff, 1952)		
<i>h</i>	<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>hkl</i>
1	10,56				1	1,960			003
1	(9,07)				8—9	1,920	22	1,918	203
7	8,15	31	8,18	200	8	1,858	20	1,865	711
1	(6,77)						3	1,844	
3	6,18	15	6,15	001	8	1,732	15	1,737	512
3	5,87				8	1,705	12	1,707	313
8	5,34	65	5,34	201	1	1,674	2	1,686	113
1	4,56	3	4,58	201	5 <sub>2</sub>	1,643	5	1,647	101
4	4,08	6	4,09	400	1	1,599	2	1,591	802
8	3,68	48	3,69	401	6	1,576	16	1,578	020
1	(3,51)				4	1,547	8	1,549	220
1	(3,35)				7	1,520	11	1,519	712
3	3,17	9	3,18	401			4	1,513	221
7	(3,04)	15	3,04	202	3	1,478	4	1,480	911
1	(2,94)				4	1,446	8	1,443	513; 604
1	2,80	16	2,80	111	1	1,392	Очень слабая	1,398*	
10	2,73	100	2,73	202; 111; 600	2—3	1,370	То же	1,366*	
4	2,66	19	2,67	402	5	1,348	Слабая		
1	(2,58)				4	1,334		1,332*	
10	(2,50)				3	1,304	Очень слабая		
3—4	2,43	2	2,42	311	4	1,293		1,293*	
3	2,35	8	2,36	201	1	1,276			
8ш	2,27	21	2,27	510	4	1,254	То же	1,252*	
		2	2,22	602	1	1,237	" "		
9	2,20	42	2,21	511	4	1,223	" "	1,223*	
1	2,16				1	1,203	" "	1,196*	
3	2,12	3	2,12	312	1	1,185	" "	1,177*	
5	2,05	5	2,05	511					

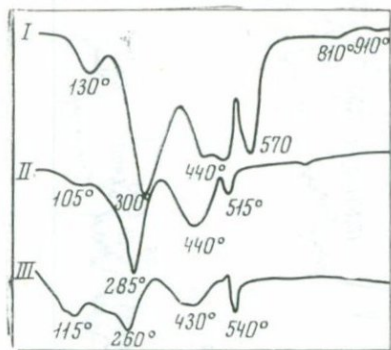
\* По данным И. И. Гинзбурга и И. А. Рукавишниковой (1951).

Т а б л и ц а 3. Физические свойства артинитов

Константы	В. В. Черных (1930)	Харлбут (Harlbüt, 1946)	А. Г. Бетехтин (1950)	Ларсен, Берман (1965)	Исследованный артинит
<i>Ng</i>	1,554	1,556	1,557	1,557	1,558
<i>Nm</i>	1,536	1,534	1,534	1,534	1,530
<i>Np</i>	1,493	1,488	1,489	1,489	1,493
2V	58°	60°	71°	большой	65° (:) 66° (:)
Удельный вес			2,03	2,03	2,00



Фиг. 4. Дифрактограмма артинита



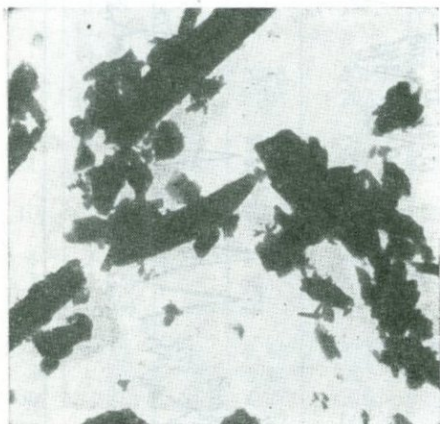
Фиг. 5

Фиг. 5. Дифференциальные кривые нагревания: I — исходная проба (смесь артинита и гидромагнезита), II — артинит; III — гидромагнезит

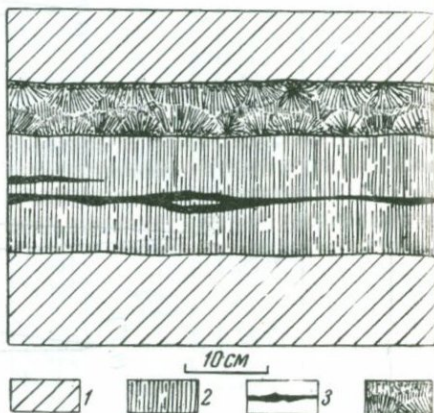
Фиг. 6. Строение частиц артинита под электронным микроскопом. Увел. 6500

Фиг. 7. Схема внутреннего строения прожилка артинита и гидромагнезита

1 — серпентинит; 2 — хризотил-асбест; 3 — просечки хромита; 4 — прожилок артинита, замещаемого с краев гидромагнезитом



Фиг. 6



Фиг. 7

крупных частиц порядка 0,002—0,01 мм характерны игольчатая или шестоватая форма, мелкие (1 мк) — чаще изометричны в виде прямоугольников или ромбов (фиг. 6).

**Гидромагнезит.** Гидромагнезит замещает артинит (фиг. 7). Представляет порошок белый или серовато-белый агрегат очень мелких кристалликов пластинчатой формы. Рентгенограмма сходна с таковой, приводимой Мердош (Murdoch, 1954). Химический состав приводится в табл. 4. В пробе были обнаружены также следы  $TiO_2$ , в образце, исследованном Д. П. Сердюченко,  $SO_3$  — 0,01%.

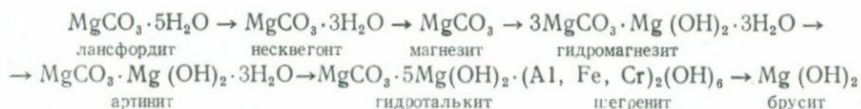
Дополнительно спектральным анализом установлены: Zn, Ni — 0,003—0,007; Sn — 0,002; Cu, Pb — 0,001. Рассчитанная формула минерала:  $6MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$ ;  $6H_2O$ . На кривой нагревания (фиг. 5, III) отмечаются четыре эндотермических эффекта: 1) при  $150^\circ$ —

Таблица 4. Химические анализы гидромагнезитов

Оксиды	Д. П. Сердюченко (1949)	Исследованный гидромагнезит	Молекулярные числа
SiO <sub>2</sub>	0,15	0,40	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	} 0,08	Следы	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
CaO	0,16	0,36	
MgO	42,66	41,16	1021
CO <sub>2</sub>	37,12	38,15	867
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	19,80	20,01	1110
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,22	1,90	
Сумма	100,04	100,08	

выделение гидроскопической воды; 2) при 260° — выделение кристаллизационной воды; 3) при 430° — разрушение бруситовой группировки и 4) при 540° — распад карбонатной группировки. На фиг. 5, I приводится термограмма исходной пробы, состоящей из смеси артинита и гидромагнезита.

Образование артинита и гидромагнезита связано с зоной выветривания, что указывает на их гипергенный характер. И. И. Гинзбург и И. А. Рукавишникова (1951) предполагают, что выпадение различных карбонатов магния происходит на разных глубинах, причем с глубиной, по мере уменьшения парциального давления CO<sub>2</sub> в грунтовых водах, будут выпадать все более основные соли и, наконец, один брусит. Схема, отражающая различные глубины выпадения основных карбонатов, выглядит следующим образом:



Поскольку для образования брусита необходимы условия с чрезвычайно малым парциальным давлением CO<sub>2</sub>, глубина его образования должна быть достаточно велика и принимается 180—250 м. Магнезит выпадает на глубине 80—1100 м, поэтому гидромагнезит и артинит должны находиться где-то на глубине 100—150 м.

Замещение артинита гидромагнезитом связано, по-видимому, с орогеническим поднятием и, в связи с этим, с опусканием коры выветривания. В результате этого, в более глубокие части массивов проникали грунтовые воды, обогащенные углекислотой.

- Бетехтин А. Г. Минералогия. Изд-во Госгеолтехиздат, 1950.
- Гинзбург И. И., Рукавишникова И. А. Минералы древней коры выветривания Урала. Изд-во АН СССР, 1951.
- Ларсен Е., Берман Г. Определение прозрачных минералов под микроскопом. Изд-во «Недра», 1965.
- Сердюченко Д. П. О гидромагнезите.— Докл. АН СССР, новая серия, 1949, т. XVIII, № 3.
- Спаский А. А. Красноуральское месторождение. В кн. «Месторождения хризотил-асбеста СССР». Изд-во «Недра», 1967.
- Черных В. В. 1930. К минералогии Баженовского асбестового месторождения.— Материалы по общей и прикл. геологии, 1930, вып. 151.
- Brugnatelli L. Hydromagnesit und Artinit von Amarese (Aostatal). Rendiconti R. Istituto Lombardo di sci. e lett., v. 36, 1903.
- Heritsch H. Gitterkonstanten und Raumgruppe des Artinites.— Zentralblatt für mineralogie. Abr. A. N 2, 1940.
- Hurlbut C. S., Jr. Artinite from Luning Nevada.— Amer. Mineralogist. v. 31, N 7, 8, 1946.
- Murdoch J. Unit cell of hidromagnesite.— Amer. Mineralogist, v. 39, N 1, 2, 1954.
- Wolff P. M. The crystal structure of artinite.— Acta Cryst., v. 5, 1952.

# МАТЕРИАЛЫ ПО ХИМИЧЕСКОМУ ТИПОМОРФИЗМУ ХИБИНСКИХ ЭВДИАЛИТОВ

В. Г. Фекличев

## Общие замечания

Массовые полуколичественные спектральные анализы эвдиалитов разных типов, из разных пород и жил показали, что содержание примесей редких элементов в них весьма разнообразно. Для оценки примесей редких элементов как типоморфного признака в хибинских эвдиалитах было выполнено большое число количественных химических анализов на редкие элементы. Определение примесей мы старались проводить на образцах — представителях различных естественных типов эвдиалитов, для которых выполнялись полные химические анализы. Кроме того отдельные определения делались и на других образцах. Большинство наших определений сделано на образцах из пегматитов, но также из пород и гидротермальных образований. Образцы с эвдиалитом по комплексам распределялись следующим образом: 1. Комплекс хибинитов: 21, 718, 331 — трахитоидный хибинит, 559 — массивный хибинит, 28 — пегматит с энигматитом на контакте трахитоидного хибинита и нефелинового сиенита, 328 — нефелиновый прожилок в хибините, 330 — шлировидный пегматит с энигматитом, 317 — пегматит. 2. Комплекс ийолит-уртитов: 165, 384 ийолит-уртит, 383 — пегматит, 1 апатит-нефелиновая порода, Рас — 7 — полевошпат-эгириновый пегматит (центральная зона). 3. Комплекс рисчорритов поачвумчоррского типа: 550 — Б — микроклин-эгириновый пегматит, 27, 41, 41а — микроклиновый пегматит, 713, 325 — рисчоррит. 4. Комплекс рисчорритов юкспорского типа: 385, X-1000 — пегматит, УГ-0 — пегматоид, 143а — полевошпатовая жила с ринколитом, 201ж, 201п, 201л — пегматит с астрофиллитом, 386 — альбитовый прожилок в рисчоррите, 58 — рисчоррит, 63 — эгирин-полевошпатовый пегматит. 5. Комплекс фойяитов: 92 — пегматит, 87 — шлировидный пегматит, 197 — альбитизированный пегматит, 85, 85ж — полевошпат-эгириновый пегматит, 57 — полевошпат-нефелиновый пегматит, 710 — Б — альбитит в фойяитах, 803 — фойяит на контакте с рисчорритом, 212 — фойяит, 352-Б — полевошпатовый пегматит (центр. зона). 6. Комплекс нефелиновых сиенитов: 77 — нефелиновый среднезернистый сиенит, 199 — шпир эвдиалита в нефелиновом сиените. 7. Содалитовая жила в фойяите (обр. 870-Б): образцы № 352-Б, 870-Б, 710-Б, 550-Б любезно переданы для исследования Л. С. Бородиным.

Ниже будут охарактеризованы особенности распределения в хибинских эвдиалитах Zr, Hf, Nb, Ta, Sr, TR, Be, Ga, Sc, Ba, Li.

Анализы выполнялись в аналитических лабораториях ИМГРЭ. Спектральные на Hf, Be, Sc, в лаборатории спектрального анализа под руководством Н. В. Лизунова (аналитики Л. И. Сердобова, Н. М. Бронина, Р. М. Арапова, Н. С. Бодрягина, С. М. Черногорова); полные химические анализы и отдельные определения  $ZrO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $SrO$ ,  $TR_2O_3$ , Ga — в лаборатории аналитической химии под руководством В. С. Салтыковой (аналитики И. С. Разина, З. Т. Катаева, Н. Г. Шумкова, Г. Е. Черепивская, В. М. Швец, М. В. Кухарчик, М. Р. Петерсон, В. Н. Архангельская, О. Ф. Сазонова, З. А. Родова, А. Ларюкова, Б. И. Волков, В. Мошков, А. А. Манухова, Н. Н. Короткова, М. С. Стрепитеева); определения  $BaO$ ,  $SrO$ ,  $Li_2O$ , а также  $Na_2O$ ,  $K_2O$  и  $CaO$  — в лаборатории физико-химических методов анализа методом фотометрии пламени под руководством Е. А. Фабриковой (аналитики Г. Н. Попова, Д. Н. Уварова, Л. И. Баум, Т. А. Абрамова, Н. Г. Тонolian); расшифровка состава элементов группы TR — в лаборатории рентгеноспектрального анализа под руководством Р. Л. Баринского (аналитики Е. Васильев, М. Ф. Дадыченко, Т. И. Лаврищева).

*Распределение лития.* Литий определялся в эвдиалитах методом фотометрии пламени. Дополнительно в тех же образцах определялись натрий и калий методом фотометрии пламени и весовым химическим анализом. Результаты сведены в табл. 1. Для хибинских эвдиалитов характерно относительное постоянство в содержании

**Таблица 1.** Распределение  $Li_2O$ ,  $K_2O$  и  $Na_2O$  в хибинских эвдиалитах, вес. %

Номер образца	Комплекс пород	$Na_2O$	$K_2O$	$Li_2O^*$
21	Хибиниты	9,75	3,30	0,001
330	"	—	0,47*	0,001
1	Ийолит-уртиты	9,49*	0,78*	0,002
550—6	Рисчорриты поачвумчорского типа	11,24	2,82	0,003
37	То же	9,58	1,63*	0,003
385	Рисчорриты юкспорского типа	—	0,43*	0,001
201ж	То же	8,01	0,85*	0,001
201п	" "	9,45	1,35	0,001
201к	" "	—	—	0,001
386	" "	—	0,69	0,001
197	Фойяиты	7,52*	1,75*	0,003
92	"	11,11*	0,93*	0,001
870	Содалитовая жила	7,47	0,46	0,0017

\* Определено методом фотометрии пламени.

$\text{Li}_2\text{O}$ , порядка 0,001—0,003%. Повышенное содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  характерно для эвдиалитов из рисчорритов поачвумчорского типа (0,003%), в эвдиалитах из хибинитов и фойяитов содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  снижается до 0,001%. Какой-либо зависимости между содержанием  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  в хибинских эвдиалитах не обнаруживается. Можно только сказать, что по приведенным в таблице и другим данным более богатые  $\text{Li}_2\text{O}$  эвдиалиты поачвумчорского типа наиболее обогащены в среднем и  $\text{K}_2\text{O}$  по сравнению с другими хибинскими эвдиалитами.

*Распределение бария.* Барий в виде  $\text{BaO}$  определялся в хибинских эвдиалитах методом фотометрии пламени и химическим анализом (табл. 2). Для эвдиалита из рисчорритов поачвумчорского типа обнаружено наиболее высокое содержание  $\text{BaO}$ . В эвдиалите из рисчорритов юкспорского типа окись бария не обнаружена. Для эвдиалитов из фойяитов, нефелиновых сиенитов и гидротермальных образований в них характерно переменное содержание  $\text{BaO}$ , не превышающее 0,5%  $\text{BaO}$ .

**Таблица 2. Распределение  $\text{BaO}$  в хибинских эвдиалитах**

Номер образца	Комплекс пород	$\text{BaO}$ , вес. %
21	Хибиниты	Нет
559	"	"
28	"	0,09
37	Рисчорриты поачвумчорского типа	0,77*
713	То же	Нет
201ж	Рисчорриты юкспорского типа	Нет*
143а	То же	Нет
УГ—о	" "	0,02
57	Фойяиты	Нет
803	"	0,31
352—Б	"	Нет
212	"	0,19
77	Нефелиновые сиениты	0,5*
870	Содалитовая жила	0,48

\* Определялось методом фотометрии пламени.

*Распределение стронция.* К редким элементам — заместителям кальция в эвдиалите — относятся  $\text{Sr}$  и  $\text{TR}$ .

Если содержание  $\text{TR}_2\text{O}_3$  в хибинских эвдиалитах определялось в каждом полном анализе, о стронции этого сказать нельзя. Во многих (старых) анализах стронций не определялся, в других анализах он определялся вместе с кальцием. В литературе обнаружено пять анализов  $\text{SrO}$  в хибинских эвдиалитах и два анализа его сов-

Таблица 3. Содержание CaO, SrO и TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в хибинских эвдиалитах, вес. %

Номер образца, источник	CaO	SrO	CaO+SrO	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Комплекс пород
21	11,38	1,68	13,06	1,10	Хибиниты
559	13,30	0,45	13,75	Нет	"
28	—	—	12,08	0,29	"
718	9,75	0,74	10,39	0,10	"
Варшал и др., 1967	10,48	0,77	11,25	1,60	"
То же	11,62	0,46	12,08	0,20	Ийолит-уртиты
163	11,87	0,69	12,56	0,30	То же
Рас-7	11,30	0,51	11,81	0,18	" "
550-Б	—	—	12,42	0,20	Рисчорриты поачвум-чоррского типа
37	9,65*	1,58*	11,23	0,38	" "
713	8,75	1,52	10,27	0,12	То же
41	11,58	1,17	12,75	0,32	" "
201п	—	—	11,81	0,45	Рисчорриты юкспорского типа
УГ-о	11,63	0,71	12,34	0,63	" "
Г. А. Аненкова, В. А. Молева, 1963	8,30	0,70	9,00	8,20	То же
143а	10,20	2,32	12,52	2,25	" "
85	—	—	11,19	1,52	Фойяиты
803	9,55	0,55	10,10	1,75	"
57	11,11	0,75	11,86	2,33	"
212	—	—	11,75	2,29	"
352-Б	10,07	0,45	10,52	2,30	"
Е. Е. Костылева, 1929	—	—	10,33	2,95	"
Е. Е. Костылева, 1937	—	—	10,33	2,54	"
Т. А. Бурова, 1936	9,16	1,38	10,54	2,62	"
То же	11,31	0,40	11,71	2,92	"
710-Б	—	—	9,93	1,16	"

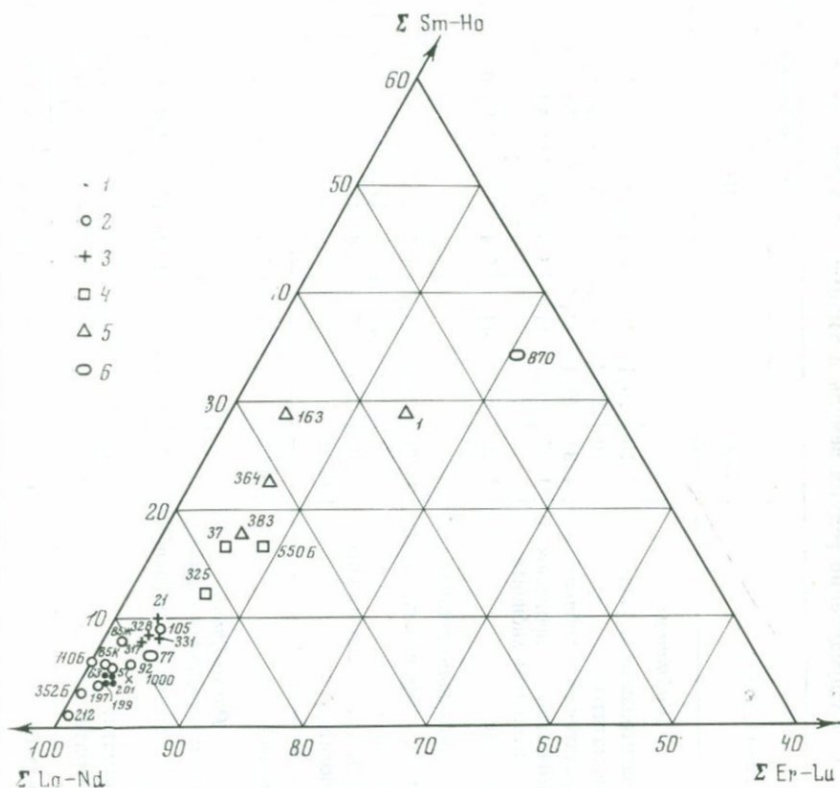
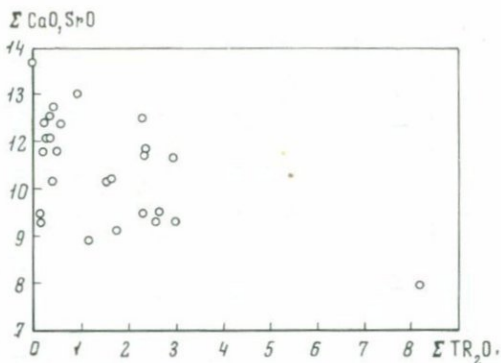
\* Определено методом пламенной фотометрии.

местного определения с CaO. В табл. 3 кроме этих данных включены новые определения SrO и SrO + CaO, а также определения TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в соответствующих образцах.

Незначительное количество данных не позволяет обсуждать распределение Sr в эвдиалитах разной генетической природы.

Приведенные совместно с SrO данные по TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO позволяют сделать вывод об обратной зависимости в содержании CaO + SrO и TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что находится в соответствии с предположением о структурном изоморфизме Ca, Sr и TR в хибинских эвдиалитах (фиг. 1). Значительное отклонение точек, по-видимому, обусловлено тем, что не учтено содержание MnO и зависимость находилась между

Фиг. 1. Зависимость в содержании  $\text{CaO} + \text{SrO}$  и  $\text{TR}_2\text{O}_3$  в Хибинских эвдиалитах



Фиг. 2. Распределение составов РЗЭ эвдиалитов различных комплексов на треугольной диаграмме

1 — юкспорские рихсориты; 2 — фойяиты; 3 — хибиниты; 4 — поачвумчорские рихсориты; 5 — ийолит-уртиты; 6 — другие породы

Таблица 4. Распределение редких земель в хибинских эвдиалитах

Номер образца	Комплекс, порода	Распределение индивидуальных редких земель, в %														
		$\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
	<i>Хибиниты</i>															
21	Трахитоидные хибиниты	1,10	19,1	43,0	5,1	19,1	2,9	0,3	3,4	0,3	2,9	0,3	1,8	0,2	1,3	0,2
317	Пегматиты	1,10	20,3	47,2	5,4	16,2	1,5	0,4	2,3	0,3	2,4	0,7	1,5	0,3	1,2	0,3
331	Трахитоидный хибинит	1,34	22,4	44,7	5,3	15,3	1,5	0,5	3,0	0,3	2,6	0,1	0,1	0,3	1,8	0,3
328	Нефелиновый прожилок в трахитоидном хибините	1,25	21,7	44,7	5,8	16,6	1,5	0,6	2,4	0,4	2,3	0,8	0,8	0,2	1,1	0,4
	Среднее	1,20	20,9	44,9	5,4	16,8	1,9	0,5	2,8	0,3	2,6	0,5	1,0	0,3	1,4	0,3
	<i>Ййолит-уртиты</i>															
1	Апатит-нефелиновая порода	0,29	9,0	23,7	4,7	19,7	6,4	0,9	9,4	0,9	9,4	1,7	6,9	0,9	5,1	1,3
163	Ййолит-уртит	0,30	9,0	35,2	5,5	17,2	7,6	1,4	11,0	0,7	6,9	0,7	3,4	0	1,4	0
383	Пегматит в ййолит-уртите	0,40	15,0	37,5	5,8	17,3	4,6	1,2	5,5	0,6	4,6	1,2	3,5	0,3	2,6	0,3
384	Ййолит-уртит	0,32	13,5	35,4	5,9	16,4	5,9	1,3	7,2	0,4	5,9	1,7	4,2	0,4	1,7	0
	Среднее	0,33	11,6	33,0	5,5	17,7	6,1	1,2	8,3	0,7	6,7	1,3	4,5	0,4	2,7	0,4
	<i>Рисчорриты поачвумчоррского типа</i>															
325	Пойкилитовый нефелиновый сиенит	0,65	18,5	39,8	6,2	17,1	2,0	0,7	3,7	0,6	4,1	1,3	2,7	0,3	2,4	0,6
37	Пегматит	0,38	13,9	39,4	6,1	18,7	4,5	0,8	5,5	0,5	4,2	0,8	2,9	0,3	2,1	0,3
550—Б	Пегматит	0,20	13,2	36,4	6,9	18,6	4,1	0,3	5,2	0,5	5,1	1,0	3,7	0,7	3,6	0,7
	Среднее	0,41	15,2	38,5	6,4	18,1	3,5	0,6	4,8	0,5	4,4	1,0	3,1	0,4	2,7	0,5

Таблица 4 (окончание)

Номер образца	Комплекс, порода	Распределение индивидуальных редких земель, %														
		$\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
	<i>Рисчорриты юкспорского типа</i>															
63	Эгирин-микроклиновый пегматит	2,98	24,2	42,0	4,1	23,2	1,4	0,1	1,1	0,1	1,5	0,2	0,8	0,1	1,1	0,1
199	Рисчоррит	1,47	33,1	38,6	3,4	18,4	1,1	0,1	1,1	0,2	1,6	0,2	1,0	0,2	1,0	0,2
201п	Пегматит	0,45	33,9	47,0	3,4	9,3	1,4	0,2	0,9	0,1	1,2	0,3	1,0	0,1	1,0	0,2
X—1000	Пегматит	2,27	31,2	49,1	3,3	10,1	1,5	0,1	0,9	0,1	1,3	0,2	1,0	0,1	0,9	0,2
	Среднее	1,80	30,6	44,2	3,6	15,3	1,4	0,1	1,0	0,1	1,4	0,2	0,9	0,1	1,0	0,2
	<i>Фойяиты</i>															
197	Альбитизированный пегматит	3,22	33,7	47,9	3,0	9,7	1,4	0,1	1,0	0,1	1,0	0,1	0,9	0,1	0,9	0,1
85	Пегматит в фойяитах-рисчорритах	1,52	29,0	41,0	5,9	14,1	2,4	0,4	2,4	0,4	2,0	0,4	2,0	0	0	0
85к	То же	1,81	30,2	47,2	4,1	11,3	2,1	0,3	1,2	0,1	1,4	0,4	1,0	0	0,7	0
92	Пегматит	2,82	24,3	47,8	4,9	13,9	1,8	0,2	1,5	0,2	1,7	0,5	1,1	0,2	0,2	0,4
77	Среднезернистый нефелиновый сиенит в фойяитах	0,58	32,2	36,9	1,8	18,1	1,0	0,2	2,0	0,2	2,5	0,5	2,0	0,2	0,2	0,4
57	Пегматит нефелиновый	2,33	27,0	48,8	4,6	12,0	1,5	0,2	1,3	0,2	1,6	0,4	1,5	0,2	0,2	0
352	Пегматит	2,30	29,8	52,7	3,7	9,8	1,1	0,2	0,7	0	1,9	0,2	0,5	0	0	0
105	Пегматоид в фойяитах	2,50	24,5	44,2	5,1	13,1	2,5	0,3	2,1	0,3	2,8	0,7	2,0	0,3	1,8	0,3
212	Фойяит	2,29	36,4	47,7	3,1	11,0	0,5	0	0	0	1,6	0	1,0	0	0,5	0
710—Б	Альбитит в фойяитах	1,16	32,4	48,1	4,0	9,5	1,6	0,4	2,4	0	1,6	0	0	0	0	0
870—Б	Содалитовые жилы	0,80	7,3	22,3	2,7	12,7	6,9	0,8	12,3	1,2	10,4	2,3	8,5	1,2	9,3	1,9
	Среднее, кроме 870—Б и 77	2,22	29,7	47,3	4,3	11,6	1,7	0,2	1,5	0,1	1,7	0,3	1,1	0,1	0,5	0,1

весовыми процентами окислов, а не атомными количествами в формуле.

*Распределение редких земель.* Результаты анализа  $\Sigma TR_2O_3$  и индивидуальные РЗЭ в различных породах представлены в табл. 4.

Известна одна значительная работа, посвященная изучению распределения РЗЭ в эвдиалитах Хибинского массива (Варшал и др., 1967). Кроме этого было выполнено еще два анализа РЗЭ в хибинских эвдиалитах (Протопопов, 1941; Дорфман, 1962). В работе Г. М. Варшал и др. на основании расшифровок РЗЭ для 17 образцов делаются следующие выводы:

«Как по составу, так и по абсолютному содержанию РЗЭ минералы группы эвдиалита-эвколита из пегматитов и жильных образований Хибин точно разделяются на две группы....»

Первая группа характеризуется невысоким суммарным содержанием РЗЭ (не более 0,5%) и отношением церия к иттрию, приблизительно равным или меньшим единицы. Сюда относятся образцы из пегматитовых образований в апатит-нефелиновых породах..., в массивных урритах... и полевошпатовых ийолитах...

Ко второй группе мы относим минералы с более высоким суммарным содержанием РЗЭ (от 0,5 до 4,5%) и существенным преобладанием церия над иттрием. К этой группе относятся образцы из пегматитов и жильных образований в рисчорритах..., трахитоидных хибинитах,... умптекитах... и сланцах в экзоконтакте массива...».

Нами для анализа суммы РЗЭ и для расшифровки рентгено-спектральным методом их состава были подобраны образцы, характеризующие все комплексы пород. Всего было выполнено около тридцати определений суммы  $TR_2O_3$  и расшифровок состава РЗЭ (см. табл. 4).

По содержанию и процентному соотношению лантаноидов хибинские эвдиалиты весьма разнообразны. Но при этом в пределах каждой генетической группы наблюдается большее однообразие.

В составе индивидуальных РЗЭ также четко выражено однообразие в пределах каждой генетической группы при большем разнообразии для всех хибинских эвдиалитов в целом.

Обработка анализов по методике Л. С. Бородина и Д. А. Минеева (Минеев, 1965) с нанесением на треугольную диаграмму позволила вскрыть закономерное группирование составов РЗЭ для эвдиалитов однотипного генезиса с последовательной сменой одной группировки другой (фиг. 2). Четко выражено постепенное уменьшение редких земель цериевого конца лантаноидного ряда с увеличением редких земель иттриевого конца лантаноидного ряда в направлении: фойяиты-рисчорриты юкспорского типа, хибиниты, рисчорриты поачвумчорского типа, ийолит-уртиты, апатит-нефелиновая порода, гидротермальные содалитовые жилы.

*Распределение Nb, Ta, Hf.* К редким элементам — заместителям циркония в эвдиалите — относятся Nb, Ta и Hf. Их содержание, кроме Hf, определялось химическим методом, содержание последнего определялось количественным спектральным анализом.

До этого в хибинских эвдиалитах наиболее детально изучалось распределение  $Nb_2O_5$  Л. С. Бородиным (1954). Результаты распределения  $Nb_2O_5$  в эвдиалитах из различных комплексов пород согласно его данным представлены в табл. 5.

**Таблица 5. Распределение  $Nb_2O_5$  в эвдиалитах жильных пород Хибинского массива**

Разновидность минерала	Геологическая характеристика	Содержание, вес. %
Эвколит	Пегматиты из зоны фойяитов	1—2
Эвдиалит	Пегматиты из зоны рисчорритов	1,3—1,7
То же	Пегматиты из зоны хибинитов	0,6—0,9
" "	Пегматиты из зоны ийолит-уртитов	0,2
" "	Апатито-нефелиновая порода	0,34

Наши данные по распределению  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  и  $HfO_2$  вместе с данными по содержанию  $ZrO_2$  в хибинских эвдиалитах из различных комплексов пород представлены в табл. 6. Из нее следует, что содержание  $HfO_2$  приблизительно постоянно в эвдиалитах из всех комплексов пород. Закономерности в распределении  $Nb_2O_5$  те же, которые были ранее получены Л. С. Бородиным — повышенное его содержание в эвдиалитах из фойяитов, в рисчорритах юкспорского типа и самое низкое содержание в эвдиалитах из ийолит-уртитов. Очень высокое содержание  $Nb_2O_5$  в эвколите из содалитовой жилы (3,68%). Повышенные содержания  $Ta_2O_5$  наблюдались в пегматитах из рисчорритов юкспорского типа и фойяитов. Аномально высокое содержание  $Ta_2O_5$  (1,61%) обнаружено в эвдиалите из альбитов в фойяитах. Показательно, что в распределении  $Nb_2O_5$  группировки эвдиалитов из разных комплексов сменяются аналогично таковым в распределении составов РЗЭ.

*Распределение бериллия.* Бериллий определялся количественным спектральным анализом. Данные табл. 7 показывают, что средние содержания Be по типам пород в хибинских эвдиалитах колеблются в широких пределах (0,0001—0,011%). Наиболее низкие содержания (0,0001%) характерны для эвдиалитов из хибинитов и ийолит-уртитов, наиболее высокие — для эвдиалитов из содалитовой жилы в фойяитах (0,011%) и рисчорритов юкспорского типа (0,0031%).

*Распределение галлия.* Галлий определялся количественным спектральным анализом. Данные табл. 7 указывают на относительно постоянное содержание галлия в хибинских эвдиалитах, в среднем по комплексам пород оно составляет 0,0002—0,0008%. Повышенные содержания Ga характерны для эвдиалитов из рисчорритов поачвумчоррского типа (0,0006%), фойяитов (0,0008%) и содалитовых жил в фойяитах (0,0007%).

Т а б л и ц а 6. Распределение Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HfO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> в хибинских эвдиалитах, вес. %

Номер образца	Комплекс пород	ZrO <sub>2</sub>	NbO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
21	Хибиниты	13,28	0,33	0,84	0,066
317	"	14,15	—	0,96	—
559	"	8,12	—	0,10	Нет
331	"	14,25	—	0,80	—
718	"	12,20	—	Следы	—
328	"	13,18	—	0,82	—
28	"	12,47	—	0,39	Не обн.
1	Ийолит-уртиты	13,18	—	0,17	0,022
Рас-1	"	15,25	—	0,12	—
163	"	9,10	—	0,08	0,02
41	Рисчорриты поачвумчоррского типа	12,71	—	0,50	Нет
37	То же	13,18	0,28	0,52	0,025
550-Б	" "	12,04	0,17	0,54	—
713	" "	10,47	—	0,90	—
63	Рисчорриты Юкспорского типа	—	—	2,38	0,095
201ж	То же	12,60	0,24	2,09	0,045
УГ-о	" "	10,82	—	0,35	0,01
201п	" "	12,21	0,17	2,03	Нет
X-1000	" "	—	—	1,98	1,027
143а	" "	12,32	—	2,45	0,07
85ж	Фойяиты	11,84	0,17	2,20	Нет
92	"	13,76	0,34	1,33	0,0018
57	"	11,99	0,18	2,22	Нет
352-Б	"	13,49	0,22	1,63	0,75
803	"	11,44	—	1,80	Нет
197	"	13,50	0,28	2,13	0,10
212	"	12,43	—	0,84	Не обн.
710-Б	"	11,62	0,22	1,43	1,61
77	Нефелиновые сиениты	12,47	0,21	0,32	Не обн.
199	То же	13,38	—	1,26	0,020
870	Содалитовая жила	10,99	—	3,68	—

Сопоставление содержания Ga и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в хибинских эвдиалитах по нашим данным (табл. 8) не обнаружило четкой зависимости в их содержании. Это обусловлено тем, что и Ga и Al замещают в структуре эвдиалита другие катионы (Zr или Si), а соотношение между Al и Ga в минералообразующей среде, по-видимому, были разными при образовании эвдиалитов в разных породах.

*Распределение скандия.* Скандий определялся методом количественного спектрального анализа. По данным табл. 7 средние содержания Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по типам пород в эвдиалитах колеблются в широких пределах от 0,001 до 0,02%. Наиболее высокие содержания 0,02% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдаются в эвдиалитах из гидротермальных образований в фойяитах (содалитовые жилы, альбититы), затем следуют сами фойяиты (0,011% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и рисчорриты поачвумчоррского типа (0,008% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Наиболее низкое среднее содержание Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается в эвдиалитах из ийолит-уртитов (0,001%).

Т а б л и ц а 7. Содержание Be, Ga и Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в Хибинских эвдиалитах, вес. %

Номер образца	Комплекс пород	Be	Ga	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
21	Хибиниты	0,0001	0,0003	0,002
317	"	≤0,0001	0,0003	0,002
331	"	≤0,0001	0,0003	0,004
328	"	≤0,0001	0,0008	0,005
Среднее		≤0,0001	0,0004	0,003
1	Ийолит—уртиты	0,0001	0,0004	0,0004
163	"	0,0001	0,0004	0,0005
383	"	0,0001	Не опр.	0,0020
384	"	0,0001	То же	0,0010
Среднее		0,0001	0,0004	0,0010
41	Рисчорриты поачвумчоррского типа	0,00042	Не опр.	≤0,020
41а	То же	0,00050	То же	Не опр.
325	" "	≤0,00010	0,0009	0,003
37	" "	0,00032	0,0003	0,001
550—Б	" "	0,00096	0,0005	0,012
Среднее		0,00046	0,0006	0,008
201ж	Рисчорриты юкспорского типа	0,00010	0,0002	0,0035
201п	То же	0,00120	0,0003	0,0040
X—1000	" "	0,00046	Не опр.	Нет
385	" "	0,00035	То же	Не опр.
58	" "	0,01000	"	То же
Среднее		0,00242	0,0002	0,0037
85ж	Фойяиты	0,00034	Нет	0,018
85к	"	0,00010	Не опр.	0,015
92	"	0,00010	0,0009	0,004
57	"	0,00047	0,0007	0,007
352	"	0,00400	Не опр.	Не опр.
197	"	0,00081	0,00045	0,0045
87	"	0,00039	Не опр.	0,017
Среднее		0,00089	0,0008	0,011
77	Нефелиновый сиенит	0,00037	0,00025	0,0005
870—Б	Содалитовая жила	≤0,011	0,0007	0,02
710—Б	Альбитит в фойяитах	0,0008	0,0003	0,02

Т а б л и ц а 8. Содержание Ga и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в хибинских эвдиалитах (вес. %)

Номер образца	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ga	Номер образца	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ga
21	0,63	0,0003	85/60	2,89	Нет
163	2,09	0,0004	710—Б	2,72	0,0003
550—Б	1,87	0,0005	201/60	2,60	0,0003
57	2,38	0,0007	870—Б	1,82	0,0007

Другие элементы-примеси. Необходимо отметить обнаружение в эвдиалите из мелкозернистых хибинитов г. Айкуайвентчорр (обр. 206) — 0,004%  $V_2O_5$  и эвколите из пегматита в рисчорритах г. Эвеслогчорр (обр. 61) — 0,028% Sn.

**Типоморфизм эвдиалитов  
в распределении редких элементов  
и последовательность смены комплексов в содержании  
редких элементов в эвдиалитах**

Обобщая и анализируя все материалы по распределению редких элементов в хибинских эвдиалитах, мы приходим к выводу, что одни из редких элементов распределены незакономерно, испытывая значительные колебания о своем содержании в пределах каждого комплекса пород ( $Ta_2O_5$ ), другие элементы распределены более или менее постоянно во всех эвдиалитах ( $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $SrO$ ). Но можно выделить и такие элементы, которые, изменяя свое содержание на 1—3 порядка, распределены в пределах каждого комплекса более постоянно, а от комплекса к комплексу значительно меняют свои средние содержания в каждом комплексе (табл. 9).

**Т а б л и ц а 9.** Средние содержания редких элементов в хибинских эвдиалитах

Комплекс пород	$Li_2O$	BaO	$TR_2O_3$	$TR_Y/TR_{Ce}$	$Nb_2O_5$	Be	Ga	$Sc_2O_3$
Хибиниты	0,001	0,03	0,62	0,069	0,59	0,0001	0,0004	0,003
Йолит-уртиты	0,002	He опр.	0,23	0,260	0,12	0,0001	0,0004	0,001
Рисчорриты поачвумчорско- го типа	0,003	0,38	0,25	0,145	0,61	0,00046	0,0006	0,008
Рисчорриты юкспорского типа	0,001	0,01	2,88	0,041	1,78	0,00242	0,0002	0,0037
Фойяиты	0,002	0,12	2,24	0,041	1,76	0,00089	0,0008	0,011
Вес информации	3,5	3	6	5	5,5	5	3	4

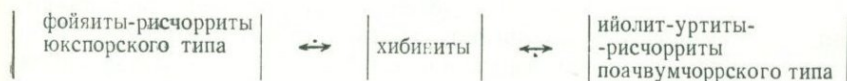
Особенно отчетливо это проявляется в содержании таких компонентов, как  $TR_2O_3$ ,  $TR_Y/TR_{Ce}$  и  $Nb_2O_5$ . Последние компоненты определялись в значительном числе образцов, и материал по их распределению с наибольшей вероятностью приближается к истинным значениям.

В табл. 9 указан вес информации по содержанию редких элементов в эвдиалитах, который мы оценивали по среднему числу анализов определенного компонента, послуживших для расчета среднего значения, помещенного в табл. 9. Так, среднее содержание Be в эвдиалитах комплекса хибинитов получено по четырем анализам

(см. табл. 7), ийолит-уртитов — по четырем, рисчорритов поачвумчоррского типа — по пяти, рисчорритов юкспорского типа — по пяти, фойяитов — по семи. Среднее значение анализов для одного комплекса на Ве равно 5. Это и есть вес информации по содержанию Ве.

Анализируя материалы таблиц с учетом веса информации, мы приходим к следующим основным выводам по содержанию редких элементов (Li, Ba, TR, TR<sub>Y</sub>/TR<sub>Сe</sub>, Nb, Ве, Ga, Sc) в эвдиалитах Хибин:

- 1) комплексы ийолит-уртитов и рисчорритов поачвумчоррского типа близки друг к другу по содержанию редких элементов;
- 2) комплексы рисчорритов юкспорского типа и фойяитов также близки друг к другу по содержанию редких элементов;
- 3) максимально различаются по содержанию редких элементов эвдиалиты из следующих групп комплексов: а) хибиниты, б) ийолит-уртиты-рисчорриты поачвумчоррского типа, в) фойяиты-рисчорриты юкспорского типа.
- 4) хибиниты занимают срединное положение между ийолит-уртитами-рисчорритами поачвумчоррского типа и фойяитами-рисчорритами юкспорского типа по содержанию редких элементов в их эвдиалитах, последовательность чередования этих комплексов без учета направления увеличения значений содержаний можно представить так



Для хибинских эвдиалитов из определенных комплексов можно считать типоморфным повышенное или пониженное содержание некоторых редких элементов (табл. 10).

**Таблица 10. Типоморфизм в содержании редких элементов в хибинских эвдиалитах**

Группа	Комплекс	Типоморфный признак
I	Ийолит-уртиты Рисчорриты поачвумчоррского типа	Минимальное содержание TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , максимальная иттриевость редких земель
II	Хибиниты	Минимальное содержание Ве
III	Фойяиты, рисчорриты юкспорского типа	Максимальное содержание TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ве, минимальная иттриевость редких земель

- Аненкова Г. А., Молева В. А. О редкоземельном эвколите из Хибин. — Труды Мин. музея АН СССР им. А. Е. Ферсмана, 1963, вып. 14.
- Бородин Л. С. Распространение ниобия в Хибинском массиве и особенности его концентрации в минералах щелочных пород и пегматитов. 1954. Диссертация на соискание степени кандидата г.-м. наук.
- Бурова Т. А. Ниобий в Хибинских и Ловозерских минералах (титано-цирконосилкатах). В кн. «Материалы к геохимии Хибинских тундр», вып. 2. Изд-во АН СССР, 1936.
- Варшал Г. М., Боруцкий Б. Е., Соколова М. Н., Шлюкова З. В. О редких землях в минералах группы эвдиалита — эвколита Хибинского массива. — В сб. «Методы химического анализа и химический состав минералов». Изд-во «Наука», 1967.
- Дорфман М. Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уртитях горы Юкспор Хибинского массива. Изд-во АН СССР, 1962.
- Костылева Е. Е. Изоморфный эвдиалит-эвколитовый ряд из Хибинских и Ловозерских тундр. — Труды Мин. музея АН СССР им. А. Е. Ферсмана, 1929, т. 3.
- Костылева Е. Е. Эвдиалит и эвколит. В кн. «Минералы Хибинских и Ловозерских тундр». М.— Л., 1937.
- Минеев Д. А. Исследование свойств и возможностей тройной диаграммы,  $\Sigma\text{Ce} - \Sigma\text{Y}_1 - \Sigma\text{Y}_2$ . — Геохимия, 1965, № 12.
- Протопопов В. Н. Рентгеноспектральное определение редких земель в некоторых минералах и породах Кольского полуострова. — Зап. Всес. Минер. об-ва, 1941, ч. 70, № 2.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В Zr-СОДЕРЖАЩИХ ПИРОХЛОРАХ И ГАТЧЕТТОЛИТАХ С ПОМОЩЬЮ МИКРОАНАЛИЗАТОРА

*С. И. Лебедева, В. П. Быков, Л. С. Дубакина,  
К. В. Юркина*

Проблема исследования форм нахождения элементов-примесей в минералах всегда являлась в минералогии одной из сложных и важных как в теоретическом, так и в практическом отношениях. Успешное применение в последние годы электронно-рентгеновского микроанализатора дает возможность не только характеризовать состав минеральных микровключений непосредственно в шлифах в диагностических целях, но и судить о форме нахождения различных элементов-примесей, а также их распределении в пределах минералов-носителей.

Использованию микрозонда для определения форм нахождения элементов-примесей посвящено пока небольшое количество работ (Van der Veen, 1963; Carlett, Smith, 1965; Косяк, 1965; Зуев и др., 1966; Доломанова и др., 1966; Naapala, Siivola, 1967; Vorma, Siivola, 1967; Шарк и др., 1967; Лебедева, Беляева и др., 1968; Максимюк, Лебедева и др., 1968).

Пирохлоры и гатчеттолиты с повышенными содержаниями циркония ( $ZrO_2 \sim$  от 6 до 30%) в последнее время все чаще устанавливаются минералогами (с помощью химических анализов) в карбонатитовых массивах Вуориярви, Ковдора и Арбарастаха. Такая значительная примесь циркония до сих пор рассматривалась как изоморфная.

В настоящей статье приводятся данные качественного и количественного анализов цирконийсодержащих пирохлоров и гатчеттолитов, проведенных для исследования состава и формы нахождения элементов-примесей (в первую очередь циркония) на микроанализаторе JXA—3A фирмы JEOL (Япония); отработка методики количественного анализа для минералов группы пирохлора производилась на синтетическом пирохлоре и кристаллическом гомогенном природном пирохлоре из Вишневых гор (табл. 1).

Образцы для исследования химически проанализированных цирконийсодержащих пирохлоров и гатчеттолитов из карбонатитовых массивов Кольского полуострова и Якутии были нам любезно предоставлены в виде дробленых фракций (остатки после отборки на химический анализ) Ю. Л. Капустиным и А. Г. Жабиным. Из отобранных под бинокулярном зерен минералов размером 0,25 мм были изготовлены полированные брикеты, которые затем тщательно изучались под микроскопом в отраженном свете с большими увеличениями для контроля за чистотой отборки и проверки их однород-

**Таблица 1. Сопоставление полного химического и микрорентгеноспектрального анализов кристаллического пирохлора из Вишневых гор**

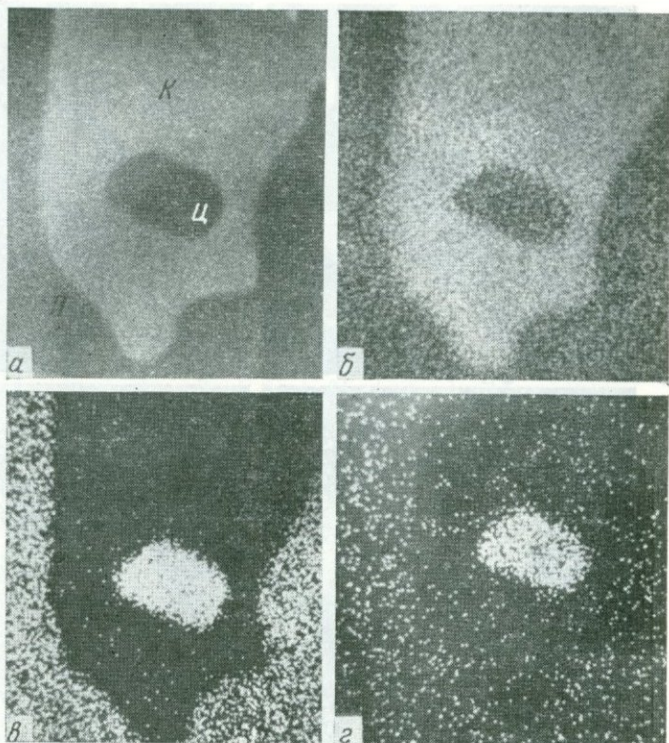
Компоненты	Данные химического анализа*, вес. %	Данные микрорентгеноспектрального анализа в шлифе (пересчитано на окислы), вес %
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	71,45	69,5
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,50	0,18
CaC	14,57	14,74
Na <sub>2</sub> O	6,93	—
TiO <sub>2</sub>	0,65	1,87
Аналитик	М. В. Кухарчик	К. В. Юркина

\* TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—0,78; U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>—0,02; F—3,05; Сумма 99,63.

ности. В результате во всех исследованных образцах цирконийсодержащих пирохлоров и гатчеттолитов были обнаружены мельчайшие (размером от сотых до тысячных долей *мм*) микровключения посторонних минералов, которые по ряду признаков (морфологические формы выделений, микротвердость и парагенезис) были предварительно определены как апатит, кальцит и бадделит.

Для дальнейших исследований с помощью электронно-рентгеновского микроанализатора были взяты четыре образца. Качественный состав микровключений в пирохлорах и гатчеттолитах устанавливали на микроанализаторе путем сканирования электронным зондом поверхности зерен в полированных брикетах. Поскольку исследуемые минералы являются непроводниками электричества, перед анализом на полированную поверхность брикета в вакууме напыляли тонкую пленку угля. Серия растровых картин (снимков), полученных в поглощенных электронах, а также в характеристическом рентгеновском излучении циркония, ниобия, кальция и фосфора, наглядно подтвердила наличие в цирконий-содержащих пирохлорах и гатчеттолитах различных по составу микровключений минералов: в гатчеттолите из Ковдора присутствуют микровключения кальцита и цирконолита? (фиг. 1), в гатчеттолите из Вуориярви установлены микровключения бадделита и апатита (фиг. 2); в пирохлорах из Арбарастаха (обр. 1 и 2) подтверждено обилие микровключений бадделита. Состав микровключений собственно циркониевых минералов определен на микроанализаторе количественным методом и приведен в табл. 2.

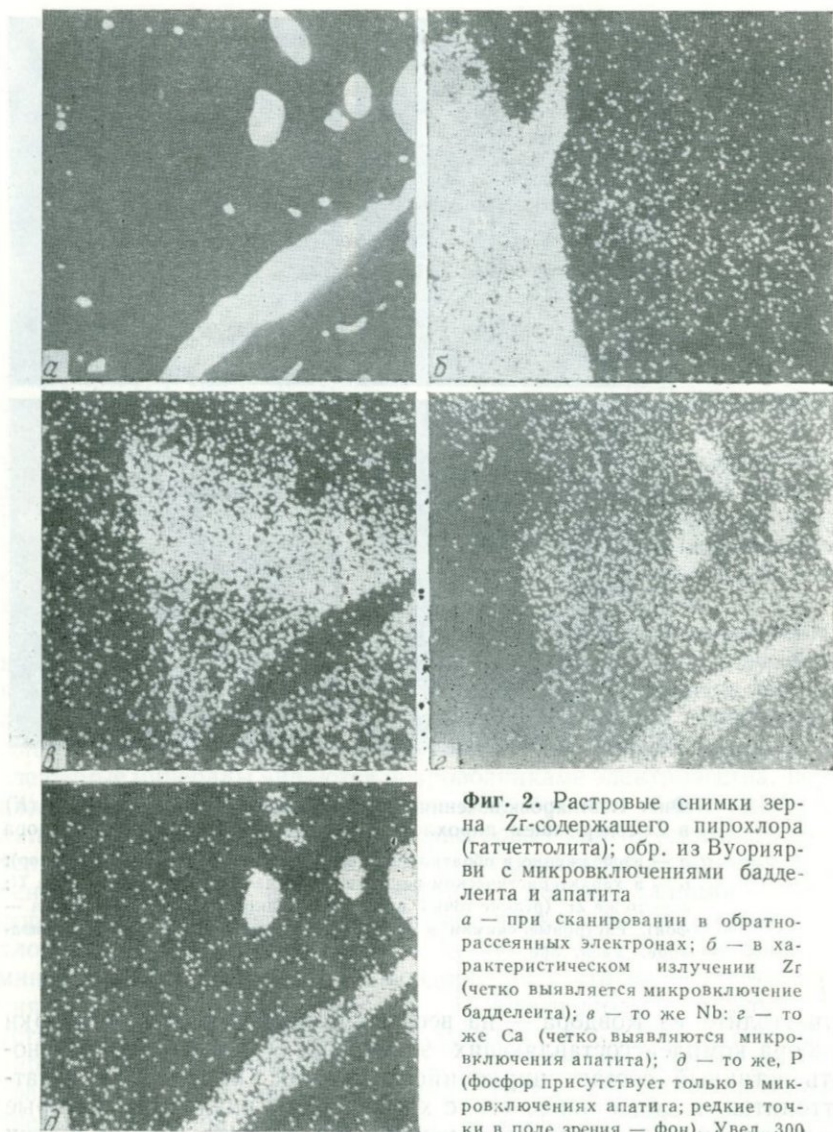
В связи с тем, что во всех исследованных образцах было установлено присутствие мельчайших микровключений собственных минералов циркония, необходимо было выяснить, какое же количество циркония связано непосредственно с самой матрицей пирохлоров и гатчеттолитов. Для этого был проведен количественный микрорентгеноспектральный анализ в различных точках матрицы образцов, главным образом на цирконий, ниобий, тантал, титан и кальций (см. табл. 2), а в одном из образцов — цирконийсодержащем



**Фиг. 1.** Микровключения цирконолита? (Ц) и кальцита (К) в Zr-содержащем пирохлоре (гатчеттолите), обр. из Ковдора  
 а — изображение в обратно-рассеянных электронах («п» — пирохлор);  
 б — в характеристическом рентгеновском излучении Са; в — то же Ti;  
 г — то же Zr (редкие точки в пределах микровключения кальцита — фон). Растровые снимки в электронно-рентгеновском микроанализаторе. Увел. 300

гатчеттолите из Ковдора — на весь доступный для данной марки прибора комплекссоставляющих элементов. Это позволило установить истинный состав цирконийсодержащих пирохлоров и гатчеттолитов и сопоставить его с химическими анализами, которые в данном случае оказались искаженными за счет обилия в этих минералах механической примеси — минеральных микровключений, размером от сотых до тысячных долей миллиметра (см. табл. 2).

Количественный микроанализ проводился при напряжении  $U = 20$  кв. Аналитическими линиями являлись  $K_{\alpha_1}$  — линии при определении содержаний Ti, Fe, Ca, Ta и  $L_{\alpha_1}$  — линии при определении содержаний Zr и Nb. Эталонами на цирконий, титан, ниобий, тантал и железо служили чистые металлы, а на кальций и уран — природные минералы известного состава флюорит и ураноторит.



**Фиг. 2.** Растровые снимки зерна Zr-содержащего пирохлора (гатчеттолита); обр. из Вуориярви с микровключениями бадделита и апатита

*a* — при сканировании в обратнорассеянных электронах; *b* — в характеристическом излучении Zr (четко выявляется микровключение бадделита); *в* — то же Nb; *г* — то же Ca (четко выявляются микровключения апатита); *д* — то же, P (фосфор присутствует только в микровключениях апатита; редкие точки в поле зрения — фон). Увел. 300

Таблица 2. Сравнительная характеристика состава цирконийсодержащих пирохлоров и гатчеттолитов из карбонатитов различных массивов

Компоненты, вес. %	Гатчеттолит				Пирохлор. Арбастах		
	Ковдор		Вуориярви		обр. 1		обр. 2
	Химический анализ*	Микрозондирование**	Химический анализ	Микрозондирование	Химический анализ	Микрозондирование	Микрозондирование
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	44,34	45,8—57,2	32,50	36,3	27,92	53,7	55,9
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8,05	4,4—11,1	9,30	11,3	0,42	5,9	—
TiO <sub>2</sub>	7,44	5,8—19,3	9,00	10,0	0,62	0,8	—
ZrO <sub>2</sub>	6,09	1,1	10,95	3,0	30,46	3,0	2,7
CaO	10,74	14,7—16,2	8,99	11,3	7,68	14,1	—
UO <sub>3</sub>	6,75	5,3—8,3	15,00	21,0	—	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,00	0,9—1,9	2,01	2,1	—	—	—
ThO <sub>2</sub>	3,48	Не обн.	—	—	—	—	—
Аналитик	М. Е. Казакова	К. В. Юркина	А. В. Быкова	Л. С. Дубакина	Г. Е. Черепивская	Л. С. Дубакина	
Автор	Ю. Л. Капустин, 1971		Ю. Л. Капустин, 1971		А. Г. Жабин		
Микровключения минералов***	Цирконолит (?): CaO=10,7; TiO <sub>2</sub> =13,5; ZrO <sub>2</sub> =23,0; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =7,4; ThO <sub>2</sub> ~23%		Бадделлит, апатит		Бадделлит: ZrO <sub>2</sub> =99,6; Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =1,0; Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =0,4%		Бадделлит

\* H<sub>2</sub>O—4,40; F—1,41; O—F—0,58; сумма—99,57.

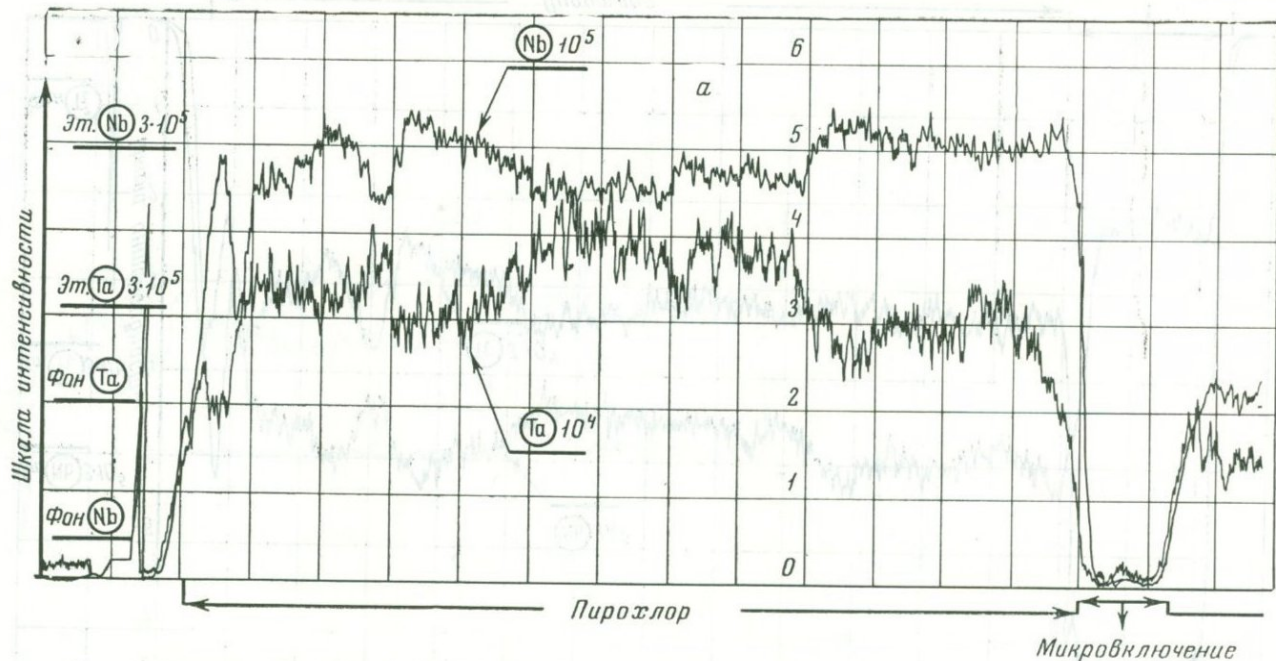
\*\* Приводятся крайние значения, полученные в пределах матрицы в различных точках, а также по профилю.

\*\*\* Данные микрозондирования.

Расчет концентраций проводился вариантом метода теоретических поправок, разработанного И. Б. Боровским и В. И. Рьдником, с использованием способа гипотетического состава. Учитывались поправки только на «атомный номер» и «на поглощение».

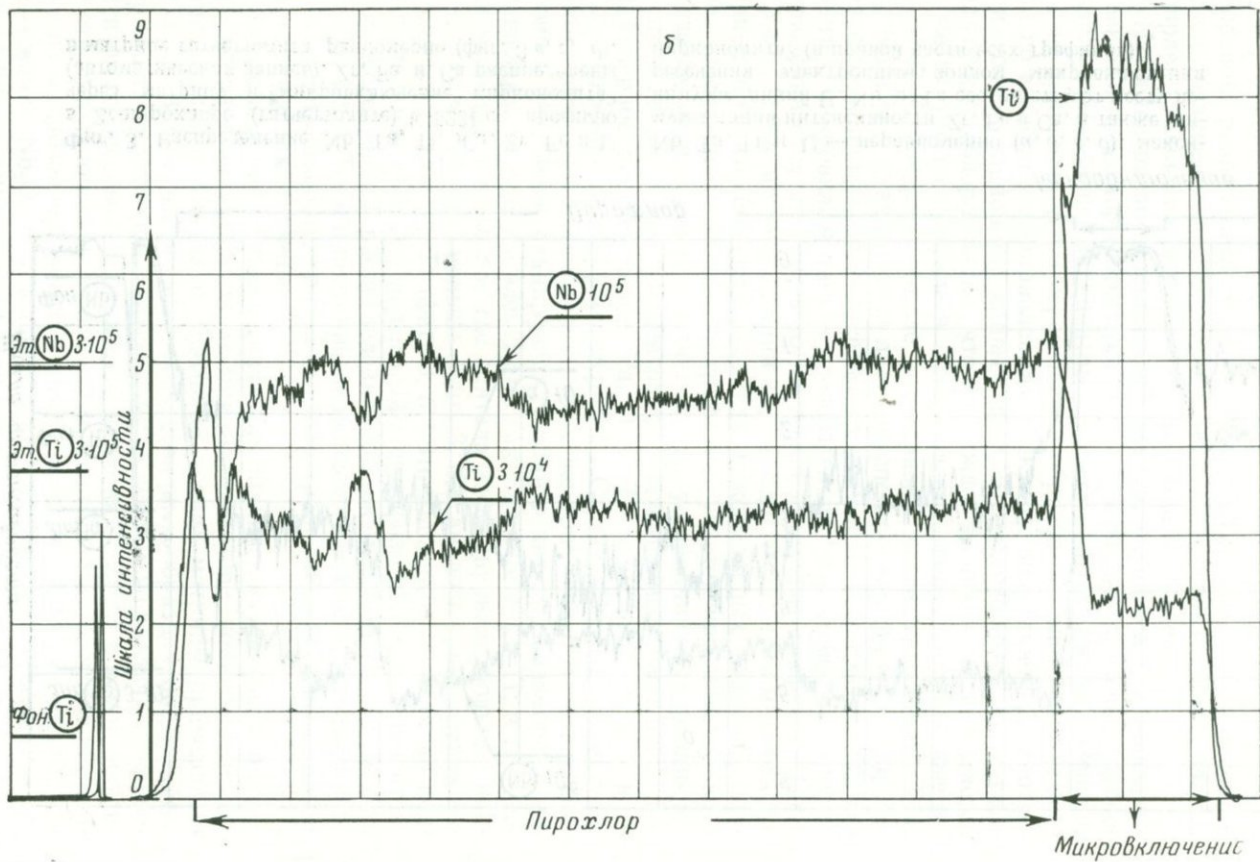
Изучение распределения компонентов, входящих как непосредственно в пироклор (гатчеттолит), так и в микровключения, проводилось путем записи «концентрационных» кривых (линий интенсивности) при синхронном перемещении образца под электронным зондом по выбранным направлениям. Так, при визуальном рассмотрении концентрационных кривых (фиг. 3), полученных для гатчеттолита из Ковдора, видно, что на каждой из них четко выявляется то место, где на профиле в шлифе располагается микровключение Са-Zr-Ti-Fe-минерала (везде — в правой части графиков). Так, Ta, Nb и U — сканирующие линии на спектрограммах (фиг. 3, а, в, д) резко отклонились вниз до фоновых значений (в том месте, где находится микровключение) — следовательно, эти элементы в микровключении отсутствуют; в то же время на других графиках (фиг. 3, б, в, г, д) сканирующие линии Zr, Fe, Са и Ti над этим микровключением по интенсивности достигли максимальных значений. Далее, рассматривая на тех же графиках участок профиля только в пределах матрицы самого гатчеттолита, устанавливается различное распределение в нем концентраций фиксируемых элементов: неравномерное распределение Ta, Nb, Ti и U (фиг. 3, а, б, в, д) и относительно более равномерное — Са, Zr, Fe (фиг. 3, в, г, д). Кроме того, при рассмотрении этих же графиков отмечается синхронное поведение сканирующих линий таких пар, изоморфно замещающих друг друга элементов, как Ta и Nb, Nb и Ti; в тех местах матрицы пироклора, где тантала зафиксировано больше, ниобия, соответственно, меньше (фиг. 3, а); аналогичная картина наблюдается и для Nb-Ti (фиг. 3, б). Это лишний раз наглядно подтверждает известный изовалентный изоморфизм пар этих элементов. При исследовании распределения содержаний четырех элементов (Zr, Ti, Nb и Ta) в цирконийсодержащем гатчеттолите из Вуориярви концентрационные кривые показали равномерное их распределение в пределах матрицы.

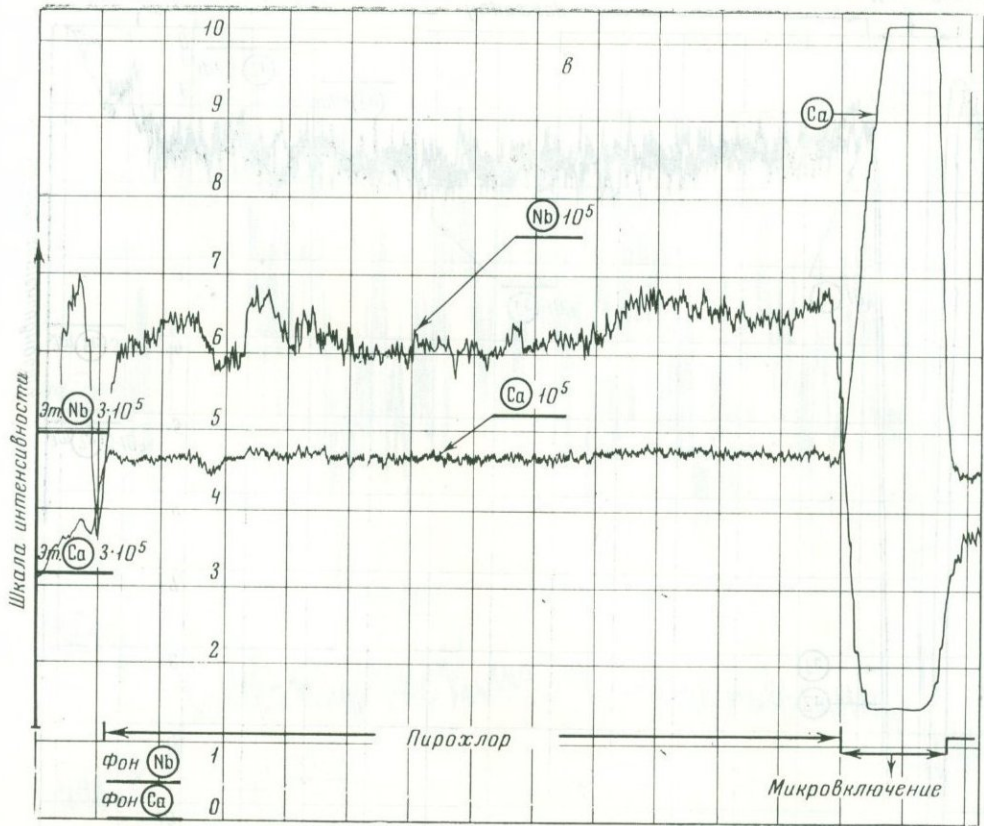
Сопоставление данных химических анализов изучаемых образцов пироклора с полученными на микроанализаторе количественными определениями состава в отдельных точках матрицы приведено в табл. 2. Видно, что во всех исследованных образцах цирконийсодержащих пироклоров и гатчеттолитов, взятых из различных карбонатитовых массивов, содержание циркония ( $ZrO_2$ ) в самой матрице относительно невелико и не превышает 2—3%. Сопоставляя данные по микронзондированию и химических анализов, мы видим, что содержание  $Nb_2O_5$  в отдельных участках матрицы увеличено по сравнению с химическими данными до 57,2%,  $Ta_2O_5$  ~ до 11%,  $TiO_2$  — до 19,3% и т. д. Так например, резкое несоответствие с данными химических анализов присуще элементам-примесям для гатчеттолита из Ковдора: циркония — с помощью микроанализатора



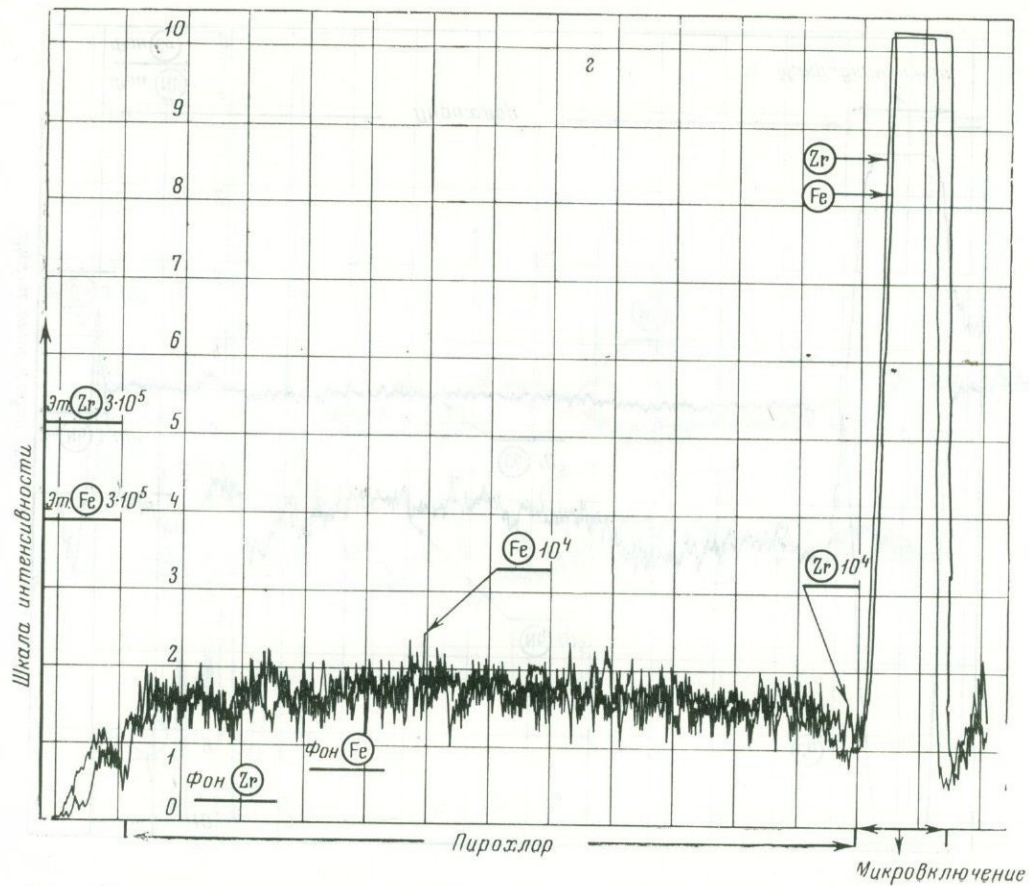
Фиг. 3. Распределение Nb, Ta, Ti, Ca, Zr, Fe и U в Zr-пироксворе (гатчетголите) К-523 по профилю через матрицу и микровключение цирконолита (автоматическая запись). Zr, Fe и Ca распределены в матрице гатчетголита равномерно (фиг. 3 в, г, д).

Nb, Ta, Ti и U — неравномерно (а, б, в, д); максимумы линий интенсивности Zr, Fe и Ca, а также минимумы линий U, Nb и Ta соответствуют месту пересечения электронным зондом микровключения цирконолита (в правой части всех графиков)





Фиг. 3. (Продолжение)



Фиг. 3. (Продолжение)



обнаружено всего 1,1%  $ZrO_2$  (вместо 6,09 по химическому анализу), алюминия — вместо 1,54% установлено 0,4%  $Al_2O_3$ ; тория — вместо 3,48%, установленного химически, в матрице гатчеттолита не обнаружено совсем. Очевидно, в данном образце эти элементы в основном связаны не с гатчеттолитом, а с микровключениями, в составе которых нами и установлены цирконий и торий в значительных количествах ( $ZrO_2 = 23,0\%$ ,  $ThO_2 \approx 23\%$ , см. табл. 2). В пирохлоре (обр. 1) резкие несоответствия с химическими анализами обнаруживаются в содержаниях ниобия, тантала и циркония (табл. 2).

Таким образом, полученные с помощью микроанализатора количественные и качественные данные при исследовании метамиктных цирконийсодержащих пирохлоров и гатчеттолитов из карбонатитов Ковдора, Вуориярви и Арбарастаха позволяют сделать следующие выводы:

1. Исследованные образцы «Zr-пирохлоров» и «Zr-гатчеттолитов» являются гетерогенными смесями, состоящими из двух фаз: пирохлора или гатчеттолита (основная матрица) с содержаниями изоморфного циркония  $ZrO_2 \approx 1-3\%$  и собственных минералов циркония (либо бадделеита, либо минерала типа цирконолита?), находящихся в виде мельчайших микровключений.

2. Наблюдается неравномерное распределение по площади в матрице метамиктного гатчеттолита из Ковдора концентраций таких компонентов, как Nb, Ta, Ti и U; Ca, Fe и Zr распределены относительно равномерно (см. фиг. 3).

3. Установлены две формы нахождения элементов-примесей Zr, Fe и Ti в гатчеттолите из Ковдора: в виде изоморфно входящих в состав матрицы, а также в форме собственного, ближе не определенного Ca-Zr-Ti-Th-минерала (цирконолита?), находящегося в гатчеттолите в виде мельчайших микровключений размером около тысячных долей миллиметра (см. фиг. 1 и табл. 2).

## ЛИТЕРАТУРА

- Доломанова Е. И., Лидер В. М., Рожанский В. М. Состав микроминералов, включенных в касситерите, по данным точечного рентгеновского микроанализа. Записки Всес. Минер. об-ва, ч. 95, вып. 2, 1966.
- Зуев В. Н., Зубков Л. Б., Зубынина К. В., Уткина Г. Ф., Чистов Л. Б. Новые данные о формах нахождения тантала и ниобия в вольфрамите. Докл. АН СССР, 1966, 166, № 1.
- Капустин Ю. Л. Минералогия карбонатитов. М., Изд-во «Наука», 1971.
- Косяк Е. А. Рентгеноспектральный микроанализ рениевого минерала из руд Джекказгана. Вестник АН Каз.ССР, 1965, № 8.
- Лебедева С. И., Беляева И. Д., Любомилова Г. В., Новороссова Л. Е., Черняев Л. А. Новые данные о физических свойствах и составе минералов группы колумбита — танталита и иксиолита из пегматитов Алтая. В сб. «Физические свойства редкометалльных минералов и методы их исследования». М., Изд-во «Наука», 1968.

- Максимюк И. Е., Лебедева С. И. Изучение физических свойств касситеритов с целью выяснения форм нахождения в них тантала и ниобия. В сб. «Физические свойства редкометалльных минералов и методы их исследования». Изд-во «Наука», М., 1968.
- Шарк О. П., Стульчиков В. А., Самойлович Л. Г. Применение рентгеновского микроанализатора для определения химического состава и диагностики минералов. В сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 2, Л., 1967.
- Corlett Mabel, Smith I. V. Significance of minor element analysis by the microprobe X-ray emission analyser.— Geol. Soc. America Spec. Paper, N 82, 1965.
- Haapala Imari, Siivola Jaakko. Lofgren Arvo-On the Haapaluoma Sc-bearing columbite and its inclusions. «Bull. Commiss. geol. Finlande», N 229, 1967.
- Van der Veen A. H. A study of pyrochlore. Verhandel Koninkl. Nederl. geol. mijnboun. Gen. Geol., ser. 22, 1963.
- Vorma Ato, Siivola Jaakko. Sukulaite —  $Ta_2Sn_2O_6$  — and wodginite as inclusions in cassiterite in the granite pegmatite in Sukula, Tammela in SW Finlande. «Bull. Commiss. géol. Finlande», N 229, 1967.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ КАССИТЕРИТОВ И ВОЛЬФРАМИТОВ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ТИПОВ

*И. Е. Максимюк, Е. В. Власова*

За последние годы метод изучения ИК-спектров поглощения минералов все чаще применяется при самых различных минералогических исследованиях (Ахманова, 1959; Солнцева, 1961; Пудовкина и др., 1961; Сергеев, Федорова, 1962; Готман и др., 1963; Болдырев, Поваренных, 1968, и др.). При изучении физических свойств касситеритов и вольфрамитов в зависимости от химического состава, нами была предпринята попытка использовать этот метод для установления отличий касситеритов и вольфрамитов из месторождений различных генетических типов.

Были исследованы ИК-спектры поглощения 22 образцов касситерита и 20 образцов вольфрамита разного химического состава.

Инфракрасные спектры сняты на приборе UR-10 в диапазоне  $400\text{—}1600\text{ см}^{-1}$  (призмы KBr и NaCl). Образцы для съемки готовились методом осаждения тонких (не более 5 мк) частиц минерала на пластинку NaCl из суспензии в изобутиловом спирте. В области KBr в канал сравнения помещалась для компенсации пластинка NaCl.

Полученные нами данные (табл. 1) показывают, что хотя касситериты из месторождений различных генетических типов характеризуются не одной, а несколькими формами ИК-спектров поглощения, последние все же могут быть использованы для установления принадлежности минерала к тому или иному типу месторождений.

В целом для касситеритов можно выделить три разновидности спектров.

I. Основной максимум поглощения располагается в интервале  $600\text{—}650\text{ см}^{-1}$  (пик  $625\text{ см}^{-1}$ ). Он сопряжен с более низкочастотной полосой или плечом около  $530\text{—}540\text{ см}^{-1}$ . В области NaCl в большинстве образцов касситеритов этого типа постоянно присутствует полоса поглощения  $1100\text{ см}^{-1}$ . Ее интенсивность также меняется, по видимому, в зависимости от степени разрешения полос  $530\text{—}625\text{ см}^{-1}$ .

II. Второй тип спектров поглощения незначительно отличается от первого главным образом сдвигом низкочастотной полосы поглощения  $530\text{ см}^{-1}$  к  $480\text{ см}^{-1}$  при равной интенсивности этого максимума с полосой  $630\text{ см}^{-1}$  и очень слабо проявленной диффузной полосой  $1100\text{ см}^{-1}$ .

III. Третий тип спектров поглощения касситеритов характеризуется общим значительным фоном поглощения во всем исследуемом диапазоне частот. На этом фоне слабо выделяются чрезвычайно

Таблица 1. Сравнительная характеристика ИК-спектров поглощения касситеритов в диапазоне 1600—400  $см^{-1}$

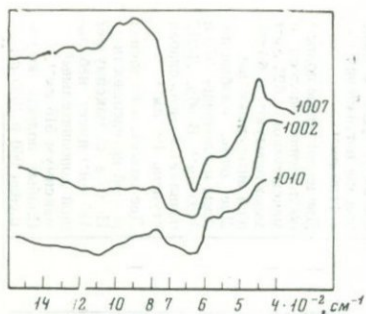
Номер образца	Формация	Район месторождения	Химический состав (в %)						Максимум поглощения (положение пика, $см^{-1}$ )	Тип спектра	Характеристика спектра
			Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SnO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>			
1007	Редкометалльных гранитов	Нигерия	3,51	4,124	88,31	1,304	0,209	Не обн.	625	I	Основная полоса поглощения широкая. Наблюдается плечо 540—560 $см^{-1}$ . Слабые широкие полосы поглощения 960 и 1100 $см^{-1}$
1002		Якутия	0,182	0,972	—	—	—	—	620—640	III	Относительная интенсивность основной полосы невелика. Широкое плечо 500—550 $см^{-1}$
1010		Восточное Забайкалье	—	—	—	—	—	—	625—640	III	Относительная интенсивность основной полосы невелика. Широкое плечо 500—550 $см^{-1}$ . Отмечается слабая широкая полоса с максимумом 1100 $см^{-1}$
2164	Пегматитовая	Восточный Казахстан	1,13	0,39	94,03	0,79	0,09	Не обн.	480—620	II	Основные полосы широкие асимметричные. Слабая широкая полоса 1100 $см^{-1}$
162		"	1,48	0,93	—	—	—	—	625	III	Полоса широкая асимметричная с пологим плечом 515—550 $см^{-1}$ . Слабая широкая полоса 1100 $см^{-1}$
1013 13		Восточный Саян Восточное Забайкалье	0,98 2,66	0,21 0,74	— —	— —	— —	— —	625	I I	Четко выраженная асимметричная полоса с плечом 550 $см^{-1}$ . Слабая четкая полоса 1100 $см^{-1}$

Таблица 1 (продолжение)

Номер образца	Формация	Район месторождения	Химический состав (в %)						Максимум поглощения (положение пика, $см^{-1}$ )	Тип спектра	Характеристика спектра
			Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SnO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>			
39/66		То же	2,08	0,74					475—620	II	Широкие симметричные полосы. Слабая очень широкая полоса 1100 $см^{-1}$ .
1710		Северо-Восточное Прибайкалье	2,72	0,78	—	—	—	—	630	I	Узкая интенсивная полоса с низкочастотной составляющей 560 $см^{-1}$ . Отчетливая полоса средней интенсивности, 1100 $см^{-1}$ . Слабая полоса 960 $см^{-1}$ .
81/60	Кварц-касситеритовая	Восточное Забайкалье	0,053	1,02	95,67	0,67	0,523	0,414	530—625	I	Две полосы поглощения, относительная интенсивность полосы с максимумом 630 $см^{-1}$ всегда больше. Широкая полоса средней интенсивности 1080—1090 $см^{-1}$ . Очень слабая полоса поглощения 940—960 $см^{-1}$ .
49/63 светлый		Чукотка	0,001	0,007	—	—	—	—		I	
92/63 светлый		То же	0,001	0,003							
129		Приморье	0,018	0,085	97,58	0,384	0,154	0,27	630	I	Основная полоса поглощения широкая с плечом 560 $см^{-1}$ . Слабая широкая полоса 1090 $см^{-1}$ .
49/63 темный		Чукотка	0,001	0,068	—	—	—	—	625	II	Основная полоса поглощения широкая с плечом 520 $см^{-1}$ . Слабая ступень поглощения 960 $см^{-1}$ .
92/63 темный	То же	0,001	0,068	—	—	—	—		II		

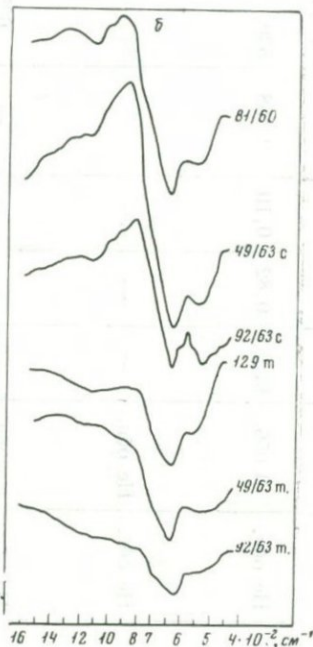
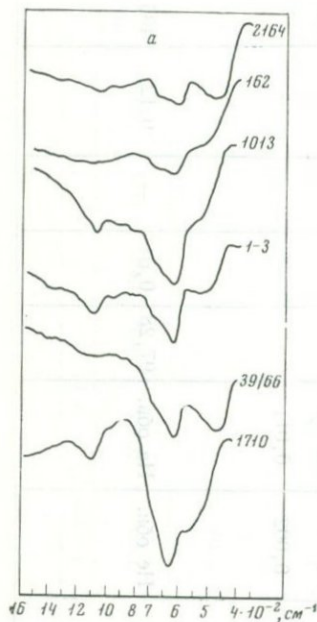
Таблица 1 (окончание)

Номер образца	Формация	Район месторождения	Химический состав (в %)						Максимум поглощения (положение пика, $см^{-1}$ )	Тип спектра	Характеристика спектра
			Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SnO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>			
45 темный	Силикатно-касситеритовая и сульфидно-касситеритовая	Хабаровский край	Не обн.	0,056	97,55	0,82	0,10	0,168	530—625	I	Две четкие полосы поглощения, полоса с максимумом 625 $см^{-1}$ более интенсивная. Четкая асимметричная полоса средней интенсивности 1100 $см^{-1}$ . Слабая ступень 960 $см^{-1}$ .
45 светлый		То же	Не обн.	Не обн.	—	—	—	—	540—630	I	Две четкие полосы поглощения; полоса с 630 $см^{-1}$ —узкая интенсивная полоса. Четкая полоса средней интенсивности 1100 $см^{-1}$ . Слабая ступень 960 $см^{-1}$ .
27 красный		Приморье	Не обн.	Не обн.	—	—	—	—	625	I	Интенсивная полоса поглощения с плечом 550 $см^{-1}$ . Две слабые полосы поглощения 960 и 1100 $см^{-1}$ .
27 темный		"	0,012	0,009	—	—	—	—			
241 светлый Л-217		"	Не обн.	Не обн.	—	—	—	—	530—625	I	Две интенсивные полосы поглощения, полоса с максимумом 625 $см^{-1}$ характеризуются большей интенсивностью. Две очень слабые полосы поглощения 970 и 1100 $см^{-1}$ . В обр. Л-217 появляется очень слабая ступень 480 $см^{-1}$ .
К-168	"	"	0,002	0,011	—	—	—	—			
		"	Не обн.	Не обн.	97,28	0,64	—	0,12	485—615	I	Две полосы поглощения разной интенсивности. Полоса с максимумом 485 $см^{-1}$ имеет небольшой дополнительный максимум 515 $см^{-1}$ . Слабые полосы поглощения 960 и 1090 $см^{-1}$ .



Фиг. 1. Кривые ИК-спектров поглощения касситеритов из редкометалльных гранитов

Фиг. 2. Кривые ИК-спектров поглощения касситеритов из пегматитов (а). Инфракрасные спектры поглощения касситеритов из месторождений касситерит-кварцевой формации (б)



широкие полосы поглощения  $630-660\text{ см}^{-1}$  и  $520-570\text{ см}^{-1}$  (последняя обычно в виде пологого плеча).

Коротко остановимся на характеристике инфракрасных спектров поглощения касситеритов из различных типов месторождений, так как основная их характеристика приводится в табл. 1.

Касситериты из редкометалльных гранитов характеризуются двумя типами ИК-спектров поглощения (фиг. 1; I тип — обр. 1007 III тип — обр. 1002 и 1010). Более разнообразны типы кривых поглощения у касситеритов из пегматитовых месторождений (фиг. 2; I тип — обр. 1013; II тип — обр. 2164 и 39/66 и III тип — обр. 1710). Для образцов касситеритов из месторождений кассите-

рито-кварцевой формации характерны, как правило, кривые поглощения I типа (фиг. 2а, обр. 81/60, 49/63 св., 92/63 св., 129) и реже кривые поглощения II типа (фиг. 2а, обр. 49/63-Т и 92/63-Т). Образцы 49 и 92 представлены светлыми и темными разновидностями касситерита и характеризуются различными кривыми поглощения (фиг. 2а, табл. 1). По данным Е. И. Доломановой (Доломанова, Рудницкая, 1969) не наблюдается различия в ИК-спектрах поглощения для разноокрашенных касситеритов. Наиболее стабильны спектры поглощения образцов касситеритов из месторождений силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций — все они относятся к I типу кривых поглощения, но в ряду образцов 45-Т, 45-С, 27-кр, 241-с, Л-217, К-168 (табл. 1, фиг. 3) постепенно увеличивается относительная интенсивность полосы  $470\text{ см}^{-1}$ , появляющейся вначале как незначительное плечо (обр. 241-с), одновременно несколько уменьшается разрешение полос  $530\text{—}625\text{ см}^{-1}$  и падает интенсивность полосы  $1100\text{ см}^{-1}$ .

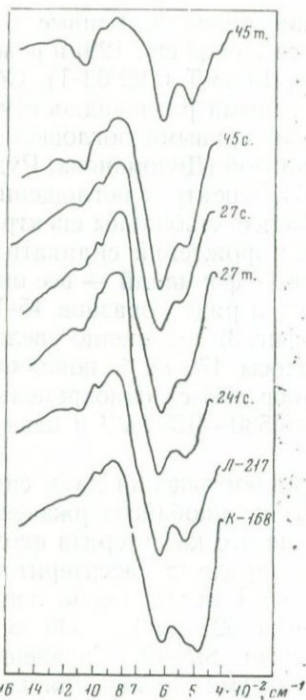
Для сравнения были сняты ИК-спектры поглощения двух синтетических касситеритов: чистого  $\text{SnO}_2$  и ниобийсодержащего ( $0,44\text{ Nb}_2\text{O}_5$ ). Как видно из фиг. 4 спектр чистого касситерита вполне идентичен I типу кривых поглощения природных касситеритов, ниобийсодержащий касситерит дает спектр III типа. Можно предполагать, что основные полосы поглощения  $625\text{ см}^{-1}$  и  $530\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям связи  $\text{Sn—O}$ . Сравнение полученных данных с инфракрасными спектрами поглощения касситеритов из месторождений различных формаций показало, что для касситеритов из месторождений силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций характерны спектры поглощения, аналогичные кривой поглощения безпримесного синтетического касситерита. У касситеритов из редкометальных гранитов и пегматитов инфракрасные спектры поглощения более разнообразны и характеризуются несколькими типами кривых.

Изучение ИК-спектров поглощения вольфрамитов проводилось на образцах изоморфного ряда ферберит — гюбнерита, отобранных из месторождений вольфрамит-кварцевой и силикатно-касситеритовой формаций (табл. 2). Инфракрасные спектры поглощения вольфрамитов отличаются значительной стабильностью кривых поглощения, поэтому приводится общее описание спектра в диапазоне  $400\text{—}1600\text{ см}^{-1}$ .

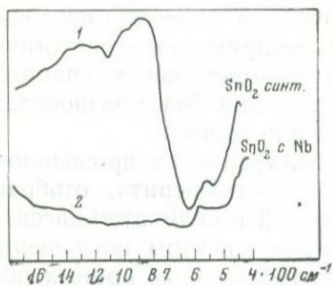
Общими признаками для всех ИК-спектров поглощения вольфрамитов являются (фиг. 5) следующие.

1. Все вольфрамиты характеризуются двумя сильными, интенсивными полосами поглощения — узкой с максимумом  $830\text{ см}^{-1}$  и более широкой с максимумом  $620\text{ см}^{-1}$ . Эти полосы сохраняются во всех спектрах, причем относительные интенсивности их перераспределяются так, что полоса  $620\text{ см}^{-1}$  усиливается в железосодержащих разностях.

2. В виде тонкой структуры на низкочастотном плече полосы  $620\text{ см}^{-1}$  постоянно присутствуют четкие полосы небольшой интен-



Фиг. 3



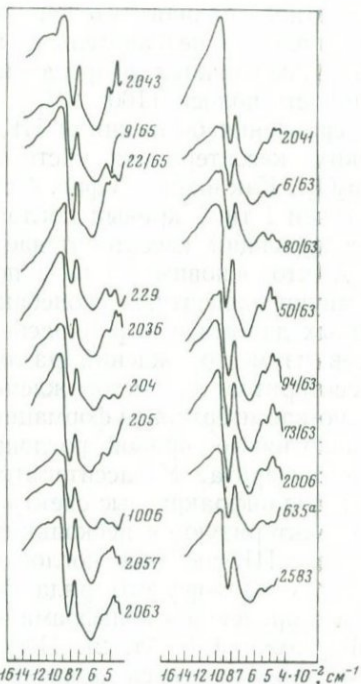
Фиг. 4

Фиг. 3. Инфракрасные спектры поглощения касситеритов из месторождений касситерит-силикатной и касситерит-сульфидной формаций

Фиг. 4. Инфракрасные спектры поглощения искусственных касситеритов

1 — чистый касситерит; 2 — касситерит с примесью ниобия

Фиг. 5. Инфракрасные спектры поглощения вольфрамитов



Фиг. 5

сивности  $520$  и  $460 \text{ см}^{-1}$ . Степень разрешения этих полос изменяется, причем можно заметить тенденцию к повышению общего фона поглощения в более железистых разностях, а также некоторое усиление в них интенсивности полосы  $520 \text{ см}^{-1}$ .

3. В более высокочастотной области в ряде образцов присутствуют слабые полосы поглощения  $1040, 1100, 1170, 1200, 1300 \text{ см}^{-1}$ , обусловленные, видимо, незначительными примесями.

Все изложенное позволяет сделать некоторые выводы.

Результаты изучения спектров поглощения касситеритов в интервале  $400-1600 \text{ см}^{-1}$  показали, что каждый генетический тип

Таблица 2. Сравнительная характеристика ИК-спектров поглощения вольфрамитов в диапазоне 1600—400  $\text{см}^{-1}$

Номер образца	Формация	Район месторождения	Химический состав (в %)						Максимум поглощения (положение пика), $\text{см}^{-1}$	Характеристика спектра
			MnO	FeO	WO <sub>3</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[Sc		
2043	Грейзеновая, кварцевый тип	Восточное Забайкалье	21,39	2,60	76,07	Не обн.	Не обн.	0,005	840—625	Две полосы поглощения: полоса с максимумом 840 $\text{см}^{-1}$ , узкая интенсивная. Полоса с максимумом 625 $\text{см}^{-1}$ , широкая, той же интенсивности. Слабые полосы 1050 $\text{см}^{-1}$ , 525 $\text{см}^{-1}$ , 460 $\text{см}^{-1}$
22/66 9/65 229	Грейзеновая, грейзеновый и берилло-кварцевый тип	То же	19,66	5,09	72,82	0,39	0,66	0,004	830	Две полосы поглощения: полоса с максимумом 830 $\text{см}^{-1}$ , узкая, интенсивная. Полоса с максимумом 625 $\text{см}^{-1}$ широкая и более интенсивная. Слабые полосы 1100 $\text{см}^{-1}$ (обр. 22/65) и 455 $\text{см}^{-1}$ . Средняя полоса 510—515 $\text{см}^{-1}$
			17,86	5,62	74,39	0,41	1,07	0,005	625	
			17,32	5,68	75,13	0,40	0,92	0,005		
2036	Грейзеновая, кварцевый тип	Казахстан	16,49	7,18	75,12	0,07	1,15	0,004	825 625	Две полосы поглощения: 825 $\text{см}^{-1}$ узкая; 625 $\text{см}^{-1}$ широкая, равной интенсивности. Слабые полосы 520 $\text{см}^{-1}$ , 465 $\text{см}^{-1}$
204		"	14,17	10,49	72,42	0,34	0,36	0,004	825	Две полосы поглощения: 825 $\text{см}^{-1}$ узкая, 630 $\text{см}^{-1}$ широкая большей интенсивности; слабые полосы 1370 $\text{см}^{-1}$ , 1060 $\text{см}^{-1}$ , 525 $\text{см}^{-1}$ , 470 $\text{см}^{-1}$
205			14,07	9,12	75,09	0,093	0,20	0,003	630	
1006	Грейзеновая, полевошпато-кварцевый тип	Восточное Забайкалье	13,78	11,68	72,17	0,85	1,00	0,004	825	Две полосы поглощения: 825 $\text{см}^{-1}$ узкая, 625 $\text{см}^{-1}$ —полоса широкая, большей интенсивности. Плечо 960 $\text{см}^{-1}$ . Слабые полосы 520 $\text{см}^{-1}$ и 460 $\text{см}^{-1}$

Таблица 2 (окончание)

Номер образца	Формация	Район месторождения	Химический состав (в %)					Максимум поглощения (положение пика), $\text{см}^{-1}$	Характеристика спектра	
			MnO	FeO	WO <sub>3</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			Sc
2057	Грейзеновая, кварцевый тип	Казахстан				0,02	0,33	0,005	830—625	Две полосы поглощения: полоса $830 \text{ см}^{-1}$ , очень узкая, полоса $625 \text{ см}^{-1}$ широкая большей интенсивности. Слабые полосы поглощения $1050 \text{ см}^{-1}$ , $525 \text{ см}^{-1}$ , $465 \text{ см}^{-1}$
2063	То же	"	12,76	10,63	75,71	0,03	0,87	0,005		
2041	"	"	11,26	9,22	78,13	0,04	1,35	0,005		
94/63	"	Чукотка	12,21	12,89	74,88	0,004	0,02	0,004	~ 830	Две полосы поглощения: $830 \text{ см}^{-1}$ , очень узкая, $625 \text{ см}^{-1}$ , широкая, большей интенсивности. Слабые полосы $970 \text{ см}^{-1}$ , $465 \text{ см}^{-1}$ , средняя полоса— $525 \text{ см}^{-1}$
73/63	"	"	11,35	13,32	75,28	0,006	0,05	0,004		
50/63	"	"	4,57	15,84	78,03	0,11	0,46	0,004		
6/63	"	"	10,95	12,20	75,61	0,04	0,45	0,003	830	Две полосы поглощения: $830 \text{ см}^{-1}$ узкая, $625 \text{ см}^{-1}$ —широкая, большей интенсивности. Слабые полосы $1100 \text{ см}^{-1}$ , $970 \text{ см}^{-1}$ . Средняя полоса $520 \text{ см}^{-1}$
80/63	Грейзеновая, кварцевый тип	"	8,0	17,86	74,12	0,03	0,018	0,004	830	Две полосы поглощения: полоса $830 \text{ см}^{-1}$ , узкая, $625 \text{ см}^{-1}$ —широкая, большей интенсивности. Слабые полосы $1100 \text{ см}^{-1}$ , $970 \text{ см}^{-1}$ . Средняя полоса— $520 \text{ см}^{-1}$
2006	Силикатно-касситеритовая	Восточное Забайкалье	4,52	18,90	76,62	Не обн.	Не обн.	0,003	835 630	Две полосы поглощения: полоса $835 \text{ см}^{-1}$ , очень узкая, $630 \text{ см}^{-1}$ широкая полоса, большей интенсивности. Средняя полоса— $525 \text{ см}^{-1}$
635а	То же	Якутия	3,74	20,36	75,88	0,003	0,01	0,004	830	Две полосы поглощения: полоса $830 \text{ см}^{-1}$ узкая, $630 \text{ см}^{-1}$ широкая большей интенсивности. Слабая полоса $465 \text{ см}^{-1}$ . Средняя полоса $525 \text{ см}^{-1}$
2583	"	"	2,79	21,41	75,80	Не обн.	Не обн.	0,002	630	

месторождения, как правило, характеризуется не одним, а двумя или тремя типами кривых ИК-спектров поглощения.

Наиболее разнообразны спектры поглощения у касситеритов из редкометальных гранитов и пегматитов, характеризующихся самыми высокими содержаниями пятиокисей тантала и ниобия. Наиболее стабильны спектры поглощения касситеритов из месторождений касситерит-силикатной и касситерит-сульфидной формаций, почти не содержащих элементов-примесей.

Для ИК-спектров поглощения различно окрашенных касситеритов из месторождений касситерит-кварцевой формации наблюдается резкое отличие спектров, в то же время как спектры разноокрашенных касситеритов из месторождений касситерит-силикатной и касситерит-сульфидной формаций практически одинаковы.

Общая конфигурация кривых инфракрасных спектров поглощения вольфрамитов практически одинакова для всех образцов, несмотря на то, что состав вольфрамитов изменяется от гюбнерита до ферберита. Можно отметить только общее нарастание поглощения к фербериту при переходе в низкочастотную область. Не исключено, что сложное строение кривой ИК-спектров вольфрамитов в области  $400-800\text{ см}^{-1}$ , обладающих многими мало интенсивными полосами поглощения, объясняются сложным составом минерала, обуславливающим неравнопрочность связей  $M-O$  в трех сортах октаэдров (Болдырев, Поваренных, 1968).

## ЛИТЕРАТУРА

- Ахманова М. В. Инфракрасные спектры поглощения минералов.— «Успехи химии», 1959, т. XXVIII, вып. 3.
- Болдырев А. И., Поваренных А. С. Инфракрасные спектры поглощения окислов.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1968, ч. 97, № 1.
- Готман Я. Д., Пудовкина И. А., Солнцева Л. С. К изучению касситерита методом инфракрасной спектроскопии. Вопросы магматизма, метаморфизма и рудообразования, 1963.
- Доломанова Е. И., Рудницкая Е. С. Инфракрасные спектры поглощения касситеритов и деревянистого олова из месторождений разных формаций.— Изв. АН СССР, серия геол., 1969, № 1.
- Пудовкина И. А., Пудовкина З. В., Солнцева Л. С. Об изучении вольфрамитов по кривым поглощения в инфракрасной области спектра. Минерал. сб. Львовск. геол. об-ва, 1961, № 15.
- Солнцева Л. С. Спектры поглощения некоторых танталониобатов.— Минеральное сырье, 1961, вып. 3.
- Сергеев А. С., Федорова Л. Г. Спектры поглощения пироксенов в инфракрасной области и некоторые особенности состава этих минералов.— Труды Мин. музея. АН СССР им. А. Е. Ферсмана, 1962, вып. 3.

## О НОВОМ СУЛЬФИДЕ ЖЕЛЕЗА И СВИНЦА В КОБЕЛЛИТЕ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ УСТАРАСАЙ

Э. А. Дунин-Барковская, В. В. Лидер

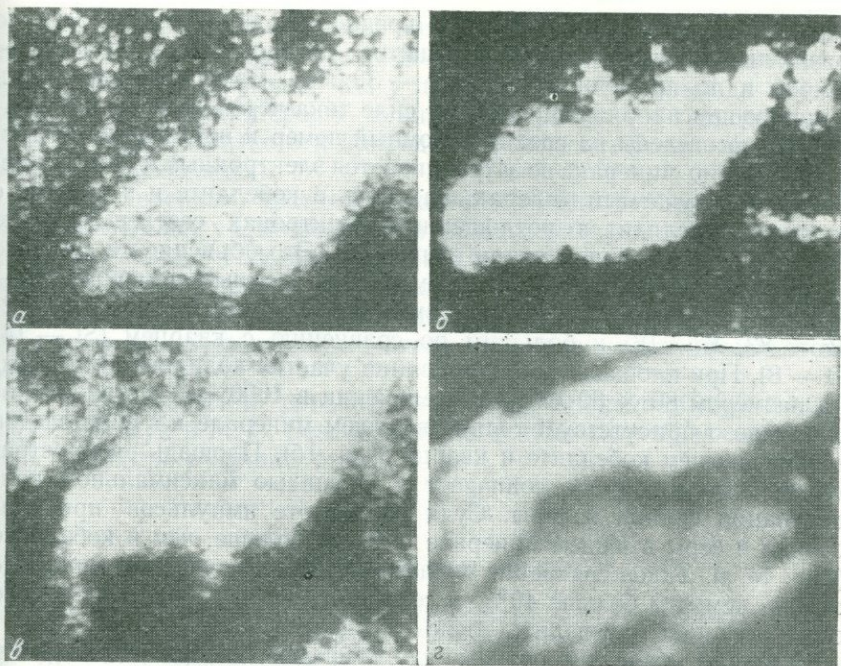
В 1966 г. при изучении минерального состава мышьяково-висмутового месторождения Устарасай нами был обнаружен неизвестный ранее минерал в виде микроскопического включения в кобеллите из кварцевой жилы. Проведенные исследования показали, что он является сульфидом железа и свинца и отличается от описанных в литературе минералов. Минерал, состоящий только из соединения серы с свинцом и железом, неизвестен.

Месторождение Устарасай расположено в Пскемском хребте в юго-западных отрогах Тянь-Шаня. Оно приурочено к шарниру и юго-восточному крылу крупной антиклинальной складки. Рудовмещающими породами является метаморфизованная гранодиоритовым интрузивом ( $S_3$ ) осадочно-терригенная толща  $D_3fg - fm$ , представленная ритмично-чередующимися прослоями кварцитов, роговиков, алевролитов, известняков и доломитов. В ней к секущим трещинам приурочены висмутин-шеелит-кварцевые, пирит-кобеллит-кварцевые, козалиит-карбонат-кварцевые жилы и кварц-карбонат-галенит-буланжеритовые прожилки, а в межпластовых и межформационных отслоениях пород развиты залежи кварц-шеелит-висмутин-пирротинового и кварц-арсенопиритового состава (Дунин-Барковская, 1966<sub>1</sub>; Хорват и др., 1967). Околорудные изменения представлены метасоматитами типа гумбеитов и имеют кварц-калишпат-карбонат-флогопит-тремолитовый состав (Дунин-Барковская, 1966<sub>2</sub>; 1969).

Минеральный состав месторождения интересен обилием висмутовых минералов: висмутина, кобеллита, козалиита, самородного висмута, рецбаниита (?), жозента-А, свинецсодержащего жозента А-Б, галеновисмутита, бисмутита, бисмита и др. (Сахарова, 1955; Дунин-Барковская и др., 1968; Минцер и др., 1968; Бадалов и др., 1971 и др.).

При изучении кобеллита из кварцевой жилы в нем были установлены микровключения жозента, самородного золота, халькопирита, арсенопирита размером 0,01—0,001 мм. Химическим анализом в кобеллите установлены следующие элементы (в %)  $Bi - 30,54$ ;  $Pb - 40,01$ ;  $Cu - 1,07$ ;  $Zn - 0,24$ ;  $As - 0,00$ ;  $Sb - 8,12$ ;  $Ag - 0,30$ ;  $Fe - 1,46$ ;  $S - 17,08$ ; нерастворимый остаток (кварц) — 1,2%; сумма — 100,02% (аналитик И. А. Лихойдова, ИГ и И УЗСССР).

На снимке под электронным микроскопом в кобеллите видны зерна неизвестного минерала овально-ромбовидного сечения разме-



**Фиг.** Площадное сканирование изучаемого сульфида электронным лучом

Условия съемки: сила тока через образец 0,1  $\mu$ а, ускоряющее напряжение 25 кВ.  
Масштаб в 1 см 10 мк

а — снимок в поглощенных электронах; серое — изучаемый минерал, белое — кварц;  
черное — кобеллит; б — снимок в лучах PbL  $\alpha$ , в — снимок в лучах SK  $\alpha$ ; г — снимок в лучах FeK  $\alpha$

ром до 0,2 мм. В полированном шлифе найдено аналогичной формы одно зерно размером 15 мк  $\times$  24 мк (фиг. 1). Спайность в нем не замечена. Рельеф в аншлифе немного выше, чем у кобеллита, следовательно его твердость около 2—2,5 по шкале Мооса. В отраженном свете минерал светло-серый. Отражательная способность его для желтого света при  $\lambda = 600$  нм  $\approx 50\%$  (замерена в минераграфической лаборатории ИГЕМ АН СССР, Москва, Л. Н. Вяльсовым). В тех же условиях вмещающий его кобеллит имеет  $R' = 42,6\%$ . Минерал оптически изотропный, двуотражение и внутренние рефлексы не замечены.

Химический состав найденного минерала изучался в полированном шлифе на японском рентгеновском микроанализаторе типа JXA-3 в Институте кристаллографии АН СССР в Москве. Качественно в минерале установлены следующие главные элементы: много — железа, свинца и серы, а из примесей определен никель — 0,5%. Другие элементы в пределах чувствительности JXA-3 не установлены. Количественным анализом удалось определить толь-

ко содержание железа — 39,8% (среднее из двух определений по различным эталонам: по стандарту металлического железа — 40,4% и по природному пириту — 39,2%). Замер выполнен при ускоряющем напряжении 25 кВ и силе тока через образец 0,1 мА. Поправки введены на средний атомный номер и поглощение (Birks, 1963). Зерно минерала не затрагивается электронным лучом. Замечено, что изучаемый минерал, находясь в кобеллите и в сростке с кварцем, выглядит в поглощенных электронах светлее, чем кобеллит, но темнее, чем кварц (фиг. 1, а). Это объясняется тем, что в нем присутствуют элементы с меньшим атомным номером (Fe — 26, Pb — 82, S — 16), чем у вмещающего кобеллита (Pb — 82, Bi — 83, S — 16) и большим по сравнению с кварцем (Si — 14, O — 8). При площадном сканировании участка полированного шлифа размером 80 × 80 мк при увеличении в 1000 раз установлено, что железо присутствует только в нашем минерале и в виде следов во вмещающем кобеллите и кварце (фиг. 1б). Площадь распространения железа хорошо совпадает с площадью максимальной концентрации свинца и серы. Судя по частоте импульсов прибора, свинца и серы в нашем минерале немного больше, чем в кобеллите (фиг. 1в, г). Такое сравнение показывает, что в изучаемом минерале свинца немного больше 40%, а серы больше 17—18%. Количество серы и свинца определить точно не удалось.

Краткий обзор литературы по сульфидам, содержащим свинец и железо, показал, что минерал, подобный нашему, в литературе не описан. Известны джемсонит и параджемсонит  $Pb_4FeSb_6S_{14}$  (Niizeki, Buerger, 1957), бетехтинит —  $Pb_2(Cu, Fe)_2S_{15}$  и др.

Установлен новый природный минерал в группе пирита —  $Cu_{1,63}Ni_{1,11}Co_{1,13}Fe_{1,23}S_2$ , а также медистый бравоит —  $Cu_{1,12}Ni_{1,35}Co_{1,11}Fe_{1,26}S_2$  и вилламанинит —  $Cu_{1,28}Ni_{1,35}Co_{1,11}Fe_{1,26}S$  (Irma Peter, 1968).

Сведения в литературе об экспериментальных данных по системе Pb—Fe—S очень кратки и относятся к сплавам. Ряд указаний на изучение этой системы в сплавах имеется в многотомном справочнике Гмелина (Gmelin, 1932—1959). Фрайдрих получил в высокотемпературных сплавах PbS и FeS смешанные кристаллы в очень ограниченной области, за исключением интервала с содержанием PbS от 6 до 95%. Он также установил, что смесь с 70% PbS и 30% FeS дает эвтектику при 863° (Friedrich, 1907). Брет и Куллеруд, также изучая систему Pb—Fe—S при высокой температуре, указывают, что PbS и FeS твердых растворов почти не образуют, а растворимость Pb в  $Fe_{1-x}S$  при 700° равна 0,5 вес.% (Brett, Kullerud, 1962—1965). При нагревании смесей сульфидов PbS,  $Fe_{1-x}S$  и FeS<sub>2</sub> при 700° не установлены тройные твердые фазы (Brett, Kullerud, 1967).

Однако экспериментально было получено соединение  $Ni_3Pb_2S_2$  при температуре 630°—690° (Hiller, 1951), соответствующее природному минералу — шандиту. Присутствие 0,5% никеля в описываемом нами сульфиде железа и свинца и изоморфизм между никелем

и железом свидетельствуют о возможности существования соединения  $(\text{Fe}, \text{Ni}) \text{Pb}_x \text{S}_y$ , но, по-видимому, с иными коэффициентами в эмпирической формуле, чем у шандита. Синтез сульфида свинца и железа в условиях средне- и низкотемпературного гидротермального процесса, близкого к природным условиям образования кобеллита, не проводился.

Представленные краткие материалы можно рассматривать как предварительное указание на наличие в природе нового минерала — сульфида свинца и железа. Изучение этого минерала будет продолжено при обнаружении других зерен. Находка микровключения сульфида свинца и железа в кобеллите указывает на то, что небольшая часть железа в кобеллите может быть связана с примесью этого минерала.

Авторы искренне признательны И. Д. Борнеман-Старынкевич, Т. Н. Шадлун и М. С. Безсмертной за ценные советы, высказанные при просмотре рукописи статьи.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бадалов С. Т., Голованов И. М., Дунин-Барковская Э. А. Геохимические особенности рудообразующих элементов Чаткало-Кураминских гор. Узб. Фил. АН СССР, Ташкент, 1971.
- Дунин-Барковская Э. А. Парагенезис шеелита и висмутитина в рудах мышьяково-висмутитового месторождения в Узбекистане. Узб. геол. ж., № 1. 1966<sub>1</sub>.
- Дунин-Барковская Э. А. Калий-магний-кремниевый метасоматоз на мышьяково-висмутитовых месторождениях в Узбекистане. Тез. докл. II Всесоюз. совещ. по околорудному метасоматозу. Л., 1966<sub>2</sub>.
- Дунин-Барковская Э. А. Гумбеитизация карбонатно-алевролитовых пород в связи с висмутитовым и мышьяковитовым рудоотложением на месторождении Устарасай (тезисы доклада на симпозиуме «Критерии рудоносности метасоматитов», Алма-Ата), 1969.
- Дунин-Барковская Э. А., Лидер В. В., Рожанский В. Н. Свинец содержащий жозеит из Устарасая. Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1968, вып. 3.
- Минцер Э. Ф., Мымрин В. А., Исаев К. Г. Жозеит-А из Средней Азии.— Докл. АН СССР, 1968, № 2.
- Сахарова М. С. О висмутитовых сульфосолях Устарасайского месторождения.— Труды мин. музея, 1955, вып. 7.
- Хорват В. А., Дунин-Барковская Э. А., Голованов И. М. Висмутитовые и висмутитовые содержащие эндогенные рудные формации Чаткало-Кураминской складчатой области. Геология руд. местор., 1967, т. IX, № 6.
- Birks. Electron probe microanalysis. Interscience publishers. N. 1., 1963.
- Brett R., Kullerud G. The Pb — Fe — S system. Annual rept Director Geophys. Lab. Carnegie Inst, Washington, D. C., 1962—1965.
- Brett R., Kullerud G. The Pb — Fe — S system. Economic Geology, 1967, v. 62, N 3.
- Gmelin. Handbuch der anorganischen chemie. System Nummer 59, Eisen, Mangetische Werkstoffe, 59; System — Nummer 47, Plei. Berlin, 1932—1959.
- Friedrich R. Metallurgie, 1907, N 4.
- Hiller I. E. N. Ib. Min., Monatsh, 265/77, 275, 1951.
- Ippa Peter J. M. Pyrite group: an unusual member:  $\text{Cu}_{0,605}\text{Ni}_{0,11}\cdot\text{Co}_{0,03}\cdot\text{Fe}_{0,23}\text{S}_2$ . Science, 159, N 3811, 194, 1968.
- Niizeki N., Buerger M. I. The crystal structure of jamasonite  $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ . Zeits Krist, 1957, v. 109, No 3.

## О НАХОДКЕ ВЕРЛИТА В ТЫРНЫАУЗСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ

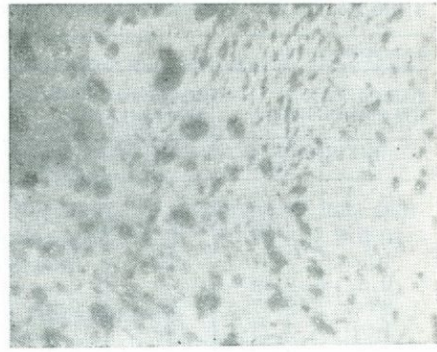
*Е. Н. Завьялов, Р. Б. Нурисламов*

Верлит — крайне редкий минерал, впервые был установлен на месторождении Дойч Пильзен (Бёржёны, Трансильвания). Однако Строхай (Sztrokaу, 1946), детально изучавший образцы из этого месторождения микроскопически, показал, что материал, определенный как верлит, представляет механическую смесь нескольких минералов. Ромдор допускал возможность существования членов изоморфного ряда, соответствующих составу верлита. Это предположение подтверждается работами Харкорта (Harcourt, 1942) и Томпсона (Thompson, 1949), которые изучали верлит из месторождений золота Британской Колумбии, Онтарио, Квебека, где он встречается исключительно редко и в небольших количествах. Кроме того верлит описан в Закарпатье (Лазаренко, 1959; Лесняк, Гиеллер, 1959), в Чехословакии Сobotка (Sobotka, 1959), Средней Азии (Маркова, 1961). Однако достоверность находок минерала в этих случаях некоторыми исследователями ставится под сомнение.

Нами верлит обнаружен в виде крупных образований в образце гранат-пироксенового скарна из отвалов штольни № 15 северного участка месторождения Тырнауз. Исследователями Северо-Кавказского геологического управления ранее (Андрушук и др., 1969) в Тырнаузском рудном поле была установлена золото — теллур — висмутовая минеральная ассоциация, приуроченная к скарнированным и гидротермально измененным зонам в эффузивно-осадочных толщах, нижекарбонного возраста. В прожилках кварца и кальцита, секущих скарны и роговики, в виде рассеянной вкрапленности наблюдались: молибденит, пирит, халькопирит, теллуриды, бисмит и повеллит. Самородное золото обнаружено в породообразующих минералах, в теллуридах, молибдените и кварце. Предположительно определенные тетрадимит и жозеит наблюдались в виде тесных сростаний зерен размером 0,3—1,0 мм. Химический, спектральный, полуколичественный и рентгеноструктурный анализы были выполнены из смеси минералов и не дали однозначности в определении теллуридов висмута.

Значительные размеры (до 15 мм в поперечнике) выделений теллурида висмута в образце, найденном нами, дали возможность получить мономинеральную фракцию и провести ряд детальных исследований.

Описываемый минерал серебристо-белого цвета с сильным металлическим блеском слагает пачки, расположенные поперек вмещаю-



**Фиг. 1.** Включения тетрадимита (серое) в верлите (белое). Увел. 575, свет белый масляная иммерсия

**Фиг. 2.** Вкрапленность пирротина (темно-серый) в верлите (белый, основная масса) и тетрадимите (светло-серый, в верхнем левом углу). Увел. 575, свет белый, в воздухе

щих трещин, имеет весьма совершенную спайность в одном направлении, довольно легко расщепляется на тонкие листочки.

В процессе изучения теллурида висмута из Тырнауза исследовался нами под микроскопом и рентгенографически. В полированном шлифе (фиг. 1) в отраженном свете минерал белый, характеризуется высокой отражательной способностью и умеренным двуотражением (фиг. 4); похож на теллуровисмутит и жозеит.

На фиг. 4 приведены кривые дисперсии коэффициентов отражения изученного минерала<sup>1</sup> и теллуровисмутита месторождения Зод. Отражательная способность верлита выше, чем у теллуровисмутита.

Наиболее полные и систематические сведения по порошкограммам теллуридов были получены Харкортom (Harcourt, 1942) и Томпсоном (Thompson, 1949) на материале канадских месторождений. Рентгенограммы теллуридов имеют сходные черты, но, если для большинства этих минералов различие в положении рефлексов на рентгенограммах превышает допустимую ошибку метода и вполне достаточно для диагностики, то два схожих по свойствам минерала — теллуровисмутит и верлит — характеризуются очень близкими значениями межплоскостных расстояний для всех рефлексов с высокой и средней интенсивностями. Однако отсутствие у верлита слабых рефлексов, присутствующих у теллуровисмутита, позволяет различать рентгенографически и эти минералы, хотя для полной уверенности в диагностике целесообразно получить порошкограммы теллуровисмутита и верлита в абсолютно одинаковых условиях

<sup>1</sup> Кривые дисперсии отражательной способности теллуровисмутита и верлита измерялись Т. Н. Чвилевой (ИМГРЭ) на приборе «Блеск» (ГОИ).

Таблица 1. Данные порошковых теллуридов висмута и верлита

Теллуридов висмута		Верлит					
Томпсон (Thompson, 1949)		Харкорт (Harcourt, 1942)		Томпсон (Thompson, 1949)		Данные авторов	
<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)
1	5,05	1	4,98	2	4,91	2	4,91
0,5	3,77	0,5	3,83	1	3,82	—	—
10	3,21	10	3,23	10	3,22	10	3,23
0,5	2,69	—	—	—	—	—	—
8	2,37	7	2,37	7	2,36	9	2,37
1	2,23	—	—	—	—	—	—
4	2,19	5	2,21	5	2,21	5	2,20
4	2,03	3	2,01	3	1,992	4	2,01
0,5	1,996	—	—	—	—	—	—
3	1,809	3	1,824	3	1,819	3	1,823
1	1,696	—	—	—	—	—	—
—	—	0,5	1,675	—	—	1	1,676
3	1,608	2	1,610	3	1,606	4	1,612
0,5	1,568	—	—	—	—	—	—
4	1,486	3	1,484	3	1,484	6	1,487
0,5	1,450	—	—	—	—	—	—
2	1,410	4	1,404	4	1,402	5	1,404
2	1,394	—	—	—	—	—	—
1	1,339	—	—	—	—	—	—
2	1,297	1	1,302	2	1,301	3	1,303
1	1,267	—	—	—	—	—	—
1	1,247	0,5	1,275	1	1,275	2	1,275
1	1,207	—	—	—	—	—	—
—	—	0,5	1,197	—	—	2	1,197
1	1,186	0,5	1,180	2	1,180	2	1,184
2	1,157	0,5	1,148	1	1,140	1	1,151
1	1,118	—	—	—	—	—	—
0,5	1,092	1	1,106	1	1,105	1	1,103
1	1,071	1	1,079	2	1,075	2	1,076
2	1,045	2	1,044	2	1,041	3	1,043
0,5	1,038	—	—	—	—	—	—
0,5	1,025	—	—	—	—	—	—
0,5	1,016	—	—	—	—	—	—
1	0,995	1	1,001	1	0,999	2	1,000

съемки. Порошковые теллуриды висмута представляются нам как надежный критерий, дающий однозначный ответ на вопрос о диагностике теллуридов висмута.

Порошковые теллуриды висмута нашего образца<sup>1</sup> весьма близки к порошковым теллуридам верлита из канадских месторождений (табл. 1).

При наблюдении полированного шлифа из описываемого образца под рудным микроскопом в верлите по трещинкам, часто повторяющим направление спайности (фиг. 1), и на контакте с вмещающи-

<sup>1</sup> Порошковые теллуриды висмута получены в лаборатории рентгеноструктурного анализа МГРИ.

ми минералами в некоторых местах присутствуют очень мелкие включения (от 0,005 до 0,1 мм) тетрадимита<sup>1</sup>.

Кроме того, и в верлите и в тетрадимите на отдельных участках, прилегающих к контакту с вмещающими минералами, имеет место тонкая вкрапленность (менее 0,01 мм) пирротина (фиг. 2). Оба минерала во включениях из-за крайне малых размеров первоначально определялись по оптическим свойствам.

Большую помощь в уточнении диагностики включений нам оказало применение рентгеноструктурного анализа<sup>2</sup> (табл. 2) и рентгеноспектрального локального анализа.

Т а б л и ц а 2. Данные порошкограмм тетрадимитов

Томпсон (Thompson, 1949)		Данные авторов		Томпсон (Thompson, 1949)		Данные авторов	
<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)
1	4,94	2	4,91	1	1,601	—	—
0,5	3,64	1	3,54	1	1,551	1	1,566
0,5	3,24	10	3,22*	0,5	1,506	—	—
10	3,10	2	3,13	—	—	6	1,486*
1	2,76	—	—	2	1,439	1	1,449
2	2,59	1	2,61	1	1,423	1	1,427
2	2,45	1	2,47	—	—	7	1,406*
—	—	9	2,37*	2	1,347	1	1,356
4	2,28	2	2,31	4	1,292	4	1,301
—	—	5	2,20*	—	—	2	1,275*
2	2,16	1	2,17	2	1,254	2	1,259
3	2,11	1	2,13	0,5	1,216	2	1,213
—	—	8	2,01*	4	1,207	2	1,200
3	1,963	1	1,975	0,5	1,184	2	1,184
3	1,916	1	1,938	—	—	3	1,152*
0,5	1,819	3	1,818	—	—	2	1,102*
0,5	1,766	1	1,764	0,5	1,080	2	1,076
3	1,747	—	—	1	1,051	3	1,043
—	—	2	1,678*	3	1,012	1	1,015
4	1,640	2	1,646	—	—	2	0,999*
—	—	4	1,613*	1	0,979	1	0,984

\* Соответствует верлиту.

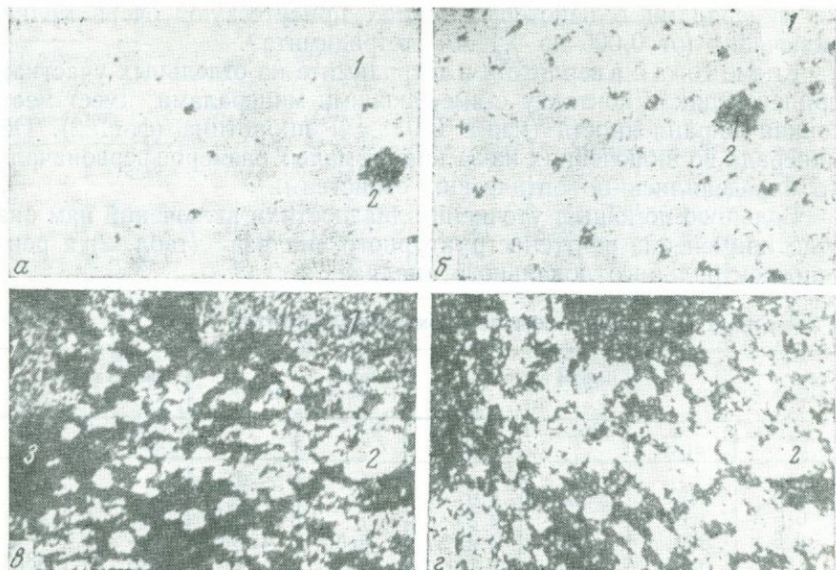
Результаты исследования рассматриваемых минералов на микроанализаторе представлены в виде фотографий (фиг. 3), изображающих распределение в этих минералах<sup>3</sup> теллура (фиг. 3,а), висмута

<sup>1</sup> Длинные тонкие линзочки тетрадимита весьма точно повторяют направление спайности верлита часто и при изгибании пластинок последнего.

<sup>2</sup> Порошкограммы тетрадимита получены в лаборатории рентгеноструктурного анализа МГРИ.

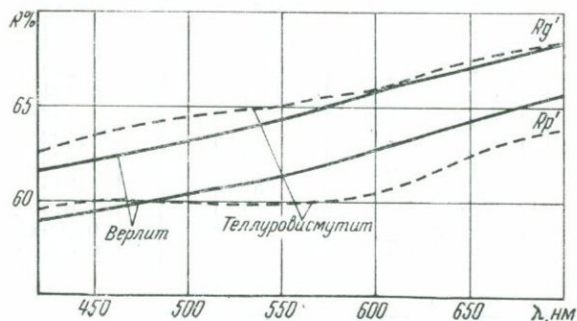
<sup>3</sup> Состав включений определялся на микроанализаторе японской фирмы Хитаچی (Hitachi, ХМА-5 В), демонстрировавшемся на выставке «Тестмашприбор-71».

<sup>4</sup> Степень концентрации белых точек отражает распределение рассматриваемого элемента в пределах исследуемого участка.



Фиг. 3. Рентгеновое изображение исследованного участка шлифа в лучах: Те (а), Вi (б), S (в) и Fe (г)

1 — тетрадимит; 2 — пирротин; 3 — верлит



Фиг. 4. Кривые дисперсии отражательной способности верлита (месторождение Тырны Ауз), теллуrowисмутита (месторождение Зодское). Измерено на приборе «Блеск», эталон — кремний

(фиг. 3, б), серы (фиг. 3, в), железа (фиг. 3, г). На снимках четко выделяются три минерала<sup>4</sup>: верлит, состоящий только из теллура и висмута и не содержащий серы и железа; тетрадимит, содержащий кроме теллура и висмута некоторое количество серы, и вкрапленность пирротина, состоящая из серы и железа без теллура и висмута. Таким образом, данные, полученные на микроанализаторе, подтвердили диагностику рассматриваемых минералов.

Кроме описанных минералов в полированном шлифе встречены выделения самородного золота размером 0,01—0,02 мм в виде зерен неправильной формы и коротких пластинок по трещинкам спайности.

В результате проведенных исследований нами установлен новый для Тырнаузского месторождения и исключительно редкий в природе теллурид висмута — верлит.

Авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую признательность М. С. Безсмертной и Т. Н. Чвилевой за помощь и полезные советы, полученные нами в процессе работы над материалом, а также за замечания по поводу настоящей статьи.

## ЛИТЕРАТУРА

- Андрущук В. Л., Рубцов Н. Ф., Черницын В. Б., Казаринов Л. Н. Новая золото-теллур-висмутовая минеральная ассоциация в Тырнаузском рудном поле. — Докл. АН СССР, 1969, т. 185, № 5.
- Безсмертная М. С., Логинова Л. А., Соболева Л. Н. Определение теллуридов под микроскопом. Изд-во «Наука», 1969.
- Бокий Р. Б., Загальская Ю. Г., Победимская Е. А. Кристаллохимия сульфидов и им подобных соединений серы, селена и теллурия. — Вестн. МГУ, геол. серия, № 3, 1964.
- Лазаренко Э. А. К геохимии теллура в измененных породах Закарпатья. — Проблемы геохимии, вып. 1. Изд. Львовск. гос. ун-та, 1959.
- Лесняк В. Ф., Гиллер Я. Л. Верлит и самородный висмут из Закарпатья. — Минерал. сб., № 13 Львовск. геол. об-ва, 1959.
- Маркова Э. А. О находке верлита на Чалкуйнок-Акджилгинском месторождении. — Докл. АН СССР, 1961, т. 141, № 3.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. ИЛ., 1962.
- Синдеева Н. Д. Минералогия, типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура. Изд-во АН СССР, 1959.
- Твалчхеридзе Т. А. Золото-висмут-теллуровая ассоциация Дамблудского и Зодского месторождений. Геол. Кавказского ин-та минерального сырья. МГИОН СССР, № 1, 1959.
- ASTM. X-ray Powder Data File. Philadelphia, 1961.
- Berry L. G., Thompson R. M. X-ray Powder Data for ore minerals. The Peacock atlas. — Mem. Geol. Soc. America, v. 85, 1962.
- Harcourt G. A. Tables for the identification of ore minerals by X-ray powder petterus. — Am. Mineral., v. 27, 1942.
- Thompson R. M. The telluride minerals and their occurrence in Canada. — Am. Mineral., v. 34, 1949.
- Sztrókay K. Über den Wehrilit (Pilsmit). — Ann. Hist. Nat. Mus. Nat. Hung., v. 39, 1946.

## О ВИСМУТЕ В БУРЫХ ЖЕЛЕЗНЯКАХ

*Л. Н. Андреева, Э. Ф. Минцер*

Разработка висмутовых месторождений, руды которых в той или иной мере окислены, ставит вопрос о степени сохранности первичных висмутовых минералов в зоне окисления. Как известно, в зоне окисления сульфидные минералы висмута неустойчивы и замещаются окисными, однако наличие висмутоносных россыпей с сульфидами висмута и самородным висмутом указывает на то, что в ряде случаев процессы окисления первичных висмутовых минералов развиваются не полностью. Для выяснения формы нахождения висмута в конечных продуктах развития зоны окисления — бурых железняках авторами был проведен фазовый анализ на соединения висмута бурых железняков двух висмутовых месторождений: Устарасая (Средняя Азия) и Уруная (Восточное Забайкалье).

Присутствие висмута в бурых железняках и основной их фазе — лимонитах зон окисления сульфидных месторождений отмечалось многими исследователями (Янишевский, 1937; Герман-Русакова, 1962; Ермилова, 1964; Сахарова, Ратникова, 1965; Бадалов, Моисеева, 1966; Наумов и др., 1969, 1970) и составляет обычно от десяти-тысячных до сотых долей процента<sup>1</sup>. М. С. Сахарова и Г. И. Ратникова (1965) предполагают, что висмут в лимонитах присутствует в виде дисперсной примеси гидроокислов и карбонатов висмута. В. Н. Наумов (Наумов и др., 1970) установил присутствие в лимонитах микровыделений бисмутита. С. Т. Бадалов и М. И. Моисеева (1966) считают, что висмут в бурых железняках находится в адсорбированном состоянии.

Наиболее вероятной формой нахождения висмута в зоне окисления сульфидных месторождений являются его собственные минералы. Висмут относится к элементам, которые в ионном виде ( $\text{Bi}^{3+}$ ) присутствуют только в сильно кислых средах и при увеличении рН висмут выпадает в виде основных солей или гидроокиси. А. И. Бусев (1953), Н. А. Тананаев и др. (Тананаев и др., 1962) считают, что если раствор имеет  $\text{pH} > 2-3$ , то присутствие висмута ( $\text{Bi}^{3+}$ ) в нем практически исключено. Вторичные минералы висмута, образовавшиеся в начальные стадии развития зоны окисления, при смене сернокислой среды на углекислую будут стремиться перейти в бисмутит. В частности, Л. Ф. Сы-

<sup>1</sup> Наиболее высокие концентрации висмута (0,12 и 0,18%) установлены были В. Н. Наумовым (Наумов и др., 1969) в лимонитах из зон окисления висмутовых месторождений Алмалы и Джузум (Средняя Азия).

рицо, Л. П. Чуенко и М. Л. Зорина (1967), изучая минералогию месторождения Спокойное (Восточное Забайкалье), отмечают, что окисел вольфрама и висмута — русселит является одним из ранних минералов зоны окисления и при повышении рН русселит переходит в бисмутит. Этим объясняется тот факт, что бисмутит является наиболее распространенным висмутовым минералом зоны окисления. Вхождение висмута в виде изоморфной примеси в лимониты мало вероятно, так как радиусы ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  очень различны и, соответственно, равны 1,20 и 0,67 Å. Различны и структуры окислов висмута и железа (Бокий, 1954). Адсорбция висмута на лимонитах теоретически вполне допустима, однако фактов, подтверждающих сколько-нибудь существенную роль этого механизма накопления висмута в природных условиях, не имеется.

Представление о содержании висмута в исследованных пробах бурых железняков месторождений Устарасай и Уронай дает табл. 1.

**Таблица 1. Содержание висмута в бурых железняках**

Месторождение	Номер проб	Bi, вес. %
Устарасай	1	0,228
Уронай	2	0,386
»	3	0,154
»	4	1,636

Как видно из этой таблицы, содержание висмута в исследованных бурых железняках выше, чем его содержание в аналогичном материале, с которым работали предыдущие исследователи.

Для гидроокислов железа, слагающих основную массу бурых железняков, были получены рентгенограммы, которые показали, что во всех случаях преобладающей фазой является гетит или гидрогетит. Для более однозначной диагностики лимонитов был проведен их термовесовой анализ, который показал, что лимонит проб 1, 2 и 3 в основном представлен гидрогетитом с содержанием воды 13,7, 18,5, 15,1%, соответственно (в лимоните пробы 3 отмечается присутствие на термограмме слабо выраженного эндотермического эффекта, характерного для гидрогематита). Лимонит пробы 4 фактически является гетитом — содержание воды в нем составляет 10,7%. В бурых железняках месторождения Уронай в большом количестве присутствовал магнетит, который также подвергался анализу (проба магнетита является сводной их трех анализировавшихся проб бурых железняков). Содержание висмута в магнетите составило 0,01%.

Спектральный анализ исследуемых проб дал примерно одинаковый набор элементов: кроме железа и висмута в количествах

0,0n — 0,n% в них присутствуют Si, Al, Mn, Zn, As, Co; в количестве 0,00n% присутствуют Mg, Ca, Cu, Ag, Ti, Zr, Pb, Ga.

Как показали сотрудники Гинцветмета К. Д. Леонтьева, М. А. Шарыбкина и Л. Г. Самохвалова (1963), ранее предложенная для селективного растворения окисленных висмутовых минералов 2н. HCl (Доливо-Добровольский, Клименко, 1947), кроме окисленных минералов висмута, полностью растворяет висмут самородный и значительную часть сульфидов висмута. Поэтому пробы бурых железняков были исследованы по двум недавно разработанным методикам: по методике К. Д. Леонтьевой и др. (1963 г.), предусматривающей определение суммы висмута окисленных минералов и висмута самородного (растворитель — 0,5 н. HCl) и в остатке висмута сульфидных минералов (растворитель — HCl<sub>конц.</sub> + HNO<sub>3конц.</sub>) и методике Ф. Е. Мерлиной и Н. В. Будниковой (1969), позволяющей определить висмут окисленных минералов (растворитель 5%-ный раствор тиомочевины в 0,5 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в атмосфере водорода), извлечь висмут самородный (растворитель 0,1 н. раствор AgNO<sub>3</sub> в 0,5 н. HNO<sub>3</sub>), в остатке определить висмут сульфидов (растворитель HCl<sub>конц.</sub> + HNO<sub>3конц.</sub>) Висмут самородный по последней методике определяется по разности. Определение висмута проводилось колориметрически с предварительным отделением от железа на анионите ЭДЭ-10П.

С целью установить полноту извлечения окисленных висмутовых минералов в селективном растворителе (5%-ном растворе тиомочевины в 0,5 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) было проведено измельчение материала на диспергаторе УЗДВ-2 при частоте 700 кгц в спирте в течение 5 мин. и на диспергаторе УЗДН-1 при частоте 22 кгц в сухом состоянии в течение 5 мин. Выход висмута в растворитель после диспергации практически не изменился, что указывает на достаточно полное извлечение окисленных форм висмута растворителем.

Сравнивая данные фазового химического анализа, полученные по двум методикам (табл. 2), можно видеть, что обе методики дают довольно близкие результаты. Анализируя средние значения, полученные на основе двух методик, можно сделать следующие выводы:

1) висмут в бурых железняках находится главным образом в виде собственных минералов;

2) висмут в гипергенных условиях на указанных месторождениях при широком распространении гидроокислов железа сравнительно мало окислен и основное его количество находится в виде сульфидов (62—86%) и висмута самородного (1—31%);

3) присутствие окисленных висмутовых минералов в изученных пробах отмечается постоянно (1—22%), причем наиболее вероятно, что он находится в виде бисмутита.

Судя по высоким исходным содержаниям висмута в изученных бурых железняках и по присутствию значительного количества висмута в них в форме устойчивых минералов, миграция

Таблица 2. Сопоставление результатов фазового анализа бурых железняков на соединения висмута, полученных по двум методикам (а, б)\* (в отн. %)

Описание материала пробы	Проба 1			Проба 2			Проба 3			Проба 4			Магнетит	
	а	б	среднее	а	б	среднее	а	б	среднее	а	б	среднее	а	среднее
Висмут сульфидов	83	89	86	58	67	62	66	64	65	71	82	76	100	100
Висмут самородный	} 11	1**	1	} 43	11**	16	} 34	31**	32	} 33	1**	8	} 0	} 0
Висмут окисленных минералов		10	10		22	22		1	1		17	17		
Сумма	97			100			98			101			100	

\* а—по методике К. Д. Лсонтьевой и др. (1963 г.); б—по методике Ф. Е. Мерлиной и Н. В. Будниковой (1969).

\*\* Вычислялось по формуле  $100 - (\text{висмут сульфидов} + \text{висмут окисленных минералов})$ .

висмута в зоне окисления изученных меторождений если и происходит, то в очень ограниченных масштабах. Это соответствует выводам С. С. Смирнова (1951), М. С. Сахаровой и Г. И. Ратниковой (1965).

В связи с этим хотелось бы отметить, что недавно в работе В. Н. Наумова (Наумов и др., 1969) был сделан вывод о выносе основной части висмута в зоне окисления за пределы рудной зоны месторождения на основании сопоставления содержаний висмута в халькопирите первичных руд и лимонитах, образовавшихся, как полагают авторы, за счет халькопирита. Так как сами авторы указывают, что в первичных рудах «халькопирит на изучаемых месторождениях распространен повсеместно, собственно висмутовые минералы встречаются редко, но иногда образуют крупные гнезда» (Наумов и др., 1969), а в зоне окисления «в тесной ассоциации с лимонитами находятся висмутсодержащие порошковатые охры» (Наумов и др., 1970), то делать какие-либо выводы о подвижности висмута в зоне окисления на основании сопоставления содержания этого элемента в мономинеральных фракциях (полученных с помощью бинокуляра, электромагнита и тяжелых жидкостей) по меньшей мере методически неверно.

За оказанную помощь при выполнении данной работы авторы выражают благодарность главному геологу Устарасайской ГРП Г. Е. Камагурову и главному геологу Уронайской ГРП В. К. Голеву.

## ЛИТЕРАТУРА

- Бадалов С. Т., Моисеева М. Й.* К геохимии важнейших рудообразующих элементов Кураминского хребта. В кн. «Минералогия и геохимия сульфидных месторождений Узбекистана». Изд-во Уз. фил. АН СССР, Ташкент, 1966.
- Бокий Г. Б.* Введение в кристаллохимию. Изд-во МГУ, 1954.
- Бусев А. И.* Аналитическая химия висмута. Изд-во АН СССР, 1953.
- Герман-Руссакова Л. Д.* Миграция элементов в зоне окисления Блявинского медноколчеданного месторождения на Южном Урале.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 68.
- Доливо-Добровольский В. В., Клименко Ю. В.* Рациональный анализ руд. Металлургиздат, 1947.
- Ермилова Л. П.* Минералы молибдено-вольфрамового месторождения Караоба в Центральном Казахстане. Изд-во «Наука», 1964.
- Мерлина Ф. Е., Будникова Н. В.* Фазовый анализ висмутовых руд.— Заводская лаборатория, 1969, № 10.
- Наумов В. Н., Пачаджанов Д. Н., Буриченко Т. И.* Изучение форм нахождения меди, висмута, серебра, свинца и цинка в зоне окисления медно-висмутовых месторождений Восточного Карамазара.— Докл. АН ТаджССР. 1970, т. XIII, № 7.
- Наумов В. Н., Пачаджанов Д. Н., Копп А. Н., Буриченко Т. А.* Поведение меди, висмута, серебра, свинца и цинка в зоне окисления медно-висмутовых месторождений Восточного Карамазара.— Геохимия, 1969, № 11.
- Сахарова М. С., Ратникова Г. А.* Висмут. В кн. «Металлы в осадочных толщах». Изд-во «Наука», 1965.
- Смирнов С. С.* Зона окисления сульфидных месторождений. Изд-во АН СССР, 1951.
- Сырицо Л. Ф., Чуенко Л. П., Зорина М. Л.* Некоторые новые данные о русселите. В сб. «Минералогия и геохимия». Изд. ЛГУ, 1967, вып. 2.
- Тананаев Н. А., Медведева Г. А., Мурашова В. И., Ховякова Р. Ф., Лохвицкая А. П.* Качественный химический дробный анализ. Свердловск, 1962.
- Чнишевский Е. М.* Поведение висмута в условиях окисленной зоны Адрасманского медно-висмутового месторождения.— Проблемы советской геологии, 1937, № 1.

# К ВОПРОСУ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ИНФРАКРАСНОЙ МИКРОСКОПИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ

*Н. А. Щербакова*

С 1970 г. наша промышленность начала выпускать поляризационные микроскопы для инфракрасного света. С появлением этого прибора открывается реальная возможность изучения большой группы рудных минералов методами проходящего света, что должно знаменовать собою новый важный этап в развитии рудной микроскопии.

Метод инфракрасной микроскопии является в своей основе красталлооптическим и в этом смысле не представляет ничего принципиально нового в сравнении с обычным методом изучения минералов в проходящем видимом свете. Поэтому инфракрасная микроскопия уже давно привлекает к себе внимание исследователей<sup>1</sup> и с нею связаны перспективы применения точных петрографических методов для исследования рудного вещества. Однако использование петрографических методов во всей их полноте применительно к рудным минералам требует особой аппаратуры, новых материалов и для решения некоторых задач — своих специфических практических приемов. В этом смысле инфракрасная микроскопия является новым методом исследования вещества, отличным от методов, применяемых в петрографии. И как таковой этот метод далеко еще не разработан. В нем нет еще сложившихся методик не только для широкой практики, но и в условиях работы в лабораториях научно-исследовательских институтов.

Литература по инфракрасной микроскопии немногочисленна и принадлежит главным образом перу зарубежных исследователей. В работах обращается внимание на перспективность метода и сообщаются оптические характеристики некоторых исследованных рудных минералов, в том числе приводятся их числовые оптические константы. Однако в существующих публикациях не уделено должного внимания серьезным затруднениям, которые неизбежно возникают при определении числовых оптических констант рудных минералов и которые в настоящее время значительно ограничивают возможности метода.

Авторы предприняли попытку использовать инфракрасную микроскопию при изучении сульфоантимонитов свинца. Иссле-

<sup>1</sup> Как известно, впервые изучение рудных минералов с помощью инфракрасного света начал проводить Бейли в 1935 г. в США (Bailey, 1948).

дования проводились на опытных моделях насадки инфракрасной НИК-2 и микроскопа инфракрасного МИК-4, доработка которых перед пуском в серию производилась в СКБ ЛОМО; был использован также опытный прибор, изготовленный в ЦНИГРИ, в виде насадки к обычному поляризационному микроскопу марки МП. В процессе работы удалось более отчетливо и полнее уяснить трудности, связанные с применением инфракрасной микроскопии и оценить возможности этого метода на современном этапе. Обсуждение методических трудностей и составляет содержание настоящей статьи.

Микроскоп МИК-4 является высокоуниверсальным прибором, позволяющим исследовать минералы и поляризованном отраженном и проходящем свете видимой и ближней инфракрасной ( $\lambda = 750 - 1200$  нм) областях спектра. Источником света в микроскопе служит иодная лампа накаливания, дающая инфракрасное излучение необходимой мощности. Однако в методическом отношении инфракрасная микроскопия, как уже было отмечено выше, еще не вышла из стадии поисков, поэтому и с появлением столь универсального и высококачественного прибора еще не открывается непосредственная широкая возможность определять точные значения числовых оптических характеристик.

В петрографии, как известно, для полного точного оптического исследования минералов под микроскопом применяются два метода в сочетании друг с другом — федоровский и иммерсионный. При этом как аппаратура к федоровскому методу (включая самую последнюю модель федоровского столика — СТФ-1), так и наборы иммерсионных жидкостей рассчитаны только на изучение минералов, у которых показатели преломления<sup>1</sup> не превышают 1,8; показатели преломления рудных минералов<sup>2</sup> обычно выше 2 и достигают 8. Поэтому массовая работа с рудными минералами на федоровском столике по определению точных значений угла угасания и угла оптических осей невозможна прежде всего потому, что существует большая разница в показателях преломления стекла сегментов и рудных минералов. Ошибки измерений, проводимых при этих условиях, связанные с искажением хода лучей при наклонах шлифа, слишком значительны и не могут быть учтены введением поправок на показатель преломления. К тому же и сама теория поправок для ряда важнейших установок на федоровском столике до сих пор окончательно не разработана (Соболев, 1964).

Далее, немаловажное значение для оптического исследования минералов имеют, как известно, коноскопические наблюдения. Однако имеющиеся в комплекте микроскопов объективы с увеличением  $\times 40$  и  $\times 60$  и в особенности специальные длиннофо-

<sup>1</sup> Имеются иммерсионные жидкости с показателями преломления больше 1,8 и до 2. Однако они неудобны в обращении и в стандартных наборах отсутствуют.

<sup>2</sup> У прозрачных для инфракрасных лучей рудных минералов верхний предел ниже указанной цифры, но также достаточно высок.

кусные, предназначенные для работы на федоровском столике, не вполне пригодны для наблюдений в сходящемся свете при использовании инфракрасного излучения. Причиной тому является уменьшение апертуры объективов в условиях применения их в длинноволновой области спектра. При переходе от наблюдений в белом свете ( $\lambda = 589 \text{ нм}$ ) к наблюдениям в ближнем инфракрасном ( $\lambda = 800\text{—}1200 \text{ нм}$ ) апертура объектива, согласно теории, уменьшается в 1,3—2 раза (пропорционально увеличению длины волны). Как уже отмечалось в литературе (Копытина, 1961), это существенным образом ухудшает качество наблюдаемой коноскопической картины: коноскопические фигуры получают недостаточную четкие. Поэтому для коноскопических наблюдений в инфракрасном свете, в особенности для точных измерений угла оптических осей, нужны более высокоапертурные длиннофокусные объективы, чем применяемые в настоящее время для видимого света.

Мало пригодны для работы в инфракрасном свете также и специальные конденсоры КСФ, предназначенные для коноскопических наблюдений на федоровском столике. Особенно большие затруднения при работе с ними возникают при определении угла оптических осей: видимый (замеренный) угол оказывается значительно выше истинного угла минерала при существующей большой разнице в показателях преломления рудных минералов и сегментов. Поэтому измерение угла оптических осей рудных минералов, даже с небольшими величинами  $2V$ , связано с необходимостью значительных наклонов федоровского столика. Между тем конденсатор КСФ, вследствие большого диаметра собирательных линз, слишком крупногабаритный и громоздкий. Будучи расположен непосредственно под нижней полусферой столика, он ограничивает его наклон. Предельный угол наклона столика вокруг оси  $I$  при вставленном конденсоре при самых благоприятных условиях (при отсутствии наклона вокруг осей  $H$ ) едва достигает  $42\text{—}43^\circ$ . Наша промышленность должна освоить выпуск конденсоров с малым диаметром линз (подобно конденсору, прилагаемому к федоровскому столику фирмы Лейтц). Конденсор малого диаметра расширит возможности наблюдений также и в видимом свете, так как в настоящее время предельно возможное для замера методом коноскопии угловое расстояние в кристалле составляет  $80\text{—}85^\circ$ , а большие углы оптических осей ( $85\text{—}90^\circ$ ) при наблюдениях в видимом свете остаются недоступны определению.

Показатели преломления рудных минералов, как отмечалось выше, не могут быть замерены с помощью иммерсионных жидкостей. В интервале  $1,8\text{—}3,17$  определение этой важной оптической характеристики можно было бы производить, пользуясь иммерсионными сплавами. Однако точность измерений со сплавами не выше 1—2 единиц второго знака после запятой. Показатели преломления, измеренные таким образом, могут быть при-

годны для целей диагностики, но такая точность явно недостаточна для выяснения закономерностей изменения показателей преломления минералов в зависимости от химического состава (в сериях изоморфных рядов). Поскольку метод иммерсии является наиболее удобным и для минералогических целей достаточно точным методом (пока, однако, только при работе с иммерсионными жидкостями), в будущем целесообразно вести исследования в направлении изыскания высокопреломляющих веществ, пригодных для использования их в качестве иммерсионных сред в условиях наблюдений в инфракрасном свете.

В настоящее время определение точных величин показателей преломления, выходящих за пределы значений, измеряемых с помощью иммерсионных жидкостей, можно выполнить только методом призмы. Метод призмы, как известно, весьма точный, но в то же время имеет и серьезные недостатки: он трудоемок и область его применения сильно ограничена необходимостью иметь в наличии подходящего размера монокристаллы и, что еще важнее, необходимостью предварительного знания оптической ориентировки минерала. В применении к рудным минералам этот метод имеет и дополнительные трудности, заключающиеся в том, что призма, изготовленная из исследуемого минерала, не должна по толщине превосходить известный очень малый предел, иначе она окажется непрозрачной или слабопрозрачной для инфракрасного света. В связи с этим преломляющий угол призмы будет очень малым. Тубо указывает, что этот угол составляет  $4-7^\circ$  (Тубо, 1964). Точность измерения методом призмы, как известно, находится в прямой зависимости от величины угла призмы и в обратной зависимости от показателя преломления минерала. При столь малом ( $4-7^\circ$ ) угле призмы и высоких показателях преломления рудных минералов, согласно Тубо, можно провести измерения с точностью только до первых десятых. Таким образом, в применении к рудным минералам и метод призмы является недостаточно точным.

В итоге может быть сделан следующий вывод: отсутствие специальной дополнительной аппаратуры и специальных материалов, а также недостаточная разработанность инфракрасной микроскопии в методическом отношении не позволяют в настоящее время в широких масштабах проводить определение точных значений числовых оптических характеристик рудных минералов. Точные измерения на современном этапе могут быть выполнены лишь в некоторых определенных случаях. Именно, угол угасания и угол  $2\sigma$  можно замерять на ориентированных шлифах, или путем нахождения в шлифе нужных ориентированных сечений.

Из технических трудностей, связанных с подготовкой рудных объектов к изучению их в инфракрасном свете, необходимо отметить следующее.

1. Для исследования рудных минералов в инфракрасном свете на федоровском столике необходимы закрытые прозрачные

шлифы и более тонкие, чем обычные. Как показал опыт, толщина таких шлифов не должна превышать 0,02—0,01 мм, так как при большей толщине рудные минералы обычно плохо просвечивают и уже при небольших наклонах столика перестают быть прозрачными. Сложность в изготовлении таких шлифов заключается в том, что в процессе последних стадий доводки и шлифования вследствие сильного перегрева канадского бальзама пластинки часто отклеиваются. Кроме того, утоньшенные шлифы легко расползаются, перестают быть монолитными и оказываются непригодными для исследований. Применение шеллака вместо канадского бальзама, как это было испробовано в ВИМСе, повышало прочность приклеивания, но в то же время ухудшало качество шлифов почти постоянным присутствием пузырьков воздуха.

2. Весьма трудной задачей являются оптические исследования тонкозернистых агрегатов рудных минералов. Трудности сказываются уже при величине зерен 0,05—0,1 мм, так как сам по себе небольшой размер выделений при наклонах шлифа заметно уменьшается (в проекции на плоскость столика микроскопа) и фиксировать нужный оптический эффект не всегда удается. Поэтому при тонкозернистом материале изучение минералов, даже при наличии в будущем соответствующей аппаратуры, следует, в основном, вести, избегая, где это возможно, заметных наклонов, т.е. путем отыскания в шлифе необходимых ориентированных разрезов.

Каковы же в итоге реальные возможности инфракрасной микроскопии на современном этапе?

Прежде всего необходимо подчеркнуть, что уже сейчас, при отмеченной выше известной ограниченности метода, он является весьма эффективным и существенным образом дополняет метод отраженного света, так как позволяет производить определение целого ряда новых оптических свойств, не определяемых или в отдельных случаях с трудом определяемых в аншлифах. В литературе зарубежной (Тубо, 1964; Bailly, 1948, 1950, и др.) и отечественной (Григорьев, 1948, 1949; Копытина, 1961 уже сообщалось, что в проходящем инфракрасном свете могут) быть определены осьность и оптический знак, а также имеется возможность определить по рельефу приближенное значение среднего показателя преломления (Копытина, 1961). К этому нужно добавить, что также без особых затруднений определяются характер угасания и знак главной зоны и можно приближенно судить о величине двупреломления, угле угасания и угле оптических осей. Таким образом, для широкой практики с помощью инфракрасной микроскопии в настоящее время доступны определению все качественные оптические характеристики и приближенные значения всех числовых оптических характеристик минералов. Выполненное подобным образом изучение оптических свойств минерала в большинстве случаев бывает достаточным для определения его минерального вида.

Нужно отметить также, что по сравнению с исследованиями, проводимыми в аншлифах, при наблюдениях в инфракрасном свете, значительно улучшаются условия изучения ряда других важнейших особенностей минералов. Как это известно из зарубежной литературы (Bailly, 1948, 1950) и подтверждено исследованиями В. В. Копытиной, ВИМС (Копытина, 1961), Н. Н. Мозговой, ИГЕМ АН СССР, а также нашими на примере сульфоантимонитов свинца, в инфракрасном свете очень отчетливо проявляются спайность и все особенности строения кристаллов — зональность, двойники, структуры метамиктного распада, деформированность кристаллической решетки и пр.

В заключение хочется сказать, что появление инфракрасного микроскопа является весьма отрядным фактом. Как это следует из всего выше сказанного, введение метода инфракрасной микроскопии в практику изучения рудных минералов уже на начальном этапе дает очень много и прежде всего значительно расширяет возможности диагностики минералов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Григорьев Д. П. Применение инфракрасных лучей для исследования минералов.— Природа, 1948, № 8.
- Григорьев Д. П. Оптика минералов в инфракрасных лучах.— Природа, 1949, № 7.
- Копытина В. В. О возможности изучения рудных минералов под микроскопом в инфракрасном свете.— Минеральное сырье, 1961, вып. 3.
- Соболев В. С. Федоровский метод, изд. 2-е, 1964.
- Тубо Г. Изучение непрозрачных минералов в ближнем инфракрасном свете. Перевод с франц. Сб. «Физика минералов» под ред. А. С. Марфунина. Изд-во «Мир», 1964.
- Bailly R. Infrared light for mineral determination. Amer. Mineralogist, vol. 33, N 9—10, 1948.
- Bailly R. Prismatic cleavage of molibdenite.— Acta Crist. v. 3, 1950.

# О СТЕПЕНИ МОНОХРОМАТИЧНОСТИ СВЕТА ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ МИНЕРАЛОВ

В. Е. Клейнбок

От степени монохроматичности света при измерении отражательной способности минералов, т.е. от того спектрального интервала света, который непосредственно воздействует на фотоумножитель, зависит не только точность измерений, но и необходимая чувствительность измерительной аппаратуры. При работе от источника света со сплошным спектром (лампочка накаливания) величина светового потока, падающего на фотоумножитель, пропорциональна квадрату спектрального интервала (Торопец, 1955), т.е., например, при измерении отражательной способности в монохроматическом свете с монохроматичностью 15 нм, требуется при прочих равных условиях в 9 раз меньший световой поток, чем при измерениях с монохроматичностью 5 нм. Таким образом, важно знать, какая степень монохроматичности света обеспечивает достаточную точность при измерении отражательной способности минералов, чтобы не предъявлять излишне высокие требования к измерительной аппаратуре, а именно к ее чувствительности, к монохроматорам и к светофильтрам.

Из рассмотрения кривых дисперсии отражательной способности минералов в видимой части спектра видно, что подавляющее большинство их имеет плавный характер со сравнительно небольшими углами наклона к оси длин волн. Отражательная способность или постепенно уменьшается с увеличением длины волны (нормальная дисперсия), или постепенно увеличивается (аномальная дисперсия), или кривая дисперсии имеет перегибы со сравнительно большим радиусом кривизны. Рассмотрим участок кривой дисперсии минерала на спектральном интервале  $\lambda_2 - \lambda_1$ , вырезаемом выходной щелью монохроматора (предполагаем для упрощения, что выходная щель монохроматора бесконечно узка и наложение монохроматических пучков в выходной щели не происходит), а также участок кривой дисперсии эталона и спектральную характеристику аппаратуры, представляющую зависимость фототока  $I$  (в относительных единицах) от длины волны света (фиг. 1).

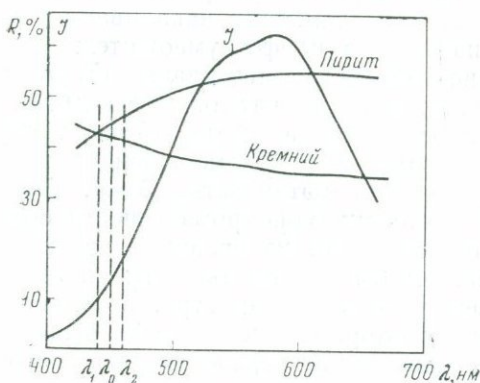
Можно сказать, что измеренная отражательная способность данного минерала (пирита) по кремнию, при спектральном

интервале  $\lambda_2 - \lambda_1$  равна:

$$R_{\lambda_2 - \lambda_1} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} r_{\text{п}} \cdot i \cdot \alpha \cdot \lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} r_{\text{к}} \cdot i \cdot \alpha \cdot \lambda} \cdot R_{\lambda_0},$$

где  $r_{\text{п}}$  — текущее значение отражательной способности пирита;  
 $r_{\text{к}}$  — текущее значение отражательной способности кремния;  
 $i$  — текущее значение фототока в относительных единицах;  
 $R_{\lambda_0}$  — отражательная способность кремния при длине волны  $\lambda_0$ ; ( $\lambda_0 = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$ ).

По этой формуле можно проследить, как изменяется результат измерения отражательной способности при увеличении размера выходной щели монохроматора, т.е. при увеличении спектрального интервала  $\lambda_2 - \lambda_1$ . Так как для аналитического решения



Зависимость величины фототока в приборе и отражательной способности пирита и металлического кремния от длины волны света

требуется знать аналитическое выражение зависимости от длины волны отражательной способности минерала, эталона и спектральной характеристики прибора, то проще провести графическое интегрирование. Для примера ниже приведены результаты подсчета отражательной способности пирита (за эталон принят кремний при  $\lambda_0 = 450$  нм) для различной ширины выходной щели монохроматора, т.е. для различных значений интервала  $\lambda_2 - \lambda_1$ , этот интервал увеличивался, конечно, симметрично относительно  $\lambda_0$ .

$\lambda_2 - \lambda_1$ , нм	→ 0	2,5	5	10	20	30
$R_{\text{п}}$ , % (подсчитано)	42,92	42,94	42,96	42,97	43,15	43,37

Если точка на кривой дисперсии отражательной способности минерала с максимальным отражением лежит внутри интервала  $\lambda_2 - \lambda_1$ , то с увеличением выходной щели результат измерения будет уменьшаться по отношению к  $R_{\lambda_0}$ .

Так как практически выходная щель монохроматора имеет конечные размеры, то это приводит к увеличению спектрального интервала  $\lambda_2 - \lambda_1$  и наложению монохроматических пучков внутри этого интервала, что вызывает перераспределение мощности внутри спектрального интервала. В результате наибольшей мощностью обладают монохроматические пучки с длиной волны  $\lambda_0$  (Торопец, 1955), что обуславливает еще меньшее влияние увеличения величины выходной щели на результат измерения. Ниже показаны результаты измерения отражательной способности пирита на установке ПООС-1 при разной ширине выходной щели монохроматора.

Размер выходной щели, <i>мм</i>	0,1	0,2	0,3	0,45	0,6	0,75
$\lambda_2 - \lambda_1$ , <i>нм</i>	6	9	12	16	23	30
$R_n$ , % (измерено)	43,3	43,5	43,3	43,4	43,5	44,05

Таким образом, из рассмотренного можно заключить, что спектральный интервал в 20—25 *нм* вполне обеспечивает достаточную монохроматичность при измерении отражательной способности минералов в видимой части спектра (400—700 *нм*). Такая монохроматичность вполне обеспечивается современными интерференционными светофильтрами, имеющими ширину полосы пропускания в середине максимума 10—15 *нм*.

В качестве примера рассмотрим, какая величина выходной щели обеспечивает достаточную монохроматичность при работе на установке типа ПООС-1. Спектральный интервал, проходящий через выходную щель монохроматора оптической насадки в зависимости от ее величины, с учетом влияния конечных размеров входной щели (0,2 *мм*), дан выше. Как известно, на фактическую величину спектрального интервала, проходящего через выходную щель монохроматора, оказывают влияние явления дифракции и остаточные aberrации камерного объектива монохроматора. Но при сравнительно больших величинах выходной щели монохроматора, как это имеет место при измерении отражательной способности минералов, этими явлениями можно пренебречь.

Наиболее ощутима в данном случае расфокусировка выходной щели из-за остаточных хроматических aberrаций камерного объектива, но именно по этой причине увеличение выходной щели не превышает 0,03 *см*. Если допустить возможную ошибку при установке выходной щели в фокусе камерного объектива 0,2 *мм*, то фактическая величина выходной щели увеличится на 0,1 *мм*. Таким образом, для обеспечения достаточной монохроматичности при измерении отражательной способности минералов на установке ПООС-1, можно открывать выходную щель до 0,5—0,6 *мм*, т.е. до 12—14 делений по шкале механизма щели.

Более заметную ошибку в измерения можно внести, если не точно градуирован монохроматор или светофильтр. Так например, если ошибка в установке длины волны составляет 5 нм, то при измерении отражательной способности пирита в приведенном выше примере относительная погрешность измерения может составить 3—4%; ясно, что в этом случае ошибка измерения будет тем больше, чем больше угол наклона кривой дисперсии к оси длин волн в спектральном интервале  $\lambda_2 - \lambda_1$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

Топорец А. С. «Монохроматоры». М., 1955.

## О ФАЗОВОМ ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ НА СОЕДИНЕНИЯ РТУТИ

*Ю. С. Самойлова, Н. И. Разенкова*

Одним из методов выяснения форм нахождения элементов в минералах и породах является использование селективной растворимости минералов в различных растворителях. Известные свойства растворимости различных соединений и опробование растворителей в лабораторных условиях иногда дают возможность подойти к абсолютному разделению компонентов руды. Чаще различие в свойствах минералов не бывает настолько велико, чтобы можно было подобрать растворитель, полностью переводящий в раствор одно и, практически, не затрагивающий другое или другие соединения.

Приступая к разработке фазового анализа на соединения ртути, мы исходили из предположения, что ртуть в природных условиях может находиться в виде изоморфной, сульфидной, самородной, окисной и оксихлоридной ртути; не исключалось ее нахождение и в виде труднорастворимого хлорида — каломели. Хотя известно, что установление формы нахождения элемента, присутствующего в качестве различных химических соединений, — задача чрезвычайно трудная, мы попытались подобрать растворители на возможные минеральные образования ртути. Данная работа не касалась изоморфной формы нахождения ртути.

В литературе имеются сведения о ряде схем фазового анализа на соединения ртути. Так, А. Е. Василевская и В. П. Щербаков (1963) предложили схему фазового анализа на соединения ртути в применении к углям. Они использовали дистиллированную воду для перевода в раствор сулемы, 1 н. раствор  $H_2SO_4$  для растворения окиси ртути, раствор  $Na_2S$  для киновари и  $KJ$  для металлической ртути. Как показали результаты исследований этих авторов, в присутствии органического вещества угля происходит переход одной формы ртути в другую. Например, очень занижены результаты обнаруженной ртути по сравнению с введенной в стандарты в виде сулемы и окиси, но завышены вдвое и втрое — в виде киновари. Н. Х. Айдиньян (1966) подвергла критике эту схему фазового анализа, указав, что основное природное соединение ртути  $HgS$  определяется вместе с органической ртутью угля, а металлическая ртуть — вместе с  $HgS$ , т.е. не разделены две наиболее распространенные формы нахождения ртути.

Р. И. Чудиной и Л. В. Усовой в 1967 г. в Гинцветмете разработан фазовый анализ на соединения ртути пылей и ступпы завода

обжига ртутных руд в кипящем слое. Ими предложен ацетоновый раствор  $\text{HNO}_3$  для растворения окиси ртути; как растворитель на сульфат предложен 50%-ный раствор  $\text{HNO}_3$ , на металлическую ртуть — раствор  $\text{HNO}_3$  (2 : 1), на сульфид — 10%-ный раствор  $\text{Na}_2\text{S} + 10\%$  раствор  $\text{NaOH}$ . С целью выяснения формы нахождения ртути в породах свойства растворимости различных ее соединений использованы Н. С. Скиба (1972): для селективного извлечения сульфатной формы применен насыщенный раствор  $\text{NaCl}$ , для киновари и метациннабарита — царская водка, для самородной ртути и других минералов —  $\text{HNO}_3$  и, частично, другие кислоты. В работе Валха (Valcha, 1958) хлорид ртути предлагается растворять 5%-ной азотной кислотой и определять по содержанию  $\text{Cl}$ .

Рядом авторов (Федорчук, 1961; Быковская, 1966; Фурсов, Степанов, 1967; Скиба, 1972) для установления формы нахождения ртути в породах использован термический анализ, также позволяющий выделять ряд минеральных фаз.

Мы попытались разработать свою схему фазового химического анализа, для чего нами предварительно изучалась степень перехода в раствор ртути различных искусственных препаратов при обработке их реагентами. Определение ртути в исходных минералах производилось по методу Н. Х. Айдиньян (1960), чувствительность которого  $n \cdot 10^{-6}\%$ . В растворах ртуть определялась дитизиновым методом (Соколов, Маркова, 1958).

Результаты обработки препаратов выбранными реагентами приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Количество ртути\*, перешедшей в раствор после обработки искусственных ртутьсодержащих соединений (навеска  $10^{-2}$  мг) различными растворителями

Растворитель (50 мл), условия обработки	Содержание ртути в растворе, %				
	HgO	HgSO <sub>4</sub>	Hg мет.	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	HgS
H <sub>2</sub> O дист., 1,5 час., комн. t°	0,056	0,107	0,0006	0,0000	0,0003
NaCl насыщ., 1 час., комн. t°	0,0013	100,0	0,0009	0,0020	0,0019
HCl (1:1), 1 час., комн. t°	100,0	100,0	0,0130	0,0000	0,0028
HNO <sub>3</sub> конц., 1 час., комн. t°	100,0	100,0	100,0	0,0140	0,0000
HCl+HNO <sub>3</sub> (3:1), 1 час., комн. t°	100,0	100,0	0,015**	100,0	100,0

\* Эти и все остальные данные являются средними значениями для трех опытов.

\*\* Количество металлической ртути, перешедшей в раствор, колеблется в зависимости от времени взаимодействия и степени дисперсности.

Данные этой таблицы показывают, что в воде при комнатной температуре различные соединения ртути ведут себя по-разному: наиболее хорошо растворяется сернистая ртуть — за 1,5 часа перешло в раствор 0,107% Hg, окись ртути в тех же условиях перешла в количестве 0,056%, металлическая ртуть — 0,0006%, киноварь — 0,0003%, а каломель оказалась практически нерастворимой в воде (теоретическая растворимость каломели равна 0,0002%).

В насыщенном растворе хлористого натрия при комнатной температуре сернистая ртуть полностью растворяется в течение часа. В тех же условиях металлическая ртуть перешла в раствор на 0,0009% от ее количества в препарате, окись ртути, каломель и киноварь — практически в одинаковых количествах, соответственно, 0,0013, 0,002 и 0,0019%.

Соляная кислота концентрации 1:1 :нацело растворяет окись ртути и сернистую ртуть, но совсем не действует на каломель. Металлическая ртуть переходит в раствор в количестве 0,013%, а киноварь — 0,0028%.

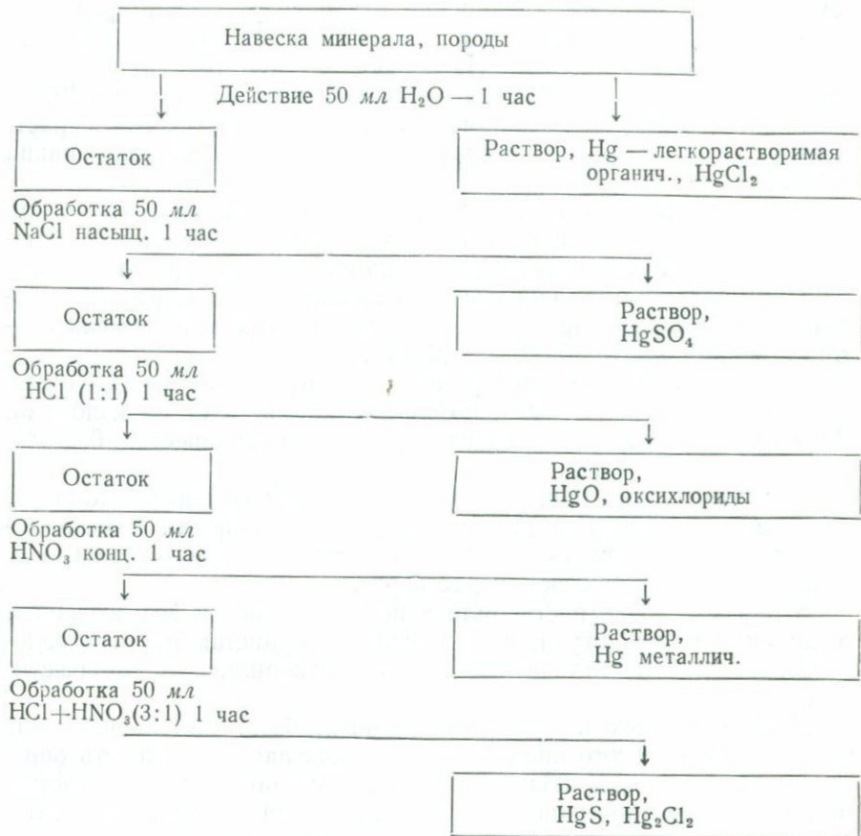
В концентрированной азотной кислоте при комнатной температуре нацело растворяются окись ртути, сернистая и металлическая ртуть. Каломель переходит в раствор в количестве 0,014%, а киноварь практически нерастворима.

В царской водке растворились полностью почти все введенные соединения (окись ртути, сернистая и сернистая ртуть и каломель); только металлическая ртуть растворилась в количестве 0,015%.

Исходя из всех приведенных данных, была составлена схема фазового химического анализа (схема), дающая возможность определить ртуть в виде воднорастворимых соединений (легкорастворимые ртутьорганические соединения, сулема), в виде сульфата, окиси и оксихлоридов, металлической ртути, киновари. Нами был опробован также селективный растворитель на каломель — раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1 : 5) с последующей обработкой концентрированной  $\text{HCl}$ . Хотя на искусственных препаратах получились удовлетворительные результаты, в схему эти данные не внесены из-за получающегося усложнения процесса растворения: образуется металлическая ртуть в пропорциональном количестве с ртутью, поступившей в раствор. Поэтому на данном этапе исследований ртуть каломели попадает в фильтрат царской водки с  $\text{HgS}$ . Наличие труднорастворимых органических соединений ртути проверялось путем растворения в ацетоне параллельной навески, поэтому в схеме фазового анализа данная фаза отсутствует.

Таким образом, часть выбранных и опробованных нами селективных растворителей уже применялась другими исследователями. Так, Н. С. Скиба для извлечения сульфатной формы ртути рекомендует насыщенный раствор  $\text{NaCl}$ ; самородной ртути — азотную кислоту, сульфидной ртути — царскую водку; Р. И. Чудиной и Л. В. Усовой в качестве селективного растворителя на

### Схема фазового химического анализа на соединения ртути



самородную ртуть также предлагалась азотная кислота, но разбавленная (2 : 1). Применяющийся рядом исследователей, в частности А. Е. Василевской и др., KJ как растворитель на металлическую ртуть не является селективным, так как частично растворяет и HgS. Используемый рядом авторов раствор Na<sub>2</sub>S как растворитель киновари нами был опробован, но не введен в схему, потому что, на наш взгляд, для этой цели технически более удобна царская водка.

Схема проверена на искусственной смеси препаратов ртути (табл. 2).

Как видно из этой таблицы, около 1% Hg переходит из данной смеси соединений в фильтрат дистиллированной воды, хотя ни сулемы, ни Hg-органического соединения в ней не присутствовало. Судя по данным табл. 1, в условиях опытов в водную вытяжку перешла скорее всего ртуть сульфата и окиси; в раствор NaCl 6,5 мг, HCl — 6,3 мг ртути, т.е. все эти фильтраты содержали мень-

Таблица 2. Извлечение ртути различными растворителями из искусственной смеси ее препаратов\*

Номер фильтрата	Растворитель	Содержание ртути в фильтрате	
		мг	% (от ртути в смеси)
1	H <sub>2</sub> O дист.	0,517	1,01
2	NaCl насыщ.	6,50	13,99
3	HCl (1:1)	6,30	13,50
4	HNO <sub>3</sub> конц.	9,33	24,96
5	HCl+HNO <sub>3</sub> (1:3)	12,77	27,21
	С у м м а	35,417	94,60

\* Содержание ртути в смеси: Hg металл. 10 мг, HgO 9,54 мг, HgSO<sub>4</sub> 8,52 мг, HgS 9,35 мг, всего—37,41 мг Hg.

шие количества Hg, чем ее количества в соответствующих препаратах. В фильтрате HNO<sub>3</sub> обнаружено 9,33 мг ртути, а в HCl + HNO<sub>3</sub> количество ртути (12,7 мг) завышено по сравнению с введенной в смесь HgS. Сумма извлеченных количеств ртути во всех пробах составила величину 35,417 мг вместо введенных 37,41 мг или 94,6% от содержания ртути в смеси препаратов.

Наблюдаемые отклонения в количествах обьявленной ртути, по сравнению с введенной в виде HgS, можно объяснить, вероятно, неполным растворением предыдущих соединений ртути в подобранных растворителях в присутствии других препаратов.

Итак, опробование подобранных растворителей на искусственных препаратах и их смесях, а также использование литературных данных показало следующее. Поскольку растворимость ряда соединений ртути очень близка, некоторые фазы могли быть выделены только суммарно. Так, в водную вытяжку переходят легкорастворимая органическая ртуть и сулема. Насыщенный раствор NaCl селективно растворяет сульфат ртути; все другие соединения ртути (окись, металлическая ртуть, каломель, киноварь) переходят в этот раствор в очень незначительной степени. В результате обработки HCl (1 : 1) происходит полное растворение окислов и оксихлоридов ртути. Обработка азотной кислотой вызывает 100%-ное растворение Hg металлической. Последняя стадия, состоящая из обработки царской водкой, переводит в раствор самое труднорастворимое соединение — киноварь, а также каломель.

Приведенная схема применена к естественным ртутьсодержащим образцам, любезно предоставленным нам О. В. Вершковской. Ими явились липариты с вкрапленностью киновари и ртутьсодержащие лимонитизированные липариты месторождения Пламенное (Чукотка). Как видно из табл. 3, очень незначительное количество ртути было обнаружено в некоторых фильтрах водной вытяжки и NaCl. В растворе HCl (1 : 1) ртуть совсем не обнаружена. Для всех образцов ртуть присутствует в фильтрате HNO<sub>3</sub>, причем

Таблица 3. Результаты применения фазового анализа к ртутьсодержащим естественным образцам

Образец	Исходное содержание Hg, %	Содержание ртути в фильтрате					
		H <sub>2</sub> O		NaCl насыщ.		HCl (1:1)	
		мг	%	мг	%	мг	%
Минерализация кино- вари по липариту ПЛ-466	0,0095	0,00097	2,77	0,00027	0,77	—	—
Минерализация кино- вари по липариту ПЛ-330	0,015	—	—	0,00025	0,80	—	—
Лимонитизированный липарит 6846	0,0082	0,00048	1,74	—	—	—	—
То же 6850	0,0089	0,0014	5,38	—	—	—	—
То же 6870	0,012	—	—	0,00037	1,66	—	—
То же 6820	0,0067	—	—	0,00043	1,50	—	—

Таблица 3 (окончание)

Образец	Исходное содержание Hg, %	Содержание ртути в фильтрате				Сумма ртути	
		HNO <sub>3</sub> конц.		HCl+HNO <sub>3</sub> (3:1)			
		мг	%	мг	%	мг	%
Минерализация кино- вари по липариту ПЛ-466	0,0095	0,00082	2,36	0,0325	93,02	0,03456	98,99
Минерализация кино- вари по липариту ПЛ-330	0,015	0,00086	2,75	0,0305	97,68	0,03161	101,25
Лимонитизированный липарит 6846	0,0082	0,00765	27,53	0,0150	55,89	0,02313	85,15
То же 6850	0,0089	0,0085	32,75	0,0140	53,35	0,0239	91,49
То же 6870	0,012	0,00875	39,18	0,0125	55,98	0,02233	96,82
То же 6820	0,0067	0,0075	27,92	0,0155	54,47	0,02344	83,89

в образцах с макроскопически отмечаемой киноварью ее количество в этом фильтрате составляет незначительную величину — (2,36—2,75), а в лимонитизированных липаритах — 27,53—39,18%. Максимальное количество ртути было извлечено обработкой образцов царской водкой, причем из липаритов с видимой минерализацией киновари процент перехода ртути в царскую водку составил 93,02—97,68%; для лимонитизированных липаритов процент извлечения ртути в этот растворитель составил 53,35—55,98%. Анализ ацетоновых вытяжек из параллельных навесок исследованных образцов не обнаружил присутствия труднорастворимых органических соединений ртути.

Процессы выветривания, по-видимому, не могут полностью изменить сульфидные образования ртути, поэтому вполне вероятно, что в лимонитизированных липаритах значительная часть ртути присутствует в форме киновари. Эти и другие полученные факты хорошо увязываются с минералогическими и геохимическими данными. Поэтому мы считаем приведенную схему вполне приемлемой для определения сульфатной, окисной и оксихлоридной, металлической, сульфидной форм нахождения ртути в минералах, рудах и породах.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Айдиньян Н. Х.* Определение малых количеств ртути в природных объектах.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 46.
- Айдиньян Н. Х.* Критика на статью А. Г. Дворникова, А. Е. Василевской, В. П. Щербакова «Некоторые особенности распространения ореолов рассеяния ртути в почвах Нагольного кряжа». — Геохимия, 1966, № 6.
- Быковская Л. П.* О формах нахождения ртути в первичных ореолах рассеяния.— Труды САИГИМС, 1966, вып. 7.
- Василевская А. Е., Щербаков В. П.* О формах нахождения ртути в углях Донбасса.— Докл. АН Укр. ССР, 1963, № 11.
- Скиба Н. С.* О возможности применения фазового анализа ртути при изучении ее ореолов рассеяния. В сб. «Геохимические методы поисков рудных месторождений». Изд-во «Недра», 1972.
- Соколов И. Ю., Маркова А. И.* Определение ртути в природных водах при помощи дитизона. — Инф. бюлл. Всес. науч.-иссл. ин-та гидрогеологии и инженерной геологии. 1958, № 1.
- Федорчук В. П.* О некоторых закономерностях формирования ореола прямых рудных индикаторов вокруг ртутных залежей.— Геохимия, 1961, № 10.
- Фурсов В. З., Степанов И. И.* О возможности определения формы нахождения ртути в горных породах и рудах.— Изв. АН КазССР, серия геол., 1967, № 2.
- Чудина Р. И., Усова Л. В.* Способ фазового анализа соединений ртути. Авт. свидетельство 237449, № 9, 1969.
- Valcha Z.* Fázová analyza sloučenin rtuti. — Hutčické listy, 1958, v. 13, No 1.

## ОБ УСЛОВИЯХ СОСАЖДЕНИЯ РТУТИ С ГИДРООКИСЛАМИ ЖЕЛЕЗА

*Н. И. Разенкова, Ю. С. Самойлова*

Вопрос о механизме аккумуляции малых и редких элементов в образованиях зоны окисления, а также о их форме нахождения является одной из основных проблем в изучении процесса гипергенеза. Кроме чисто практического значения знание характера сосаждения открывает перспективы и для теоретических исследований, связанных как с изучением изоморфизма в широком смысле этого слова, так и с изучением молекулярного состояния вещества в твердой фазе.

Основная сложность в решении данной задачи — отсутствие для этих целей прямых методов исследования. Большим осложнением является отсутствие надежных данных по растворимости продуктов гидролиза многих элементов и трудность самих определений растворимости.

Принципиальное решение вопроса о механизме накопления и форме нахождения элементов возможно с помощью применения косвенных методов изучения, в частности изучения условий сосаждения изучаемого элемента с коллектором. Этому методу и посвящена настоящая работа, сделанная с целью установить механизм накопления ртути и ее формы нахождения на самом распространенном гипергенном коллекторе — гидроокислах железа. Подобной работы к настоящему времени никем не проводилось.

Большей частью природный сорбент является сложным минеральным телом с разнообразной структурой частиц и различной природой поверхности. Изучение природных сорбентов является поэтому более трудной задачей, чем исследование искусственных сорбентов с определенными свойствами. Тем не менее всестороннее исследование сорбционных свойств чистых искусственных аналогов основных компонентов, например, гидроокиси железа, образующих природный коллектор, представляет определенный интерес. Обычно железо осаждается из раствора в форме окисла с высоким содержанием воды, который наилучшим образом характеризуется формулой  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ . Произведение растворимости этого соединения равняется  $10^{-37}$  (Соорег, 1937); по Латимеру (1954) произведение растворимости кристаллического  $Fe_2O_3$  и  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$  примерно одинаково и составляет  $10^{-42}$ .

Известно, что гипергенные воды районов ртутной минерализации содержат ртуть в небольшом количестве —  $1 \cdot 10^{-6}$  —  $5 \cdot 10^{-6}$  г/л (Сауков и др., 1962) из-за ее интенсивного извлечения из растворов

веществами с высокими коллекторскими свойствами. Осадителями ртути могут быть гидроокислы железа и марганца, глины, сланцы, алевролиты, известняки и другие породы. В связи с этим гипергенные воды, получившие ртуть за счет растворения сульфидной и элементарной ртути, теряют ее на своем пути миграции, все более и более обедняясь ею. Н. Х. Айдиньян и Г. А. Белавская (1963) изучили сорбцию ртути из природной воды алевролитами. Экспериментальные данные этих авторов подтвердили предположение о хорошей сорбции ртути алевролитами в условиях, близких к природным: зеленый алевролит соосаждает от 30 до 90%, малиновый — от 75 до 100% Hg, находящейся в растворе (при ее содержании в растворе  $n \cdot 10^{-6}\%$ ).

Поставив перед собой цель изучить соосаждение ртути с гидроокислами железа, являющимися широко распространенными коллекторами в условиях зоны гипергенеза, мы установили влияние различных факторов на этот процесс: времени взаимодействия сорбтива с сорбентом, различных рН сред, различных концентраций ртути, влияния дополнительных электролитов, органики и ряд других условий. Анализ ртути производился дитизоновым методом, предложенным И. Ю. Соколовым и А. И. Марковой (1958). Этот метод основан на образовании окрашенного в желто-оранжевый цвет соединения двухвалентной ртути с дитизоном с последующим извлечением дитизоната ртути в слой четыреххлористого углерода при рН 1,5—2,0 и колориметрировании окрашенного экстракта. Данным методом можно определять ртуть в количестве от 0,5 до 50 мкг/л.

*Определение времени достижения равновесия в системе, содержащей свежесаждаемые гидроокислы железа и ртуть.* Для установления времени достижения равновесия в системе, содержащей в надосадочной жидкости ртуть, проведены следующие опыты: в сернокислый раствор с предварительно осажденным из него гидратом окиси железа вводили одно и то же количество ртути в 0,100 мг;

**Т а б л и ц а 1.** Зависимость соосаждения ртути со свежесаждаемой гидроокисью железа из сернокислого раствора от времени взаимодействия

Количество введенной Hg, мг	Время встряхивания	рН раствора	Количество сосажденной Hg, мг	Соосаждение, %
0,100	Без встряхивания	6,4	0,0940	94,0
"	5 мин	5,9	0,0952	95,2
"	15 "	6,4	0,0940	94,0
"	30 "	5,8	0,0865	86,5
"	45 "	5,7	0,0880	88,0
"	1 час	7,0	0,0925	92,5
"	1 час 30 мин.	6,5	0,0917	91,7
"	2 часа	5,8	0,0940	94,0
"	3 "	6,6	0,0865	86,5

объем надосадочной жидкости составлял 150 мл. Затем системы встряхивали и пробы на анализ отбирались по прохождении 1, 15, 30, 45 и т.д. минут; величина рН колебалась около 6. Как видно из табл. 1 и фиг. 1, равновесное состояние в системе наступает практически моментально.

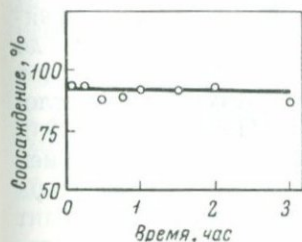
*Влияние рН среды на соосаждение ртути с гидроокислами железа.* Опыты по выяснению влияния рН среды на соосаждение ртути с гидроокислами железа проводились в условиях различных рН: при осаждении  $\text{NH}_4\text{OH}$  — от 2,15 до 10,4, а при осаждении  $\text{KOH}$  —

**Таблица 2.** Зависимость соосаждения ртути с гидроокисью железа от рН среды (осаждение проводилось  $\text{NH}_4\text{OH}$ )

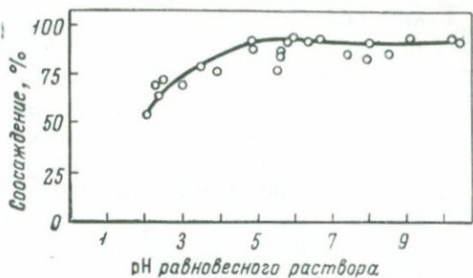
Количество введенной Hg, мг	рН равновесного раствора	Количество соосажденной Hg, мг	Соосаждение, %
0,100	2,15	0,0520	52,0
"	2,3	0,0700	70,0
"	2,4	0,0640	64,0
"	2,5	0,0730	73,0
"	3,0	0,0700	70,0
"	3,5	0,0805	80,5
"	3,9	0,0767	76,7
"	4,8	0,0940	94,0
"	4,8	0,0895	89,5
"	5,4	0,0865	86,5
"	5,5	0,0760	76,0
"	5,6	0,0880	88,0
"	5,8	0,0940	94,0
"	5,9	0,0952	95,2
"	6,4	0,0940	94,0
"	6,7	0,0940	94,0
"	7,4	0,0880	88,0
"	7,9	0,0850	85,0
"	8,0	0,0925	92,5
"	8,5	0,0865	86,5
"	9,1	0,0940	94,0
"	10,2	0,0955	95,5
"	10,4	0,0933	93,3

**Таблица 3.** Соосаждение ртути с гидроокислами железа в средах с различным значением рН (осаждение проводилось  $\text{KOH}$ )

Количество введенной Hg, мг	рН равновесного раствора	Количество соосажденной Hg, мг	Соосаждение, %
0,100	2,5	0,0900	90,0
"	3,1	0,0895	89,5
"	4,9	0,0948	94,8
"	5,5	0,0970	97,0
"	6,2	0,0970	97,0
"	9,2	0,0985	98,5
"	10,8	0,0946	94,6
"	11,2	0,0968	96,8

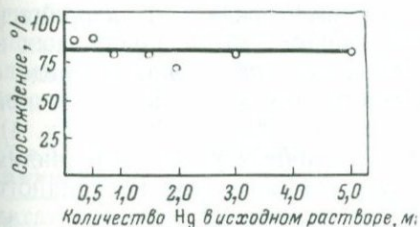
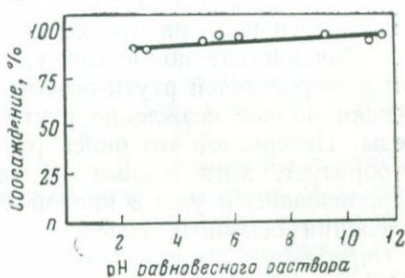


Фиг. 1. Зависимость соосаждения ртути со свежеосажденной гидроокисью железа от времени взаимодействия

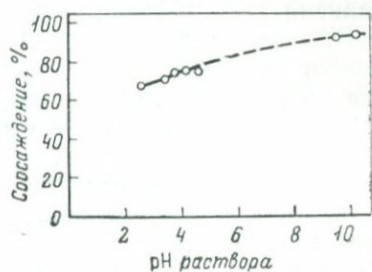


Фиг. 2. Зависимость соосаждения ртути со свежеосажденной гидроокисью железа от pH среды ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )

Фиг. 3. Зависимость соосаждения ртути со свежеосажденной гидроокисью железа от pH среды ( $\text{KOH}$ )



Фиг. 4. Влияние концентрации ртути на ее соосаждение с гидроокисью железа



Фиг. 5. Соосаждение ртути с лимонитом]

от 2,5 до pH 11,2. При осаждении аммиаком соосаждение ртути оказалось гораздо меньше в кислой среде (при pH 2,15 52,0%), чем в щелочной (при pH 10,4 93,3%). Возрастание процента соосаждения до практически максимального наблюдается, как видно, из табл. 2 и фиг. 2, при увеличении pH от минимального опытного значения до ~5,0. Дальнейшее [увеличение [pH среды не меняет достигнутого процента соосаждения, который колеблется в пределах 86,5—95,5%.

Таким образом, исследование влияния рН раствора показало, что количество ртути, захваченной гидроокисью железа, изменяется с изменением рН аммиачного раствора в пределах от 2,0 до 5,0; т.е. изменяется соосаждающая способность гидроокислов железа по отношению к ртути в этих средах. Оптимальными условиями соосаждения ртути являются условия с рН среды выше 6,0.

Данное явление можно объяснить перезарядкой гидрата окиси железа или увеличением разноименных зарядов у коллектора и сорбтива. С переходом из кислой в щелочную среду происходит перезарядка гидроокиси железа от положительного до отрицательного состояния, а в щелочном растворе, по-видимому, преобладают катионы ртути.

При осаждении ртути более сильным основанием (КОН) количественной зависимости ее соосаждения с гидроокислями железа от изменения рН практически не наблюдается. Как видно из табл. 3 и фиг. 3, в данном случае соосаждается почти одно и то же количество ртути как при рН 2,5 (90,0%), так и при рН 11,2 (96,7%) Это объясняется, по-видимому, тем, что едкие щелочи выделяют из растворов солей ртути осадок окиси; поэтому происходит практически полное осаждение ртути в различных условиях рН этой среды. Интересно, что окись ртути в обычных условиях гидрата не образует, хотя водные растворы многих солей ртути заметн гидролизваны и уже в кислой среде сильно мутнеют вследствие выделения основных солей.

*Определение величины соосаждения ртути с естественными лимонитами.* Соосаждение ртути с естественными лимонитами, измельченными до  $> 150$  меш, в кислой и щелочной средах показало, что оно по сравнению с осаждением на свежесоажденной гидроокиси железа составляет примерно те же величины, что и для кислых и для щелочных сред. Как видно, процент соосаждения в среде с рН 2,3 меньше (68,5%), чем в среде с рН 4 (76,0%), а в щелочной среде (рН 9,5—10,2) соосаждение достигает 92,5—94,5% (табл. 4). Примерно такие же величины для аналогичных условий мы видим в табл. 2. Значит, степень дробления сорбентов (от коллоидного состояния до измельчения 150 меш) не отражается на результатах эффективности соосаждения ртути.

Т а б л и ц а 4. Соосаждение ртути с естественным лимонитом

Количество введенной Hg, мг	рН равновесного раствора	Количество осажденной Hg, мг	Сорбция, %
0,100	2,3	0,0685	68,5
"	3,2	0,0700	70,0
"	3,5	0,0745	74,5
"	4,1	0,0760	76,0
"	4,4	0,0760	76,0
"	9,5	0,0925	92,5
"	10,2	0,0945	94,5

Влияние различной концентрации ртути на ее соосаждение с гидроокислами железа. Данные опытов по выяснению влияния концентрации ртути на величину ее соосаждения помещены в табл. 5

Таблица 5. Влияние различной концентрации ртути на ее соосаждение с гидроокисью железа

Количество Hg в исходном растворе, мг	pH равновесного раствора	Количество соосажденной Hg, мг	Соосаждение, %
0,200	9,0	0,179	89,5
0,500	9,3	0,452	90,4
0,800	8,6	0,650	81,3
1,500	8,8	1,185	79,0
3,000	8,9	2,340	77,9
5,000	9,1	4,040	80,8

и графически изображены на фиг. 4 (здесь и далее для экспериментов взяты среды с pH 8—9, где происходит практически максимальное соосаждение микроколичеств ртути). Как видно, ртуть в количестве до 5 мг хорошо соосаждается с гидроокислами железа и процент ее соосаждения меняется мало. Так, при введении 0,200 мг Hg соосаждается 89,5%, а 5,0 мг — 80,8% Hg.

*Десорбция ртути с гидроокиси железа.* Для определения наличия слабосвязанной с гидроокисью железа ртути, которая была предварительно соосаждена с ней в сернокислой среде аммиаком (в надосадочную жидкость над свежесоосажденной гидроокисью железа вводилась ртуть, система встряхивалась и жидкость сливалась декантацией), осадок переносился в хроматографическую колонку, снабженную регулирующим краном, и промывался 150 мл аммиачного раствора с pH ~ 9, т. е. десорбция, как это принято, проводилась растворами с теми же значениями pH, при которых проходило соосаждение. В элюате определялась ртуть (табл. 6).

Таблица 6. Десорбция ртути с гидроокислов железа раствором аммиака

Введено Hg, мг	pH раствора	Содержание ртути в элюате				
		1 час	2 час	3 час	4 час	5 час
0,100	9,35	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
0,200	9,47	"	"	"	"	"
0,300	9,75	"	"	"	"	"

Как показали результаты анализа, в элюате совсем не содержится ртути; это свидетельствует об отсутствии слабосвязанной ртути, о необратимости процесса и наличии химического соединения ртути, не растворимого в данной промывной жидкости.

Поскольку нами предполагалось, что в условиях соосаждения ртути с гидроокислами железа в сернокислой среде может обра-

зоваться сульфат ртути, было проведено растворение полученного осадка в насыщенном растворе NaCl, являющемся селективным растворителем на сульфат двухвалентной ртути. Предварительно в течение часа осадок обрабатывался дистиллированной водой (50 мл), затем отфильтровывался и смывался с фильтра 50 мл насыщенного раствора NaCl. По истечении часа раствор фильтровался и в фильтре определялась ртуть. Результаты определения приведены в табл. 7.

Таблица 7. Обработка соосажденного осадка дистиллированной водой и раствором NaCl

рН равновесного раствора	Введено Hg, мг	Содержание ртути в вытяжках					
		надосадочная жидкость		водная вытяжка		NaCl-вытяжка	
		мг	%	мг	%	мг	%
9,80	0,200	0,0015	0,75	0,0001	0,05	0,0950	47,5
10,2	0,200	0,0022	1,10	0,0001	0,05	0,0950	47,5
9,75	0,200	0,0022	1,10	0,0001	0,05	0,0900	45,0
9,95	0,100	0,0020	1,00	0,0001	0,01	0,0490	49,0
10,05	0,100	0,0017	1,70	Не обн.	—	0,0475	47,5
10,06	0,100	0,0017	1,70	То же	—	0,0475	47,5
10,30	0,050	0,0011	2,20	"	—	0,0275	55,0
10,25	0,050	0,0010	2,10	"	—	0,0275	55,0
9,90	0,050	0,0011	2,20	"	—	0,0250	50,0

Как видно, в водных вытяжках ртуть практически не была обнаружена, а в фильтрах концентрированной NaCl определено около 50% введенной в гидроокислы железа ртути. Это свидетельствует о вероятном образовании в процессе соосаждения в сернокислой среде (при осаждении  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) сульфата ртути. Остальная ртуть, не перешедшая в раствор хлористого натрия, присутствует в виде более труднорастворимого соединения.

*Влияние посторонних электролитов на соосаждение ртути с гидроокислами железа.* Большой интерес представляет изучение влияния ряда дополнительных электролитов, особенно имеющих в своем составе многозарядные ионы, на процесс соосаждения микроэлемента с коллектором. В случае адсорбции элемента коллектором введение посторонних ионов уменьшает соосаждаемость изучаемого сорбтива. Для этих целей в систему вводились различные количества солей натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), калия ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) и алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Последовательность проведения опытов была следующей: в надосадочную жидкость над свежесосажденной гидроокисью железа вводилась одна из растворенных перечисленных солей (1 мг, 5 мг, 50 мг в расчете на катион), затем вносилась ртуть в количестве 0,100 мг. Система встряхивалась, определялось рН надосадочной жидкости и анализировалась ртуть в ней.

Таблица 8. Влияние посторонних электролитов на соосаждение ртути с гидроокислами железа

Количество введенного дополнительного иона, мг	pH равновесного раствора	Количество сосажденной Hg, мг	Соосаждение, %
Na 8,0	8,5	0,0850	85,0
5,0	8,7	0,0860	86,0
50,0	8,8	0,0870	87,0
K 1,0	9,0	0,0865	86,5
5,0	8,6	0,0916	91,6
50,0	8,7	0,0900	90,0
Ca 1,0	8,6	0,0775	77,5
5,0	9,0	0,0805	80,5
50,0	8,5	0,0818	81,8
Al 1,0	8,5	0,0850	85,0
5,0	7,8	0,0865	86,5
50,0	7,55	0,0970	97,0

Как видно из табл. 8, введение в систему дополнительных электролитов практически не влияет на процент соосаждения ртути в случае солей калия, натрия и алюминия. В среднем во всех этих опытах процент соосаждения составляет около 90%, как и без введения посторонних ионов в тех же условиях. Только при использовании  $\text{CaCO}_3$  в качестве дополнительного электролита отмечается уменьшение количества сосаждающейся ртути на 10%. Возможно, в данных условиях происходит образование растворимых карбонатных комплексов, за счет чего часть ртути остается неосажденной.

*Влияние среды на соосаждение ртути с гидроокислами железа.* Интересно проследить соосаждение ртути с гидроокислами железа в различных средах, как имеющих место в природных условиях, так и интересных с точки зрения лабораторных исследований. Для изучения соосаждения ртути в средах растворов разных кислот использовались серноокислая, соляноокислая, азотнокислая, щавелевая, уксусная и лимоннокислая среды. Каждая среда готовилась добавлением соответствующей кислоты и раствора аммиака до определенного значения pH, равного ~ 9,0, потом в систему вводилась ртуть в количестве 0,100, 0,200, и 0,300 мг. Результаты опытов, сведенные в табл. 9, показывают примерно одинаковые величины соосаждения для различных сред (80—95%).

*Влияние органического вещества на соосаждение ртути с гидроокислами железа.* В реакциях гипергенеза в значительной степени участвуют гуминовые кислоты, имеющие свободные карбоксильные и гидроксильные группы; они проявляют достаточную активность при взаимодействии с катионами. Мы провели опыты по выяснению влияния гуминовых кислот на соосаждение ртути с гидроокислами железа. Для этого перед введением в систему ртути в нее вносится

**Таблица 9. Соосаждение ртути с гидроокислами железа в различных средах**

Кислота	Введено Hg, мг	pH равновесного раствора	Количество сорбированной Hg, мг	Соосаждение, %
Серная	0,100	9,1	0,0940	94,0
	0,200	9,0	0,1790	89,5
	0,300	8,7	0,2460	82,0
Соляная	0,100	8,6	0,0775	77,5
	0,200	8,65	0,1690	84,5
	0,300	7,7	0,2750	92,5
Азотная	0,100	8,55	0,0910	91,0
	0,200	8,25	0,1760	88,0
	0,300	7,40	0,2730	93,0
Щавелевая	0,100	8,80	0,0955	95,5
	0,200	8,65	0,1925	91,2
	0,300	8,75	0,2790	93,0
Уксусная	0,100	9,65	0,0910	91,0
	0,200	9,10	0,1958	95,8
	0,300	8,95	0,2990	99,0
Лимонная	0,100	9,45	0,0925	92,5
	0,200	9,60	0,1947	97,3
	0,300	9,65	0,2987	98,7

определенный объем кислот, выделенных из каменного угля действием на холоду смеси NaOH и NH<sub>4</sub>OH.

Как показали результаты опытов, введение в систему 6, 15 и 20 мг гуминовых кислот не повлияло количественно на соосаждение ртути. В условиях аммиачных сред с pH от 6,5 до 10,0 соосаждение ртути с гидроокислами железа в присутствии органического вещества, как и в его отсутствие, составило ~ 90% (табл. 10).

**Таблица 10. Соосаждение ртути с гидроокислами железа в присутствии органического вещества (введено 100 мг ртути)**

Количество введенных гуминовых кислот, мг	pH равновесного раствора	Количество соосажденной ртути, мг	Соосаждение, %
6	9,93	0,0917	91,7
6	9,80	0,0925	92,5
6	8,94	0,0970	97,0
15	6,46	0,0910	91,0
15	7,40	0,0910	91,0
15	8,65	0,0925	92,5
20	8,95	0,0910	91,0
20	9,10	0,0917	91,7
20	8,72	0,0910	91,0

Выяснение количества сосаждающейся ртути с гидроокислами железа и самого механизма этого процесса дало ответ на вопрос: имеет ли место при этом адсорбционный процесс или происходит образование химического ртути содержащего соединения. Как видно, ртуть хорошо сосаждается с гидроокислами железа. Равновесное состояние в системе, содержащей осадок гидроокиси железа и ртуть в недосадочной жидкости, наступает практически моментально в сернокислой среде при внесении аммиака. Моментальное сосаждение и сосаждение после 5, 15, 30 и т.д. минут до 3-часового встряхивания составило величины 86,5—95,2%. Равновесие в системе раствор — сорбент, достигнутое непосредственно после выпадения осадка, в дальнейшем не изменяется во времени.

Количественное извлечение ртути на коллекторе начинается со значений рН около 6 (90,0—95,0%) и не меняется с дальнейшим увеличением рН, значит не зависит от рН среды в нейтральных и щелочных условиях. В кислых средах ртуть сосаждается в меньшем количестве (при рН ~ 2,0 сосаждается 52,0%, при рН 2,5—3,0, соответственно, 70,0—73,0% Hg). Меньший процент сосаждения в кислой среде можно объяснить, вероятно, одинаковым положительным зарядом гидроокиси железа и катионов ртути: сульфат ртути обладает высокой степенью диссоциации, а, следовательно, высокой концентрацией в растворе ионов  $Hg^{2+}$ . Либо это связано с одноименным зарядом коллоидальных частиц гидроокиси железа и окиси ртути (окись ртути в обычных условиях гидратов не дает).

Независимость сосаждения ртути от временного фактора и от увеличения концентрации  $NH_4^+$  в средах рН > 6 свидетельствует об отсутствии адсорбционного процесса. Это подтверждает аналогичное количество сосаждающейся ртути как с гидроокислами железа, так и с естественными лимонитами. Процент сосаждения оставался практически аналогичным для обоих случаев (в средах при рН 9,5—10,5 сосаждалось 92,5—95,5% Hg). При адсорбционном процессе степень дробления сорбента влияет не только на скорость сорбции, но и на конечные результаты увлечения элемента в осадок; адсорбция увеличивается при использовании коллектора с сильно развитой поверхностью, а это свойственно веществам, находящимся в высокодисперсном состоянии.

Опыты по выяснению зависимости сосаждения ртути от ее концентрации в растворе показали, что с увеличением содержания ртути в системе от 0,2 до 5,0 мг возрастает абсолютная величина сосаждения ртути с 0,179 до 4,040 мг, но относительный процент ее сосаждения меняется мало.

Адсорбционный процесс характеризуется наличием «общей» и «прочной» сорбции, т. е. часть сорбтива легко удаляется растворителем. Если обработка гидроокислов железа с сосажденной на них ртутью в хроматографической колонке раствором с рН ~ 9 не

привела к элюированию ртути, то это свидетельствует об отсутствии слабосвязанной с сорбентом ртути, о необратимости процесса соосаждения, о прочной связи ртути с коллектором или наличии соединения ртути, трудно растворимого в данных условиях.

Отрицают возможность адсорбционного накопления ртути опыты по введению в систему посторонних электролитов, которые не привели к заметному изменению количества соосаждающейся ртути по сравнению с чистыми системами. В случае адсорбции присутствие в растворе посторонних, особенно многозарядных ионов, повлияло бы на количество переходящей в осадок примеси.

Обработка полученного при соосаждении ртути с гидроокислами железа осадка концентрированным раствором NaCl в связи с возможностью образования сульфата ртути в сернокислой среде привела к переводу в раствор до 50—55% Hg. Значит, действительно, сульфатная форма ртути может образоваться в процессе соосаждения и присутствовать в исследуемом свежесоажденном осадке. Другая часть ртути, не извлеченная раствором NaCl, по-видимому, присутствует в форме более труднорастворимого соединения, скорее всего основной соли  $HgSO_4 \cdot 2HgO$ , образование которой в растворах сульфата указывалось А. А. Сауковым и Н. Х. Айдиньян (1940). Возможно также, что широко распространенный процесс восстановления ртути привел к переводу значительного ее количества в металлическое состояние.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Айдиньян Н. Х., Белавская Г. А. К вопросу о гипергенной миграции ртути.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1963, вып. 99.
- Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, 1954.
- Сауков А. А., Айдиньян Н. Х. Об окислении киновари.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, серия геол.-мин., 1940, вып. 39, № 8.
- Сауков А. А., Айдиньян Н. Х., Виноградов В. И. К вопросу о миграции ртути в зоне гипергенеза.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 70.
- Соколов И. Ю., Маркова А. И. Определение ртути в природных водах при помощи дитизона.— Инф. бюлл. Всес. науч.-иссл. ин-та гидрогеологии и инж. геологии, 1958, № 1.
- Cooper Z. H. N. Some conditions governing the solubility of iron.— Proc. Royal soc. London, B. 124, 1937.

Соосаждение ртути из гипергенных растворов в широких масштабах осуществляется с такими высокодисперсными в момент их образования коллоидальными системами, как марганцевые руды. Обогащению ртутью марганцевых минералов по сравнению с другими гипергенными минералами упоминали многие исследователи (Сауков, 1946; Озерова, Айдиньян, 1966). Повышенные содержания ртути в марганцевых конкрециях океанических осадков (до  $2 \cdot 10^{-4}\%$ ) Н. Х. Айдиньян, Н. А. Озерова и С. К. Гипп (1963) объясняют высокой сорбционной способностью  $MnO_2$ .

Из аналитической химии известно, что двуокись марганца является одним из лучших коллекторов, концентрирующих до 100% Hg. В связи со сказанным интересно было экспериментальным путем проверить аккумуляционные свойства окиси марганца по отношению к ртути в средах, близких к природным условиям. Поэтому опыты по соосаждению проводились в слабой сернокислой среде на искусственной окиси Mn и естественном пиролюзите; рН регулировалось добавлением  $NH_4OH$  или КОН, было выяснено также влияние на соосаждение ртути присутствующих в растворе посторонних ионов Al и Zn. Искусственную свежесоажденную окись марганца получили окислением 5%-ного раствора сернокислой соли закиси Mn эквивалентным количеством 5%-ного раствора перманганата калия при  $60^\circ$ ; используемый в опытах естественный пиролюзит растирался до размера  $< 150$  меш. Ртуть анализировалась дитизоновым методом (Соколов, Маркова, 1958). При колориметрировании кислых проб мешающие определению окрашенные комплексы Mn обесцвечивались добавлением нескольких миллилитров 3%-ного раствора солянокислого гидразина.

Как видно, из табл. 1, происходит 100%-ное соосаждение ртути со свежесоажденной окисью марганца; вся ртуть (0,100—0,200 мг), находившаяся в сернокислом растворе с рН 1,6—1,9, увлекается коллектором в осадок. Поскольку даже в кислой среде, где не полностью осаждается  $MnO_2$ , происходит количественное соосаждение ртути с окисью марганца, проводить опыты по ее соосаждению в менее кислых или нейтральных и щелочных средах оказалось нецелесообразно.

Дальнейшие опыты проводились с естественным пиролюзитом, навеска которого составляла 200 мг; были взяты среды с различными рН — от кислых с рН 2,25 до щелочных с рН 11,1. Как пока-

Таблица 1. Соосаждение ртути с искусственной окисью марганца

Количество коллектора, мг	Количество введенной Hg, мг	pH раствора	Соосаждение, %
200,0	0,100	1,8	100,0
"	0,150	1,6	"
"	0,200	1,9	"

Таблица 2. Соосаждение ртути с пиролюзитом

Количество коллектора, мг	Количество введенной Hg, мг	pH раствора	Количество соосажденной Hg	
			мг	%
200,0	0,100	2,25	0,0940	94,0
"	"	3,50	0,0946	94,6
"	"	5,10	0,0945	94,5
"	"	6,50	0,0952	95,2
"	"	8,55	0,0958	95,8
"	"	11,1	0,0976	97,6

Таблица 3. Влияние посторонних ионов на соосаждение ртути с пиролюзитом

Количество коллектора, мг	Количество введенной Hg, мг	pH раствора	Количество дополнительных металлов, мг	Количество соосажденной Hg	
				мг	%
200,0	0,100	11,0	Al 1,0	0,0968	96,8
"	"	11,0	1,0	0,0979	97,9
"	"	11,1	5,0	0,0977	97,7
"	"	11,2	5,0	0,0979	97,9
"	"	11,0	50,0	0,0979	97,9
"	"	11,0	50,0	0,0977	97,7
"	"	10,9	Zn 1,0	0,0979	97,9
"	"	20,9	1,0	0,977	97,7
"	"	11,1	5,0	0,0982	98,2
"	"	10,9	5,0	0,0982	98,2
"	"	11,0	50,0	0,0982	98,2
"	"	11,0	50,0	0,0980	98,0

зали результаты опытов, сведенные в табл. 2, ртуть хорошо соосаждается с естественным измельченным пиролюзитом во всех средах — как кислых, так и щелочных, причем процент соосаждения составляет примерно одну и ту же величину (0,0940—0,0976 мг из введенных 0,100 мг или 94,0—97,6%).

Для установления механизма соосаждения были проведены опыты по влиянию многозарядных ионов ( $Al^{3+}$  и  $Zn^{2+}$ ) на количественную сторону этого соосаждения. В связи с этим в систему, имеющую щелочную реакцию, вводились разные количества растворов сернокислого алюминия и металлического цинка, после чего в нее вносилась ртуть. Результаты опытов (табл. 3) показали, что введение дополнительных электролитов не повлияло на соосаждение ртути с пиролюзитом, процент соосаждения составил примерно ту же величину (96,8—98,2%), что и без введения соли алюминия и цинка.

Итак, экспериментально подтверждено, что ртуть очень хорошо соосаждается с окисью марганца. Количественная величина увлекаемой в осадок ртути при ее содержании 0,001—0,002 мг даже в сернокислой среде, где не происходит полного гидролиза марганца, достигает 100%; соосаждение с естественным тонко измельченным пиролюзитом составляет практически те же величины (95—98%), что и соосаждение со свежесоосажденной окисью марганца. Это свидетельствует о возможности аккумуляции ртути марганцевыми минералами в различные этапы развития зоны гипергенеза, как сингенетически при выпадении гипергенных минералов марганца, так и при более поздней обработке образований зоны гипергенеза ртутьсодержащими растворами (эпигенетически). Причем для этого соосаждения нельзя выделить наиболее благоприятные условия по характеру кислотности — щелочности — во всех средах, начиная с рН ~ 1,5 и до щелочных с рН 11,0, соосаждение проходит практически количественно. Относительно формы аккумуляции ртути можно сказать, что полученные данные свидетельствуют о протекающей в условиях соосаждения химической реакции, приводящей либо к образованию самостоятельного соединения ртути, либо ртутно-марганцевого соединения, каким может быть, например,  $Hg_2MnO_2$  (Алексеевский, 1937).

Таким образом, изложенные в предыдущей (Разенкова, Самойлова, данный сборник) и настоящей статьях результаты экспериментального воспроизведения соосаждения ртути с основными коллекторами зоны гипергенеза — окислами железа и марганца, а также сведения о сорбции ртути сланцами (Айдиньян, Белавская, 1963) свидетельствуют о легкой ее аккумуляции многими минералами. В связи с этим ртуть, поступившая в воды зоны гипергенеза за счет окисления гипогенных ртутьсодержащих образований, быстро выводится из мигрирующих растворов при их соприкосновении с окружающими горными породами за счет ее соосаждения.

- Айдиньян Н. Х., Белавская Г. А. К вопросу о гипергенной миграции ртути.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1963, вып. 99.
- Айдиньян Н. Х., Озерова Н. А., Гипп С. К. К вопросу о распределении ртути в современных осадках.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1963, вып. 99.
- Алексеевский Е. В. Активная двуокись марганца.— ОНТИ. Химгеорет. изд., 1937.
- Озерова Н. А., Айдиньян Н. Х. Ртуть в осадочном процессе. Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов.— Изд-во «Наука», 1966.
- Сауков А. А. Геохимия ртути.— Труды Ин-та геолог. наук, вып. 78, минер.-геохим. серия, вып. 17, 1946.
- Соколов И. Ю., Маркова А. И. Определение ртути в природных водах при помощи дитизона.— Инф. бюлл. Всес. науч.-иссл. ин-та гидрогеол. и инж. геологии, 1958, № 1.

# МИКРОАНАЛИЗ ТАНТАЛО-НИОБИЕВЫХ МИНЕРАЛОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА

Г. В. Любомилова

Микроанализ простых тантало-ниобиевых минералов подробно рассмотрен в работах Л. Е. Новороссовой и Т. Н. Леоновой (1963), В. М. Пенсионеровой и др. (1966). В последней работе рассмотрен также полный микроанализ тантало-ниобиевых минералов сложного состава. Однако мы внесли ряд измерений в схему анализа, позволяющую экономить время и анализируемый материал, и сочли возможным опубликовать свой вариант анализа.

Тантало-ниобиевые минералы сложного состава представлены: обширной группой пирохлора общей формулы  $A_2B_2O_6$  (F, OH), где: А — Ca, Na, U, TR; В — Ta, Nb, Ti; сюда относятся: бетафит, гатчеттолит, джалмаит, пирохлор, микролит и другие; группой фергюсонита  $YNbO_4$ , эксенита  $Y(TiNb)_2O_6$ , эшинита  $Ce(TiNb)_2O_6$ , цирконолита  $A_4X_7$ , где А — Ca, Zr, Ti, Nb, U, TR. При выполнении полных химических анализов этих минералов требуется определить Ta, Nb, Ti, Fe, Ca, Na, TR, Th, U, Zr,  $H_2O$ , F, которые входят в состав минералов, а также Si, Al, Mg, K, часто присутствующие в пробах в качестве механических примесей.

Приведенные минералы являются, как правило, редкими, акцессорными, поэтому выделение их и отборка проб для полного химического анализа — процесс трудоемкий и кропотливый. В связи с этим представляет большой интерес выполнение полных химических анализов микрометодом, т. е. с использованием минимального количества материала.

По разработанной нами схеме анализа все компоненты минералов Si, Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K, Nb, Ta, Zr, Th, TR, U определяют из одной 20 мг навески. Из отдельных навесок 10—20 мг определяют воду и фтор. Общее количество материала — 100 мг при 100%-ном контроле.

## Схема полного микроанализа тантало-ниобатов сложного состава

Навеску минерала 20 мг разлагают в платиновой чашке серной кислотой с добавкой сульфата аммония при нагревании, выпаривают почти досуха, добавляют несколько капель серной кислоты, нагревают до появления густых паров, разбавляют водой до объема 10—15 мл с добавкой перекиси водорода (1—2 капли). Отфильтровывают осадок кремнекислоты, сжигают, прокаливают, обраба-

тывают  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ , выпаривают досуха, снова прокаливают, взвешивают.  $\text{SiO}_2$  определяют по разности весов между первым и вторым взвешиваниями. Остаток в платиновой чашке после удаления  $\text{SiO}_2$  снова обрабатывают  $\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  до сиропообразного состояния, растворяют в воде с каплей перекиси водорода и присоединяют к основному фильтрату от  $\text{SiO}_2$ .

Полученный раствор выпаривают для разрушения перекиси водорода, осаждают сумму полуторных окислов избытком аммиака без  $\text{CO}_2$  с добавкой  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  для выделения марганца. Охлаждают (для количественного выделения суммы редких земель рекомендуется охлаждение в ледяной воде). Смывают сырые гидроокиси с фильтра обратно в стакан, дают две-три капли  $\text{HCl}$  1 : 1, нагревают до кипения и повторяют осаждение полуторных окислов. Осадок полуторных окислов промывают ледяной водой. Полученный фильтрат кипятят для разрушения  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и удаления избытка аммиака. Если при этом заметно выделение гидратного осадка (возможно попадание урана и алюминия), его отфильтровывают и присоединяют к полученному ранее осадку гидроокисей.

Фильтрат от полуторных окислов переводят в мерную колбу на 100 мл, доводят водой до метки. Из различных аликвотных частей полученного раствора определяют  $\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$  — методом пламенной фотометрии,  $\text{MgO}$  — фотометрически с титановым желтым по методу СЗГУ (Гельман и др., 1963).

Методика определения магния: аликвотную часть раствора помещают в мерную колбу на 50 мл, раствор подкисляют добавлением по каплям соляной кислоты 1 : 1 до посинения бумажки «конго», приливают воды до объема 25—30 мл. Затем в колбу прибавляют 1 мл 5%-ного раствора солянокислого гидроксиламина, 1 мл 0,5%-ного раствора желатины и 1 мл 0,1%-ного раствора титанового желтого. После прибавления каждого реагента раствор перемешивают. Нейтрализуют 20%-ным раствором  $\text{NaOH}$  до перехода окраски от лимонно-желтой в желто-зеленую, затем дают избыток 10 мл того же раствора щелочи и доводят объем до метки водой. Перемешивают и через 10 мин. измеряют оптическую плотность на ФЭК-Н-57 с фильтром № 5 в кювете 30 мм относительно раствора сравнения, содержащего те же реагенты и в тех же количествах, что и испытуемый раствор. Количество  $\text{MgO}$  находят по калибровочному графику, который строят, вводя в ряд мерных колб на 50 мл стандартный раствор  $\text{MgSO}_4$ , содержащий 100 мкг  $\text{MgO}$  в 1 мл. Стандартные растворы должны также содержать сульфатные соли той же концентрации, что и испытуемый образец. Далее добавляют те же реактивы и поступают так же, как и при анализе испытуемого раствора.

Окись кальция определяют методом комплексометрического титрования 0,002 М трилоном Б в присутствии индикатора эриохром-черного в среде аммиачного буферного раствора при pH 10. При определении Ca необходимо помнить, что Mg титруется совместно и необходимо вносить поправку, вычитая из содержания

(в %) кальция количество кальция, эквивалентного содержанию магния, определенного ранее с титановым желтым.

Осадок гидроокисей после отделения  $MgO$ ,  $CaO$  и щелочей опускают в платиновую чашку и заливают плавиковой кислотой, выпаривают до влажных солей, разбавляют водой и добавляют плавиковой кислоты до 5%-ной концентрации. При содержании редких земель и тория не выше 2—3% для полноты выделения их следует добавить  $CaO$  в виде коллектора (3—5 мг). Осадок фторидов  $TR$  и  $Th$  фильтруют через полиэтиленовую воронку, собирая фильтрат в платиновую чашку. Фильтр с осадком фторидов редких земель и тория сжигают, растворяют в  $H_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$  при нагревании на сильной плитке, упаривают до сиропообразного состояния, разбавляют водой, переводят в стакан на 25 мл, где осаждают гидроокиси редких земель и тория аммиаком без  $CO_2$ . Если был введен кальций, гидроокиси следует переосадить. Затем осаждают полунасыщенной щавелевой кислотой оксалаты редких земель и тория; для этого фильтр с осадком гидроокисей  $TR$  и  $Th$  опускают в тот же стакан, где производилось осаждение полуторных оксидов, добавляют 0,1 мл  $HCl$  или  $HNO_3$ , 5 мл дистиллированной воды, нагревают до кипения и прибавляют 5 мл насыщенной щавелевой кислоты. Минеральную кислоту прибавляют для полноты выделения оксалатов тория и редких земель иттриевой подгруппы. Осадок оксалатов оставляют до следующего утра. Отфильтровывают осадок, собирая фильтрат в ту же платиновую чашку, что и фильтрат от фторидов  $PЗЭ$  и тория. Осадок с фильтратом сжигают, прокаливают и взвешивают в платиновой чашке. Сплавляют с  $K_2S_2O_7$ , растворяют в воде, добавляют 8 мл  $HCl$  1 : 1 и переводят в мерную колбу на 50 мл, доводят водой до метки и из различных аликвотных частей раствора определяют торий фотометрически с арсеназо III (Саввин, Багреев, 1961) и сумму редких земель фотометрически с арсеназо I. Из оставшегося раствора можно снова осадить редкие земли и расшифровать их состав методом бумажной хроматографии (Гельман, Варшал, 1963).

Объединенные фильтраты от оксалатов и фторидов редких земель и тория выпаривают, прокаливают при невысокой температуре, обрабатывают  $H_2SO_4 + HF$ , выпаривают почти досуха. Осаждают сумму пятиокисей тантала и ниобия 1%-ным раствором таннина в 10%-ной  $HCl$ , кипятят 30 мин., охлаждают, оставляют на ночь. Наутро отфильтровывают танниновый осадок, промывают 2%-ной  $HCl$ , сжигают и доводят до постоянного веса в кварцевом тигле. Осадок пятиокисей тантала и ниобия сплавляют затем с пиросульфатом калия, растворяют в 10 мл 15%-ной винной кислоты, переводят в мерную колбу на 50 мл, доводят водой до метки. Из отдельных аликвотных частей определяют  $Ta_2O_5$  с родамином 6Ж (Пенсионерова и др., 1966), а также  $TiO_2$  и  $ZrO_2$ , которые частично захватываются танниновым осадком.  $TiO_2$  определяют колориметрически с перекисью водорода. Для определения циркония берут аликвотную часть 25 мл и осаждают сумму  $Ta$ ,  $Nb$ ,  $Ti$ ,  $Zr$

купферомом, сжигают, сплавляют с  $K_2S_2O_7$ , растворяют в 1 н. серной кислоте и определяют  $ZrO_2$  фотометрически с всиленоловым оранжевым (Елинсон, Нежнова, 1964). Ниобий находят по разности, вычитая из весовой суммы содержание Та, Ti, Zr, определенных фотометрически. Если в сумме пятиокисей тантала и ниобия преобладает тантал, ниобий колориметрируют роданидным методом, а тантал находят по разности.

Танниновый фильтрат после отделения пятиокисей тантала и ниобия собирают в кварцевый стакан на 100 мл, разрушают органическую часть смесью серной и азотной кислот. После осветления раствора выпаривают содержимое стакана почти досуха, затем добавляют 1,5 мл конц. серной кислоты и нагревают до появления густых паров. Охлаждают, разбавляют водой, переводят в мерную колбу на 50 мл. Таким образом получают 1 н. по серной кислоте раствор, содержащий Al, Fe, Mn, Ti, Zr, U, которые определяют из различных аликвотных частей соответствующими фотометрическими методами.

Титан определяют с перекисью водорода. Раствор после определения титана выпаривают до паров серной кислоты и используют для колориметрического определения марганца персульфатно-серебряным методом (Анализ минерального сырья, 1956).

Цирконий определяют по методу С. В. Елинсона и Т. И. Нежновой (1964), как и в сумме пятиокисей тантала и ниобия. Железо — фотометрически с сульфосалициловой кислотой или  $\alpha$ - $\alpha'$ -дипиридиллом (Шарло, 1965). Уран определяют фотометрически с арсеназо I. Для маскирования Ti, Zr, Al, Fe применяют трилон Б. Двух- и трехвалентный марганец не мешает определению.

### Методика определения урана

Берут аликвотную часть раствора 10 мл 1 н. по серной кислоте. Если содержание урана велико и приходится брать менее 10 мл, то до 10 мл необходимо добавить 1 н. серной кислоты. Раствор помещают в стакан на 50 мл, добавляют 1—2 мл 0,01 М трилона Б, одну каплю индикатора тимолового синего, нейтрализуют аммиаком до зеленого цвета, затем добавляют несколько капель HCl 1 : 1 до возвращения розовой окраски, приливают 1,5 мл 0,1%-ного водного раствора арсеназо I, 5 мл 40%-ного уротропина и нагревают до кипения для полноты связывания алюминия и циркония трилоном Б. Охлаждают, переводят в мерную колбу на 25 мл, доводят водой до метки, перемешивают и определяют оптическую плотность раствора на фотоколориметре ФЭК-Н-57 со светофильтром № 6 относительно раствора сравнения, содержащего все реактивы. В аналогичных условиях проводят построение калибровочного графика. В стаканы на 50 мл вводят 10, 20, 40.....140 мкг урана в виде раствора соли сульфата уранила и далее поступают так, как рекомендовано выше.

Алюминий определяют экстракцией 8-оксихинолината бензолом с фотометрическим измерением его концентрации. Очистка от примесей достигается по схеме экстракция — реэкстракция (Любомилова, Миллер, 1970). В аликвотную часть раствора 1 н. по серной кислоте добавляют 1 мл 15%-ной винной кислоты и 1—2 капли перекиси водорода для связывания U и Ti в комплекс, нейтрализуют аммиаком до pH 9, переводят в делительную воронку на 50 мл и экстрагируют Al, Fe трехкратно 5 мл 2%-ного раствора 8-оксихинолина в бензоле по 2 мин. Объединенные экстракты сливают в другую делительную воронку, дважды промывают дистиллированной водой (энергичное встряхивание). Реэкстрагируют Al, Fe тремя порциями HCl 1 : 2, собирая их в стакан на 50 мл. Органический слой отбрасывают. В раствор в стакане добавляют 20 мг сухой аскорбиновой кислоты, 1 мл 15%-ной винной кислоты, нейтрализуют аммиаком до pH 5, добавляют 5 мл 0,25%-ного раствора  $\alpha$  —  $\alpha'$ -дипиридила, оставляют стоять 1 час, переносят в делительную воронку и экстрагируют Al трехкратно 5 мл бензола, экстракты сливают в мерную колбу на 25 мл, доводят объем до метки бензолом и измеряют оптическую плотность раствора относительно раствора сравнения (бензола) на ФЭК-Н-57 с фильтром № 2. Из оптической плотности испытуемого раствора вычитают оптическую плотность «холостого» раствора (экстракция — реэкстракция реактивов). Количество алюминия находят по калибровочным графикам, построенным на образцах стандартных растворов сульфата алюминия. Интервал концентраций 10—80 мкг  $Al_2O_3$  измеряется в кювете 20 мм; 20—120 мкг  $Al_2O_3$  — в кювете 10 мм.

Определение воды проводят из отдельной 10—20 мг навески в маленьких пробирочках Пенфильда.

Определение фтора проводят по ослаблению окраски комплекса тория с арсеназо I (Киселева, 1966) из отдельной навески 5—20 мг в зависимости от ожидаемого содержания фтора.

Контрольное определение кремнекислоты может быть выполнено из отдельной 5—20 мг навески фотометрически по синей окраске кремнемолибденового комплекса.

Навеску минерала 5 мг сплавляют с 0,6 г смеси буры с содой 1 : 2 в платиновом тигле, тигель с крышкой помещают в стакан на 100 мл, заливают горячей водой и оставляют до полного выщелачивания. Затем добавляют при постепенном перемешивании 20 мл HCl 1 : 3. Если раствор остается мутным (гидролиз при повышенном содержании тантала), добавляют 10 мл насыщенного раствора оксалата аммония. Вынимают тигель, обмывают водой, переводят в мерную колбу на 100 мл и доводят водой до метки. Берут аликвотную часть раствора в мерную колбу на 100 мл, добавляют 50—60 мл  $H_2O$ , 5 мл 5%-ного молибдата аммония, перемешивают, оставляют стоять 5—10 мин., затем прибавляют 5 мл 10%-ной винной кислоты, через 1—2 мин. добавляют 20 мл раствора для восстановления (3 г метола, 20 г  $Na_2SO_3$  на 1 л воды). Через 20 мин. проводят измерение оптической плотности на ФЭК-Н-57 с фильтром

№ 6 относительно раствора, содержащего все реактивы в кювете 50 мм.

Построение калибровочного графика проводят на образцах стандартных растворов строго в тех же условиях. В качестве материала, содержащего кремнекислоту, берут образцы пород или минералов с известным содержанием кремнекислоты.

По приведенной схеме возможно выполнение полного микроанализа сложных тантало-ниобиевых минералов. Классические весовые методы почти полностью заменены методом спектрофотометрии, пламенной фотометрии и комплексометрического титрования. Чувствительность определения окислов U, Ti, Fe, Al, Ta, Nb, Zr — 0,1%; K, Na, F, Th — 0,05%; Si, H<sub>2</sub>O, Mg, Ca 0,3% из 20 мг навески.

Принципы, изложенные в статье, применимы при выполнении полных микроанализов редкометальных силикатов (эвдиалитов, ортитов, цирконов и т.д.).

#### ЛИТЕРАТУРА

Анализ минерального сырья, Госхимиздат, 1956.

Гельман Е. М., Варшал Г. М., Богданова В. М., Князева Д. Н. Применение метода хроматографии на бумаге для разделения редкоземельных элементов при анализе природных материалов. Редкоземельные элементы. Изд-во АН СССР, 1963.

Елинсон С. В., Нежнова Т. И. Фотометрическое определение циркония в ниобии и других металлах.— Заводская лаборатория, 1964, № 4.

Киселева Е. К. Анализ фторсодержащих соединений. М.— Л., 1966.

Любомилова Г. В., Миллер А. Д. Определение алюминия в тантало-ниобиевых минералах. Новые методические исследования по анализу редкометальных минералов, руд и горных пород. Изд-во «Наука», 1970.

Новороссова Л. Е., Леонова Т. Н. Микроаналитические методы анализа простых тантало-ниобатов. Труды ИМГРЭ, Изд-во АН СССР, 1963, вып. 18.

Пенсионерова В. М., Панкова В. Е., Полупанова Л. И., Фрид Б. И. Количественный микрохимический анализ ниобо-танталовых минералов. Изд-во «Недра», 1966.

Саввин С. Б., Багреев В. В. Методы определения и анализа редких элементов. Изд-во АН СССР, 1961.

Шарло. Методы аналитической химии.— Химия, 1965.

## РОКЕЗИТ ИЗ БОРНИТОВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ УРУП

В. М. Качаловская, В. А. Кукоев, Е. В. Козлова,  
Г. В. Басова

Рокезит ( $\text{CuInS}_2$ ) является чрезвычайно редким минералом. Среди зарубежных месторождений он известен в рудах месторождения Шарье, Франция (Picot, Pierrot, 1963); Акенобе, Япония (Kato, Shinohara, 1968); Маунт-Плезент, Канада (Sutherland, Boorman, 1969). В Советском Союзе минерал был установлен в одном из колчеданных месторождений Центрального Казахстана (Яренская, Слюсарев, 1970).

Нами рокезит был обнаружен в рудах медно-колчеданного месторождения Уруп среди минералов поздней борнитовой ассоциации. Он образует выделения неправильной несколько удлинненной формы в кварце и находится в тесном сростании с борнитом, теннантитом, моусонитом. Размер выделений рокезита колеблется от  $0,05 \times 0,1$  до  $0,15 \times 0,3$  мм.

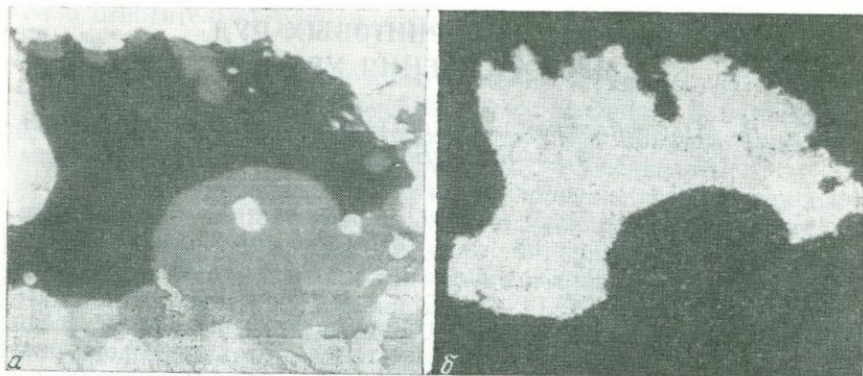
Состав минерала определяется на микрозонде MS-46 фирмы «Камека» (фиг.1). Количественное определение состава производилось при рабочем напряжении 20 кв. Эталонами служили пирит, металлические медь и индий. Расчет содержаний производился по Данкамбу и Шилдсу (Duncumb, Shields, 1966). Коэффициенты поглощения и модифицированный коэффициент Ленарда взяты по данным Хейнриха (Heinrich, 1966). Учитывались поправки на поглощение и атомный номер.

Химический состав рокезита следующий (в вес. %): Cu — 25,82; In — 49,80; S — 24,80 (сумма 100,42). Формула минерала может быть представлена как  $\text{CuIn}_{1,07}\text{S}_{1,9}$ , в упрощенном виде  $\text{CuInS}_2$ .

Рентгенометрическое исследование выполнялось по методу А. Д. Генкина и Н. В. Королева (1961). Съемка производилась в минералографической лаборатории ИГЕМ АН СССР на установке УРС-55 в камере РКД диаметром 57,3 мм на излучении  $\text{FeK}_\alpha$ . Данные рентгенометрического анализа приводятся в таблице. Параметры элементарной ячейки рокезита, рассчитанные по линиям 3,19; 2,76; 1,95; 1,66; 1,269; 1,233; 1,128, составляют:  $a_0 = 5,51 \text{ \AA}$ ;  $c_0 = 11,07 \text{ \AA}$ .

В отраженном свете цвет минерала серый с нежным сиреневым оттенком. Двуотражение и анизотропия слабые.

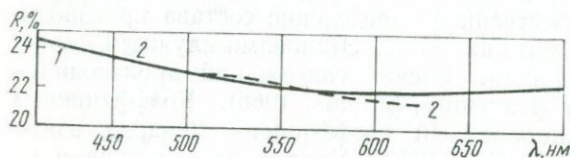
Отражательная способность минерала определялась на опытной модели двухлучевого микроспектрофотометра с автоматической записью, сконструированного в ГОИ. Объектив  $\times 20$  с апертурой 0,4, внутренний эталон — кремний. Значения отражательной спо-



**Фиг. 1.** Рокезит в сростании с моусонитом

*a* — электронное изображение (темное — рокезит, серое идиоморфное выделение — моусонит);  
*b* — рентгеновское изображение в лучах индия

способности ( $R$ , %) рокезита составляют: 24,7; 24,1; 23,6; 23,3; 22,9; 22,6; 22,3; 22,2; 22,0; 22,0; 22,1; 22,2; 22,2; 22,3; 22,5 для длин волн соответственно 420, 440, 460, 480, 500, 520, 540, 560, 580, 600, 620, 640, 660, 680, 700 нм. Увеличение  $R$  минерала к фиолетовому концу спектра отвечает его нежному сиреневому оттенку (фиг. 2).



**Фиг. 2.** Кривые дисперсии отражательной способности рокезита из месторождений

1 — Уруп; 2 — Шарье

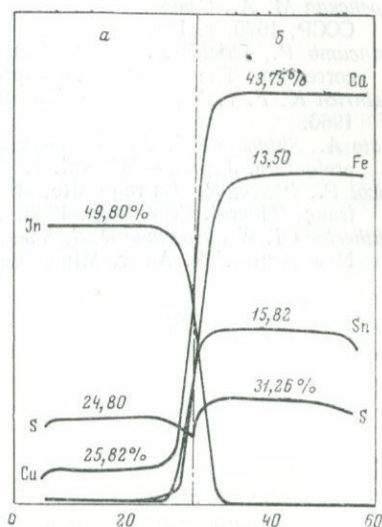
Рельеф рокезита ниже рельефа теннантита и выше рельефа борнита и моусонита. Микротвердость ( $H$ )<sup>1</sup> колеблется от 227,5 до 252 кг/мм<sup>2</sup>, среднее значение по 12 замерам 240,2 кг/мм<sup>2</sup>. Отпечатки квадратные. Данные по  $R$  и  $H$ , полученные нами для рокезита из Урупа, очень близки соответствующим данным, приводимым для рокезита из рудника Шарье, Франция (Picot, Piérot, 1963).

Как отмечалось выше, рокезит находится в тесном сростании с борнитом, теннантитом и моусонитом. Борнит и теннантит развиваются по периферии выделений рокезита и корродируют его. Граница сростания рокезита и моусонита четкая прямолинейная. Распределение элементов при переходе через эту границу, изу-

<sup>1</sup> Микротвердость измерялась на микротвердометре ПМТ-3 при нагрузке 20 г. Микротвердометр тарировался по каменной соли (при  $P = 5$  Г микротвердость NaCl — 21 кг/мм<sup>2</sup>).

ченное с помощью шаговой развертки на микрозонде «Камека» (фиг.3), свидетельствует об отсутствии диффузии индия в моусонит и олова в рокезит, что может указывать на одновременность и быстроту кристаллизации этих минералов.

**Фиг. 3.** Шаговая развертка, полученная на микрозонде MS-46, перпендикулярно границе срастания рокезита (а) и моусонита (б)



Согласно литературным данным, индиевая минерализация тесно связана с оловянной, но разобщена с ней во времени и пространстве (Picot, Pierrot, 1963; Генкин, Муравьева, 1963; Яренская, Слюсарева, 1970). Совместное нахождение и характер срастания рокезита и моусонита в урупской руде позволяет предположить одновременное образование минералов индия и олова.

### Результаты рентгенометрического анализа рокезита

Рокезит из Урупа			Рокезит из Шарье (Picot, Pierrot, 1963)	
<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
—	—	—	Слабая	4,94
112	10	3,19	Очень сильная	3,19
—	—	—	Едва заметная	3,08
200	3	2,76	Средняя	2,76
211	1	2,39	Едва заметная	2,40
—	—	—	Едва заметная	2,04
220	9	1,95	Очень сильная	1,95
312	6	1,66	Сильная	1,66
224	1	1,589	Едва заметная	1,592
400	1	1,381	То же	1,379
332	2	1,269	Очень слабая	1,268
240	1	1,233	Едва заметная	1,233
228	4	1,128	Очень слабая	1,127
512	1	1,060	—	—

## ЛИТЕРАТУРА

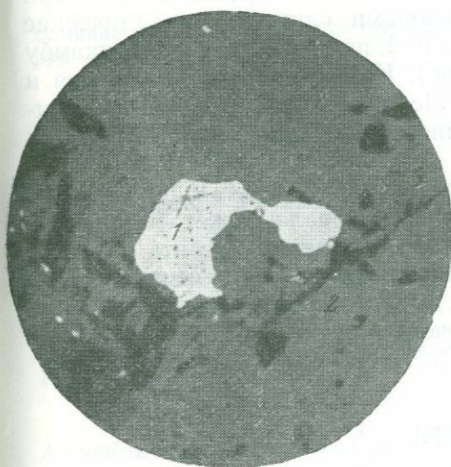
- Генкин А. Д., Королев Н. В. К методике определения небольших зерен минералов в рудах.— Геол. рудн. местор., 1961, № 5.
- Генкин А. Д., Муравьева И. В. Индит и джалиндит — новые минералы индия.— Зап. Всесоюзн. мин. об-ва, 1963, № 4.
- Яренская М. А., Слюсарев А. П. Первая в СССР находка рокезита.— Докл. АН СССР, 1970, т. 191, № 5.
- Duncumb P., Shields P. Effect of critical excitation potential on the absorption correction. The Electron Microprobe, N. Y., 1966.
- Heinrich K. F. I. X-ray absorption uncertainty. The Electron Microprobe, N. Y., 1966.
- Kato A., Shinohara K. The occurrence of roquesite from the Akenobe mine, Hyogo prefecture. Japan.— Mineral. I. (Tokyo), N 5, 1968.
- Picot P., Pierrot R. La roquesite, premier mineral d'indium:  $CuInS_2$ .— Bull. Soc. franç. Mineral. Cristallogr. 1963, v. 86, N 1.
- Sutherland I. K., Boorman R. S. A new occurrence of roquesite at Mount-Pleasant, New Brunswick. Amer. Mineralogist, 1969, v. 54, N 7—8.

# ПЕРВАЯ В СССР НАХОДКА НИСБИТА

*В. М. Качаловская, В. А. Кукоев*

Нисбит —  $\text{NiSb}_2$  — впервые был обнаружен в рудах месторождения Ред-Лейк, где он встречается в ассоциации с пирротиним, халькопиритом, галенитом, брейтгауптитом (Sabgi et al., 1970), другие находки этого минерала неизвестны. Нами нисбит был найден в медно-оловянном месторождении Фестивальное, в массивных сульфидных рудах зоны Ягодной. Руды сложены, в основном, халькопиритом, пирротиним, арсенопиритом; в подчиненном количестве встречаются вольфрамит, касситерит, самородный висмут, в незначительном — сфалерит, галенит, висмутин, станнин, марказит, брейтгауптит, ульманит.

Нисбит образует многочисленные мелкие выделения, приуроченные к агрегатам пирротина (фиг. 1), халькопирита, арсенопирита, в массе которых нисбит встречается в виде мономинеральных выделений либо в тесном сростании с самородным висмутом, брейтгауптитом (фиг. 2), ульманитом. Размер выделений нисбита колеблется от тысячных долей миллиметра до  $0,04 \times 0,07$  мм, преобладающий размер выделений  $0,02 \times 0,03$  мм.



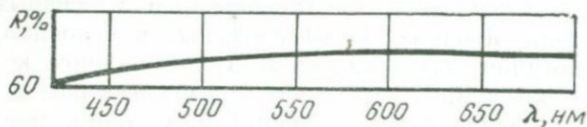
Фиг. 1. Выделение нисбита (1) в пирротине (2). Увел. 270

Фиг. 2. Нисбит (1) в сростании с брейтгауптитом (2) на контакте пирротина (3) и кварца (4). В массе пирротина белое рельефное зерно арсенопирита (5). Увел. 270

В отраженном свете цвет минерала чисто белый, двуотражение очень слабое, анизотропия заметная в блеклых тонах. Во многих зернах минерала обнаруживаются полисинтетические двойники.

Отражательная способность ( $R$ ) нисбита определялась на опытной модели двулучевого микроспектрофотометра с автоматической записью, сконструированного в ГОИ. Объектив  $\times 20$  с апертурой 0,4, внутренний эталон — кремний.

Значения  $R$  нисбита следующие (%): 60,2; 60,7; 61,2; 61,3; 61,7; 61,7; 61,7; 61,8; 62,0; 62,1; 62,1; 62,1; 62,1; 62,1 для длин волн соответственно 420, 440, 460, 480, 500, 520, 540, 560, 580, 600, 620, 640, 660, 680, 700 нм. Кривая дисперсии отражательной способности минерала приводится на фиг. 3.



Фиг. 3. Кривая дисперсии отражательной способности нисбита

Рельеф нисбита отчетливо выше рельефа халькопирита, пирротина, чуть выше рельефа брейтгауптита и ниже рельефа арсенопирита. Значение микротвердости при нагрузке 50 г (среднее по пяти замерам) — 480 кг/мм<sup>2</sup>.

Состав минерала определялся на микронзонде MS-46 фирмы «Камека». Количественное определение состава производилось при рабочем напряжении 20 кв. Эталонами служили металлические сурьма и никель. Расчет содержаний производился по Данкамбу и Шилдсу (Duncumb, Shields, 1966). Коэффициенты поглощения и модифицированный коэффициент Ленарда взяты по данным Хейнриха (Heinrich, 1966). Учитывались поправки на поглощение и атомный номер.

Химический состав нисбита следующий (в вес.%): Ni — 19,40; Sb — 80,58 (сумма 99,98). Формула минерала может быть представлена в виде NiSb<sub>2</sub>. Очень мелкие выделения нисбита и тесное его срастание с другими минералами не позволили произвести рентгеновского изучения. По составу, свойствам и ассоциации нисбит из месторождения Фестивальное очень близок к нисбиту из месторождения Ред-Лейк (Cabri et. al., Harris, Steward, 1970).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Cabri L. I., Harris D. C., Steward I. M. Paracostibit (CoSbS) and nisbite (NiSb<sub>2</sub>), new minerals from the Red Lake area, Ontario, Canada.— Can. Miner., 1970, v. 10, N 2.
- Duncumb P., Shields P. Effect of critical excitation potential on the absorption correction.— The Electron Microprobe, N. Y., 1966.
- Heinrich K. F. I. X-ray absorption uncertainty. The Electron Microprobe, N. Y., 1966.

Зелитманит и синнерит из Эльбрусского полиметаллического месторождения . . . . .	5
<i>М. С. Безсмертная, С. В. Козеренко, Н. Н. Колпакова</i>	
К исследованию лиллианита . . . . .	15
<i>Г. Н. Нечелюстов, В. А. Мыртин, Н. Г. Шумкова</i>	
О кобеллите из месторождения Устарасай . . . . .	26
<i>Л. Н. Соболева, В. А. Мыртин, Н. Г. Шумкова.</i>	
Риккардит ( $Cu_7Te_8$ ) и вулканит ( $CuTe$ ) из Быньговского месторождения . . . . .	39
<i>М. С. Безсмертная, Л. Н. Вальсов</i>	
Некоторые редкие минералы из Быньговского золоторудного месторождения . . . . .	48
<i>Р. О. Берзон</i>	
К оптической характеристике гудмундита ( $FeSbS$ ) и арсенопирита ( $FeAsS$ ) . . . . .	61
<i>Т. Н. Чвилева</i>	
Влияние примесей на оптические и некоторые другие свойства блеклых руд . . . . .	67
<i>Т. Н. Чвилева</i>	
К истории открытия и изучения менегинита . . . . .	77
<i>Т. Н. Чвилева</i>	
Редкие элементы в сульфoантимонитах свинца . . . . .	82
<i>Т. Н. Чвилева</i>	
Ильменит бедных титаномагнетитовых руд и возможности его извлечения . . . . .	93
<i>Л. Ф. Борисенко, Е. Д. Усков, Н. Я. Еремин, В. Н. Архангельская</i>	
О титаномагнетите и ильмените из докембрийских габбро-диабазов Южной Карелии . . . . .	100
<i>Л. Ф. Борисенко, И. В. Степанов</i>	
Артинит и гидромагнетит из Красноуральского месторождения (Средний Урал) . . . . .	111
<i>А. Н. Айзикович, Р. О. Берзон</i>	
Материалы по химическому топоморфизму Хибинских эвдиалитов . . . . .	119
<i>В. Г. Фекличев</i>	

Исследование форм нахождения элементов-примесей в Zr-содержащих пирохлорах и гатчетолитах с помощью микроанализатора . . . . .	133
<i>С. И. Лебедева, В. П. Быкова, Л. С. Дубакина, К. В. Юркина</i>	
Исследование инфракрасных спектров поглощения касситеритов и вольфрамитов из месторождений различных генетических типов . . . . .	146
<i>И. Е. Максимюк, Е. В. Власова</i>	
О новом сульфиде железа и свинца в кобеллите из месторождения Устарасай . . . . .	156
<i>Э. А. Дунин-Барковская, В. В. Лидер</i>	
О находке верлита в Гырныаузском месторождении . . . . .	160
<i>Е. Н. Завьялов, Р. Б. Нурисламов</i>	
О висмуте в бурых железняках . . . . .	166
<i>Л. Н. Андреева, Э. Ф. Минцер</i>	
К вопросу применения метода инфракрасной микроскопии при изучении рудных минералов . . . . .	171
<i>Н. А. Щербакова</i>	
О степени монохроматичности света при измерении отражательной способности минералов . . . . .	177
<i>В. Е. Клейнбок</i>	
О фазовом химическом анализе на соединения ртути . . . . .	181
<i>Ю. С. Самойлова, Н. И. Разенкова</i>	
Об условиях сосаждения ртути с гидроокислами железа . . . . .	188
<i>Н. И. Разенкова, Ю. С. Самойлова</i>	
Сосаждение ртути с окисью марганца . . . . .	199
<i>Н. И. Разенкова, Ю. С. Самойлова</i>	
Микроанализ тантало-ниобиевых минералов сложного состава . . . . .	203
<i>Г. В. Любимилова</i>	
Рокезит из борнитовых руд месторождения Уруп . . . . .	209
<i>В. М. Качаловская, В. А. Кукоев, Е. В. Козлова, Г. В. Басова</i>	
Первая в СССР находка нисбита . . . . .	213
<i>В. М. Качаловская, В. А. Кукоев</i>	

УДК 549.324.67 (477.45)

**Зелигманит и синнерит из полиметаллического Эльбрусского полиметаллического месторождения.** Безсмертная М. С., Козеренко С. В., Колпакова Н. Н. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1973.

Зелигманит и синнерит относятся к числу редких минералов. Синнерит известен в единственном месторождении Ленгенбах (Швейцария). Описаны оптические свойства минералов и минеральные ассоциации. Табл. 4. Библ. 8 назв. Илл. 7.

УДК 549.354.52.

**К исследованию лиллианита.** Нечелюстов Г. Н., Мыррин В. А., Шумкова Н. Г. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука» 1973.

До последнего времени существование лиллианита в качестве самостоятельного минерального вида оспаривалось и детального исследования его не проведено. В статье приводятся химическая, рентгеновская и оптическая характеристики лиллианитов из Букукинского, Караобинского и Бом-Горохонского месторождений, гомогенность которых доказана на рентгеновском микроанализаторе. Изучение лиллианита из трех месторождений показало, что он имеет более широкую распространенность, чем считалось ранее, и приурочен к завершающим стадиям процесса рудоотложения. Табл. 5. Библ. 22 назв. Илл. 6.

УДК 549.354.51 (575.1)

**О кобеллите из месторождения Устарасай.** Соболева Л. Н., Мыррин В. А., Шумкова Н. Г. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1973.

На основе новых фактических данных, полученных за последнее время различными авторами, обсуждаются химические анализы кобеллита. Обосновывается предлагаемая новая интерпретация химического состава минерала. Сообщаются сведения о физических свойствах кобеллита. Табл. 4, Библ. 22 назв. Илл. 3.

УДК 549.332/33 (470.5)

**Риккардит ( $\text{Cu}_2\text{Te}_2$ ) и вулканит ( $\text{CuTe}$ ) из Быньговского месторождения.** Безсмертная М. С., Вяльсов Л. Н. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1973.

В работе приведены результаты изучения микроскопом ХА-3а риккардита, вулканита и умангита. Впервые в литературе сообщаются сведения об оптических константах и микротвердости этих минералов. По спектрам отражения все они относятся к специфической группе минералов, меняющих по спектру оптический знак. Табл. 2. Библ. 4 назв. Илл. 9.

УДК 549 (470.5)

**Некоторые редкие минералы на Быньговском золоторудном месторождении.** Берзюк Р. О. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1973.

Быньговское месторождение относится к редкому на Урале типу золото-теллурических месторождений. Приведена геоохогическая позиция месторождения. В месторождении обнаружено много редких минералов, в том числе теллуридов. Минералогия месторождения и диагностические признаки редких минералов описаны детально. Табл. 3. Библ. 7 назв. Илл. 13.

УДК 549.324.63 + 549.324.62

**К оптической характеристике гудмундита ( $\text{FeSbS}$ ) и арсенипирита ( $\text{FeAsS}$ ).** Чвилева Т. Н. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1973.

Сообщаются результаты исследования спектров отражения гудмундита и арсенипирита в интервале  $\lambda = 440-660 \text{ нм}$ ; показаны индивидуальные особенности спектральных профилей каждого минерала. Оба минерала в пределах видимой области меняют оптический знак: арсенипирит при  $\lambda = 540-580 \text{ нм}$  (в зависимости от сечений), гудмундит при  $\lambda = 680-700 \text{ нм}$ . Табл. 1. Библ. 4 назв. Илл. 4.

УДК 549.3

**Влияние примесей на оптические и некоторые другие свойства блеклых руд.** Чвилева Т. Н. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1973.

Рассматриваются вопросы зависимости свойств от состава и роль различных физических свойств в определении отдельных минеральных разновидностей ряда тетраэдрит — теннантит. На конкретном материале показана степень влияния на

физические свойства соотношения мышьяка и сурьмы, а также различных катионов, замещающих медь. Приведены кривые дисперсии показателей отражения тетраэдрита, теннантита, фрейбергита, шватцита для видимой области спектра ( $\lambda = 440-660 \text{ нм}$ ). Табл. 1. Библ. 18 назв. Илл. 7.

УДК 549.356.2

**К истории открытия и изучения менегинита.** Ч в и л е в а Т. Н. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1973.

Приводятся новые данные, полученные автором для менегинита; вскрыты ошибки, имевшие место в минералогической практике определения буланжерита; показано, что эмбритит и плюмбостиб, описанные только в рудах Восточного Забайкалья и Нагольного Кряжа и рассматриваемые в настоящее время как синонимы буланжерита, в действительности являются менегинитом и представляют первые в мире находки этого минерала. В статье приводятся два полных химических анализа менегинита; высказывается мнение о широком распространении менегинита. Табл. 1. Библ. 26 назв.

УДК 549.36 : 546.81 (550.42)

**Редкие элементы в сульфоантимонитах свинца.** Ч в и л е в а Т. Н. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1973.

Обсуждаются вопросы селективной концентрации редких и рассеянных элементов в минералах группы сульфоантимонитов свинца; сообщаются результаты проведенного автором систематического изучения сульфоантимонитов свинца на редкие элементы; показано, что геокронит является серьезным концентратом таллия; для джемсонита характерны повышенные содержания индия. Табл. 1. Библ. 27 назв.

УДК 549.64.23 (470.5)

**Ильменит бедных титаномагнетитовых руд и возможности его извлечения.** Б о р и с е н к о Л. Ф., У с к о в Е. Д., Е р е м и н Н. Я., А р х а н г е л ь с к а я В. Н. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1973.

Бедные титаномагнетитовые руды качканарского типа, содержание ильменита в которых обычно не превышает нескольких процентов, могут использоваться в качестве сырья для получения ильменитового концентрата. Применение гравитационно-магнитного способа позволяет извлекать из этих руд ильменит, находящийся в виде отдельных зерен. Мелкие пластинчатые вроски ильменита, содержащиеся в титаномагнетите, указанным способом не извлекаются. Внедрение гравитационно-магнитного способа извлечения ильменита даст возможность повысить комплексность использования бедных титаномагнетитовых руд. Табл. 5. Библ. 15 назв. Илл. 2.

УДК 549.731.14 (470.22)

**О титаномагнетите и ильмените из докембрийских габбро-диабазов Южной Карелии.** Б о р и с е н к о Л. Ф., С т е п а н о в И. В. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1973.

Установлено, что по составу элементов-примесей, их концентрациям и по специфике распределения этих элементов-примесей титаномагнетит из габбро-диабазов Южной Карелии сходен с титаномагнетитом из основных пород других магматических формаций. Подобно Кусинскому железорудному месторождению на Урале, рудные габбро-диабазы Южной Карелии сильно метаморфизованы. Наличие в рудных габбро-диабазов ильменита в форме обособленных зерен позволяет ставить вопрос о возможности его попутного извлечения. Табл. 4. Библ. 15 назв. Илл. 4.

УДК 549.746.51 (470.50)

**Артинит и гидромагнетит из Красноуральского месторождения (Средний Урал).** А й з и к о в и ч А. Н., Б е р з о н Р. О. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1973.

Описаны редко встречающиеся в природе минералы артинит и гидромагнетит. Приведены новые химические анализы минералов, рассчитаны формулы, параметры элементарных ячеек, получены новые сведения о физических свойствах минералов. Табл. 4. Библ. 11 назв. Илл. 7.

**Материалы по химическому типоморфизму Хибинских эвдиалитов.** Ф е к л и - ч е в В. Г. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1973.

Изучены особенности распределения в Хибинских эвдиалитах редких элементов. Выявлен типоморфизм в распределении их в эвдиалитах из различных комплексов пород массива. Для комплексов иолит-уртитов, рискорритов поачвумчорского типа характерна максимальная иттриевость TR, минимальное содержание  $TR_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ . Для комплекса хибинитов характерно минимальное содержание Ве. Для комплексов фойтитов, рискорритов юкспорского типа характерно максимальное содержание  $TR_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ , Ве, минимальная иттриевость  $TR_2O_3$ . Табл. 10. Библ. 9 назв. Илл. 2.

УДК 549.5

**Исследование форм нахождения элементов-примесей в Zr-содержащих пирохлорах и гатчеттолитах с помощью микроанализатора.** Л е б е д е в а С. И., Б ы к о в а В. П., Д у б а к и н а Л. С., Ю р к и н а К. В. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1973.

Изложены результаты исследования формы нахождения элементов-примесей главным образом циркония, в цирконийсодержащих пирохлорах и гатчеттолитах из карбонатитов Ковдора, Vuoriaarvi и Арбарастаха с применением микроанализатора IXA-3a. Установлено, что исследованные образцы «Zr-пирохлоров» и «Zr-гатчеттолитов» являются гетерогенными смесями, состоящими из двух фаз: пирохлора или гатчеттолита (основная матрица) с содержанием изоморфного циркония  $ZrO_2 \sim$  от 1 до 3% и собственных минералов циркония (либо бадделейта, либо минерала типа цирконолита?), входящих в виде мельчайших микровключений. Табл. 3. Библ. 10 назв. Илл. 3.

УДК 549.514.71 + 549.761.62

**Исследование инфракрасных спектров поглощения касситеритов и вольфрамитов из месторождений различных генетических типов.** М а к с и м ю к И. Е., В л а с о в а Е. В. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1973.

Исследования показали, что инфракрасные спектры поглощения касситеритов характеризуются несколькими типами кривых. Наиболее разнообразны спектры поглощения касситеритов из редкометальных гранитов и пегматитов. Наиболее стабильны спектры поглощения касситеритов из месторождений силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формации. Общая конфигурация кривых инфракрасных спектров поглощения вольфрамитов практически одинакова для всех образцов, несмотря на то, что состав изменяется от гюбберита до ферберита. Можно отметить только общее нарастание поглощения к фербериту при переходе в низкочастотную область. Табл. 2. Библ. 13 назв. Илл. 5.

УДК 549.354.51 (575.1)

**О новом сульфиде железа и свинца в кобеллите из месторождения Устарасай.** Д у н и н - Б а р к о в с к а я Э. А., Л и д е р В. В. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1973.

В статье описывается микровключение сульфида свинца и железа в кобеллите. Ранее соединение подобного состава известно не было. Библ. 17 назв. Илл. 1.

УДК 549.313.5 (470.6)

**О находке верлита в Тырнаузском месторождении.** З а в ь я л о в Е. Н., Н у р и с л а м о в Р. Б. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1973.

Описан новый для Тырнаузского месторождения теллурид висмута — верлит; сообщаются результаты рентгенографического, оптического и рентгеноспектрального исследования минерала. Табл. 2. Библ. 13 назв. Илл. 4.

УДК 550.422 : 549.521.5

**О висмуте в бурых железняках.** А н д р е е в а Л. Н., М и н ц е р Э. Ф. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1973.

Приводятся результаты фазового анализа на соединения висмута бурых железняков из висмутовых месторождений; показано, что висмут в бурых железняках присутствует главным образом в виде собственных минералов: сульфидов висмута (62—86%) и самородного висмута (1—31%); присутствие окисленных висмутовых минералов в пробах отмечается постоянно (31—22%). Табл. 2. Библ. 14 назв.

УДК 548.75

К вопросу применения метода инфракрасной микроскопии при изучении рудных минералов. Шербакова Н. А., «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1973.

Инфракрасная микроскопия представляет новый весьма перспективный метод исследования рудных минералов. В статье акцентируется внимание на современных ограничениях метода применительно к рудной минералогии и намечены пути преодоления трудностей, возникающих при количественной оценке свойств рудных минералов. Библ. 8 назв.

УДК 549.12

О степени монохроматичности света при измерении отражательной способности минералов. Клейнбок В. Е. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1973.

Отражательная способность является главной оптической константой, измерение по спектру которой используется в настоящее время для целей точной диагностики рудных минералов в микровключениях. В статье рассматривается влияние на результаты измерения отражательной способности степени монохроматичности света, приведены формулы расчета размера выходной щели монохроматора. Табл. 2. Библ. 1 назв. Илл. 1.

УДК 546.49

О фазовом химическом анализе на соединения ртуты. Самойлова Ю. С., Разенкова Н. И. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1973.

Разработана схема фазового химического анализа на соединения ртуты, позволяющая разделить следующие формы ее нахождения: легкорастворимая органическая ртуть и сулема, сульфат ртуты, окислы и оксихлориды ртуты, металлическая ртуть, сульфид ртуты и каломель. Схема опробована на естественных ртутьсодержащих образцах месторождения Пламенное (Чукотка). Полученные данные удовлетворительно увязываются с имеющимися минералогическими и геохимическими сведениями. Табл. 3. Библ. 10 назв. Илл. 1.

УДК 546.49

Об условиях соосаждения ртуты с гидроокислами железа. Разенкова Н. И., Самойлова Ю. С. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1973.

Экспериментальное воспроизведение соосаждения ртуты с одним из основных гипергенных коллекторов свидетельствует об образовании в условиях опытов самостоятельного соединения ртуты. Предлагается образование сульфата или основного сульфата ртуты, а также возможность восстановления ртуты до металлического состояния. Для установления механизма этого соосаждения было изучено влияние целого ряда факторов: времени взаимодействия сорбтива с сорбентом, различных рН сред, различных концентраций ртуты, присутствия дополнительных электролитов, органики и др. Табл. 10. Библ. 6 назв. Илл. 5.

УДК 546.49

Соосаждение ртуты с окисью марганца. Разенкова Н. И., Самойлова Ю. С. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1973.

Практически 100%-ное соосаждение ртуты с окисью марганца (пирролюзит) происходит в широком интервале рН сред (1,5 — 11,0). В процессе соосаждения происходит образование, по-видимому, самостоятельного соединения ртуты или ртуть-марганцевого соединения, возможно  $Hg_2MnO_4$ . Табл. 3. Библ. 7 назв.

УДК 549.221 : 543 + 546.882 : 549

Микроанализ тантало-ниобатов сложного состава. Любомилова Г. В. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1973.

Приведена схема полного микроанализа сложных тантало-ниобатов, который выполняется из четырех-пяти навесок по 10—20 мг. Из первой навески определяют: Si, Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K, Nb, Ta, Zr, Th, TR, U, из второй — воду, из третьей — фтор, из четвертой — контрольное определение Si фотометрическим методом. Разделение элементов в процессе работы сведено к минимуму. При совместном присутствии определяют: во-первых, Na, K, Ca, Mg, во-вторых, TR, Th; в-третьих, Ta, Nb и следы Ti и Zr в них и, наконец, в-четвертых, Al, Fe, Mn, Ti, Zr, U. Весовые методы почти полностью заменены методами спектрофотометрии, пламенной фотометрии и комплексометрического титрования. Библ. 9 назв.

УДК 549.313.5 (470.6)

**Рокезит из борнитовых руд месторождения Уруп.** Качаловская В. М., Кукоев В. А., Козлова Е. В., Басова Г. В. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1973.

Описан новый для месторождения Уруп (вторая находка в СССР) минерал рокезит ( $\text{CuInS}_2$ ). Сообщаются результаты микрорентгеноспектрального, рентгенометрического и оптического исследований минерала. Табл. 1. Библ. 8 назв. Илл. 3.

УДК 549.313.5 (470.6)

**Первая в СССР находка нисбита.** Качаловская В. М., Кукоев В. А. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1973.

Описан новый для СССР (вторая находка в мире) минерал нисбит ( $\text{NiSb}_2$ ); сообщаются результаты оптического и микрорентгеноспектрального исследований минерала. Библ. 3 назв. Илл. 3.

**ИССЛЕДОВАНИЯ  
В ОБЛАСТИ РУДНОЙ МИНЕРАЛОГИИ**

Утверждено к печати  
Институтом минералогии, геохимии и кристаллохимии  
редких элементов

Редактор издательства Т. Б. Гришина  
Художественный редактор С. А. Литвак  
Художник В. А. Григорьевская  
Технический редактор Н. Н. Плохова

Сдано в набор 22/XII 1972. Подписано к печати 19/IV 1973 г.  
Усл. печ. л. 14. Уч-изд. л. 15,4. Формат 60x90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага № 1. Тираж 1150 экз. Т-04839. Тип. зак. 1564.

Цена 1 р. 54 к.

Издательство «Наука»  
103717 ГСП, Москва К-62, Подсосенский пер., 21  
2-я типография издательства «Наука»  
121099, Москва Г-99, Шубинский пер., 10

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Готовятся к печати книги:

Бойко Т. Ф.

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ  
В ГАЛОГЕННЫХ ФОРМАЦИЯХ

1 р. 40 к.

В книге рассматриваются закономерности распределения и условия накопления в галогенных отложениях редких элементов (Li, Rb, Cs, Be, Sr, Sc, Ga, In, Tl, Ge, Zr, Se, Te, редкие земли и др.). Большое внимание уделено также вопросам геохимии редких элементов в соленосных осадках, активности водной миграции редких элементов в зоне гипергенеза и их распределению в главных источниках питания солеродных бассейнов: в континентальных поверхностных и морских водах. Книга рассчитана на широкий круг геологов, гидрохимиков и химиков.

Сает Ю. Е.,

Игумнов Н. Я., Несвижская Н. И.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОИСКИ ЭНДОГЕННЫХ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ БОРА  
ПО ВТОРИЧНЫМ ОРЕОЛАМ РАССЕЯНИЯ.

15 л. 1 р. 75 к.

В работе изложены результаты комплексных (геолого-геохимических, почвенно-геохимических, биогеохимических и гидрохимических) работ, проводившихся в 1963—1967 гг. на территории СССР в целом ряде районов, перспективных на эндогенные месторождения бора и различных в ландшафтно-геохимическом отношении. Работа рассчитана на геологов, геохимиков и географов.

Для получения книг почтой заказы просим направлять по адресу:  
117463 **МОСКВА**, В-463, Мичуринский проспект, 12, магазин «Кни-  
га — почтой Центральной конторы «Академкнига»;  
197110 **ЛЕНИНГРАД**, П-110, Петрозаводская ул., 7, магазин «Кни-  
га — почтой Центральной конторы «Академкнига»;  
ближайшие магазины «Академкнига».

Адреса магазинов «Академкнига»:

480391 **Алма-Ата**, ул. Фурманова, 91/97; 370005 **Баку**, ул. Джапа-  
ридзе, 13; 320005 **Днепропетровск**, проспект Гагарина, 24; 734001  
**Душанбе**, проспект Ленина, 95; 664033 **Иркутск**, 33; ул. Лермонто-  
ва, 303; 252030 **Киев**, ул. Ленина, 42; 277012 **Кишинев**, ул. Пушки-  
на, 31; 443002 **Куйбешев**, проспект Ленина, 2; 192104 **Ленинград**,  
Д-120, Литейный проспект, 57; 19164 **Ленинград**, Менделеевская  
линия, 1; 199004 **Ленинград**, 9 линия, 16; 103009 **Москва**, ул. Горь-  
кого, 8; 117312 **Москва**, ул. Вавилова, 55/7; 630090 **Новосибирск**,  
Академгородок, Морской проспект, 22; 630076 **Новосибирск**, 91,  
Красный проспект, 51; 620151 **Свердловск**, ул. Мамна-Сибиряка.  
137; 700029 **Ташкент**, Л-29, ул. Ленина, 73; 700100 **Ташкент**,  
ул. Шота Руставели, 43; 634050 **Томск**, наб. реки Ушайки, 18;  
450075 **Уфа**, Коммунистическая ул., 49; 450075 **Уфа**, проспект  
Октября, 129; 720001 **Фрунзе**, бульвар Дзержинского, 42; 310003  
**Харьков**, Уфимский пер., 4/6.

# ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
5	2 сн.	КІ	КJ
20	Табл. 3, 1 гр., 5 сн.	F	S
45	Табл. 2, 3 гр.		Te
60	1 св.	предпочтитель- но	предположи- тельно
60	5 св.	Бартьерит	Бертьерит
61	19 сн.	. В	, в
65	17 сн.	видимого	видимого спект- ра
88	12 сн.	были	более
150	фиг. 1, 2а, б (шкалы)	$10^{-2}$	100
152	фиг. 3, 5 (шкалы)	$10^{-2}$	100
194	7 св.	фильтре	фильtrate
201	18 св.	0,001—0,002	0,100—0,200

Исследования в области рудной минералогии

1р.54к.